

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**STUDIO DI FILLER CARBONIOSI MICRO E
NANOSTRUTTURATI PER ESPANSI POLIURETANICI CON
MIGLIORATE PRESTAZIONI**

Relatore: Prof.ssa Alessandra Lorenzetti

Correlatore: Prof. Michele Modesti

Laureando: ANDREA BRUSCHETTA

ANNO ACCADEMICO 2013 –2014

Riassunto

Il presente lavoro di tesi riguarda lo studio di sintesi e caratterizzazione di *filler* carboniosi per espansi poliuretanicici rigidi. Poiché è noto che, tra tali filler, la grafite espandibile presenta un'elevata efficacia come ritardante di fiamma ma contemporaneamente porta ad un deterioramento delle proprietà fisico-meccaniche, è stato analizzato l'impiego di grafene come carica nanostrutturata in carbonio per limitare gli aspetti negativi che la grafite espandibile introduce alla struttura polimerica.

Per verificare l'impatto dei *filler* citati, sull'espanso si sono testate sia la stabilità termica, attraverso l'analisi TGA, sia la reazione al fuoco, attraverso il test del LOI. Dato che tali cariche influiscono anche sulle proprietà fisico-meccaniche dell'espanso, si sono valutate anche la conducibilità termica e l'invecchiamento attraverso il conduttimetro, la morfologia cellulare attraverso la microscopia ESEM e le proprietà meccaniche con il dinamometro.

I risultati ottenuti hanno dimostrato un miglioramento di gran parte delle proprietà dell'espanso grazie all'introduzione del grafene, ossia si è osservato che l'introduzione di grafene è in grado di compensare gli aspetti negativi derivanti dall'utilizzo di grafite espandibile senza, tra l'altro, ridurne l'efficacia di ritardo alla fiamma. Per questo motivo, considerato che il costo del grafene è ancora elevato a causa del gran numero di step richiesti per la sua sintesi, si è studiato un processo che impiega tecniche innovative per l'esfoliazione di materiale nanostrutturato come le microonde e la sonicazione, con l'utilizzo di un solo solvente organico (DMF). Allo scopo di sviluppare e ottimizzare tale processo è stato effettuato uno studio di caratterizzazione più approfondito sul grafene così prodotto attraverso le metodologie di spettroscopia Raman, microscopia AFM e TEM.

Con il processo innovativo sviluppato si è riusciti ad esfoliare il materiale grafite fino a 1000 volte rispetto lo spessore iniziale; i limiti riscontrati sono stati la resa bassa e un'essiccazione non ottimale.

Indice

INTRODUZIONE	10
CAPITOLO 1 – I poliuretani	3
1.1 GENERALITÀ E REAZIONI CHIMICHE	3
1.2 MATERIE PRIME PER LA PREPARAZIONE DEGLI ESPANSI	7
1.2.1 Polioli	7
1.2.2 Isocianati	8
1.2.3 Catalizzatori	9
1.2.4 Agenti espandenti	9
1.2.5 Tensioattivi	10
1.2.6 Ritardanti di fiamma	10
1.2.7 Cariche micro e nanostrutturate	11
CAPITOLO 2 – Comportamento al fuoco	13
2.1 GENERALITÀ	13
2.1.1 Combustione	14
2.1.2 Incendio	15
2.2 COMPORTAMENTO AL FUOCO DEI PUR	16
2.2.1 Processi di combustione dei polimeri	17
2.2.2 Meccanismi di inibizione di fiamma	19
2.3.1 Ritardanti a base fosforo	20
2.3.2 Ritardanti a base alogeni	22
2.3.3 Ritardanti inorganici	23
2.3.4 Grafite Espandibile	24
2.3.5 Effetti sinergici	26
CAPITOLO 3 – Il grafene	15
3.1 LE PROPRIETÀ DEL GRAFENE	30
3.1.1 Proprietà elettroniche	30
3.1.2 Proprietà meccaniche	31
3.1.3 Proprietà ottiche	32

3.1.4 Proprietà termiche	34
3.1.5 Proprietà chimiche.....	34
3.2 METODI DI PRODUZIONE DEL GRAFENE	35
3.2.1 Esfoliazione meccanica fisica.....	36
3.2.2 Crescita supportata da substrati	36
3.2.3 Sintesi chimica	37
3.2.4 Esfoliazione da solvente	38
3.2.5 Confronto tra i metodi di produzione	41
3.3 IL GRAFENE NEI POLIMERI	42
3.3.1 Proprietà dei nanocompositi	43
3.3.2 Preparazione dei nanocompositi	46
3.3.3 Il grafene nei poliuretani	47
CAPITOLO 4 – Tecniche innovative di esfoliazione	49
4.1 MICROONDE.....	49
4.1.1 Meccanismi e proprietà dielettriche.....	51
4.2 ULTRASUONI	53
4.2.1 Bagno a ultrasuoni.....	54
4.2.2 Sonicatore ad alta potenza (high intensity ultrasonic processors)	55
CAPITOLO 5 – Tecniche di caratterizzazione dei filler e degli espansi poliuretanic	57
5.1 CARATTERIZZAZIONE DEI FILLER CARBONIOSI	57
5.1.1 Spettroscopia Raman	57
5.1.2 Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR)	60
5.1.3 Microscopio a forza atomica (AFM)	62
5.1.4 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM).....	65
5.2 CARATTERIZZAZIONE DEGLI ESPANSI POLIURETANICI.	66
5.2.1 Reazione al fuoco degli espansi poliuretanic.....	66
5.2.1.2 Indice di ossigeno	72
5.2.2 Caratterizzazione meccanica, fisica e termica	73
5.2.2.3 Conducibilità termica	74
5.2.3 Caratterizzazione termica: analisi termogravimetrica (TGA)	77

5.2.4 Caratterizzazione morfologica. Microscopio elettronico a scansione.	78
PARTE SPERIMENTALE	83
CAPITOLO 6 – Realizzazione della schiuma poliuretanica rigida (PUR)	85
6.1 MATERIE PRIME.....	85
6.1.1 Polioli.....	85
6.1.2 Isocianato.....	85
6.1.3 Catalizzatori.....	85
6.1.4 Agenti espandenti.....	85
6.1.5 Tensioattivo.....	85
6.1.6 Ritardanti di fiamma.....	86
6.1.6 Cariche nano e microstrutturate.....	86
6.1.6.1 Caratteristiche delle bottom ash.....	87
6.1.6.1 Caratteristiche del grafene.....	89
6.3 PREPARAZIONE DEI POLIURETANI.....	90
6.4 FORMULAZIONE DEI POLIURETANI.....	94
CAPITOLO 7 – Caratterizzazione del grafene prodotto mediante microonde	99
7.1 GRAFITE PX98HE.....	100
7.2 GRAFENE AVANZARE.....	101
7.2.1 Graphene Avanzare analizzato con spettroscopia Raman.....	101
7.2.2 Graphene Avanzare analizzato al TEM.....	102
7.2.3 Graphene Avanzare analizzato all’AFM.....	103
7.2.4 Graphene Avanzare analizzato all’ FT-IR.....	103
7.3 GRAFENE PRODOTTO MEDIANTE MICROONDE.....	104
7.3.1 Effetto della potenza e del tempo del trattamento microonde.....	106
7.3.2 Effetto del solvente.....	107
7.3.3 Effetto dell’ambiente gassoso durante l’espansione.....	109
7.3.4 Effetto della sonicazione nell’esfoliazione.....	113
7.3.5 Ottimizzazione finale del processo produttivo.....	116

CAPITOLO 8 – Reazione al fuoco e stabilità termica degli espansi	99
8.1 INDICE DI OSSIGENO (LOI)	99
8.2 CARATTERIZZAZIONE TERMICA. ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA)	123
8.2.1 Campione di riferimento.....	123
8.2.2 Campioni caricati con 10% di grafite espandibile	124
8.2.3 Campioni caricati con 20% di grafite espandibile	126
8.2.4 Campioni caricati con grafene	127
8.2.5 Campioni caricati con Bottom Ash.....	129
CAPITOLO 9 – Risultati della caratterizzazione meccanica e fisica	121
9.1 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA. PROVE A COMPRESSIONE.....	121
9.1.1 Prove a compressione per espansi caricati con grafite espandibile	121
9.1.2 Prove a compressione per espansi caricati con grafene	136
9.1.3 Prove a compressione per espansi caricati con Bottom ash	137
9.2 CARATTERIZZAZIONE FISICA. CONDUCIBILITÀ TERMICA	139
9.2.1 Conducibilità termica iniziale.....	139
9.2.1.2 Conducibilità termica degli espansi caricati con grafite espandibile	140
9.2.1.3 Conducibilità termica degli espansi caricati con Graphene Avanzare	141
9.2.1.4 Conducibilità termica degli espansi caricati con <i>bottom ash</i>	142
9.2.2 Invecchiamento termico	143
9.3 MORFOLOGIA DEGLI ESPANSI. ANALISI ALL’ ESEM.	147
CONCLUSIONI	151
APPENDICE A	155
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	159
RINGRAZIAMENTI	169

Introduzione

Il rinforzo dei materiali polimerici mediante l'uso di cariche è una pratica ampiamente consolidata nell'industria della lavorazione dei materiali plastici; tuttavia oggi vi è un crescente interesse nello studiare la possibilità di sostituire i tradizionali compositi, ottenibili da cariche aventi dimensioni micrometriche, con i nanocompositi.

A differenza dei microcompositi, in cui si osservano due fasi separate con bassa interazione tra la carica e le catene del polimero, un nanocomposito è un materiale multifase costituito da almeno due componenti, uno dei quali è disperso nell'altro a livello nanometrico (10^{-9} m). In virtù di questa dispersione, i nanocompositi possiedono proprietà uniche non condivise dai convenzionali compositi o microcompositi (polimeri caricati), offrendo nuove opportunità tecnologiche ed economiche.

Gli additivi o *filler* di polimeri possono avere una, due o tre dimensioni dell'ordine del nanometro e perciò possiedono rispettivamente forma lamellare, tubulare o sferica.

La dispersione di una bassa percentuale di particelle (circa 5% in peso), della dimensione del nanometro, in polimeri organici produce nuovi materiali compositi con proprietà meccaniche, di barriera a gas e liquidi, ritardo alla fiamma, stabilità chimica, estremamente migliori rispetto al polimero tal quale.

I *nanofiller* più diffusi sono le nanoargille (principalmente la montmorillonite, un silicato di alluminio) e i *filler* in carbonio di origine grafite (grafene e nanotubi).

L'attività sperimentale oggetto della seguente tesi è relativa allo studio di quest'ultimi e nello specifico sulla sintesi di nanocompositi poliuretanic rigidi.

I poliuretani espansi rigidi (PUR) sono materiali che trovano applicazione in moltissimi settori: isolanti termici per edilizia, imballaggio, trasporti refrigerati, applicazioni per l'industria automobilistica, imbottiture per arredamento, giocattoli, abbigliamento, applicazioni mediche (valvole cardiache, protesi, guanti chirurgici, protesi, ecc.). Il settore delle costruzioni e della refrigerazione, che rappresenta il maggior settore d'impiego del poliuretano espanso rigido per isolamento termico, occupa il secondo posto nel mercato complessivo dei poliuretani con una quota di poco inferiore a quella del settore dell'arredamento.

Essendo materiali organici a bassa densità, i poliuretani possono prendere fuoco e bruciare se esposti a una sufficiente fonte di calore; per questo motivo, da diversi anni, gli espansi sono preparati aggiungendo al formulato di partenza ritardanti di fiamma che riescano a posticipare la fase di ignizione e a proteggere il polimero durante la combustione affinché si degradi più lentamente possibile.

Nello specifico uno dei ritardanti di fiamma più efficienti in fase d'ignizione è la grafite espandibile, un filler carbonioso lamellare con dimensioni laterali inferiori al millimetro, che aumenta notevolmente l'intumescenza del materiale di partenza.

Avendo dimensioni superiori al diametro cellulare dell'espanso, la grafite espandibile tende ad aumentare la conducibilità termica iniziale dell'espanso e accelerare l'invecchiamento termico andando a peggiorare la caratteristica principale del poliuretano rigido, ovvero il suo potere isolante.

Poiché in letteratura non sono presenti studi sull'influenza del grafene nel poliuretano termoidurente ma solo in quello termoplastico, in questo lavoro di tesi è stato studiato il comportamento del grafene all'interno degli espansi poliuretanici, soffermandosi soprattutto nella valutazione di eventuali miglioramenti di questo *filler* carbonioso sulla conducibilità termica e sulle proprietà meccaniche, aspetti che la grafite espandibile peggiora rispetto ad un campione di riferimento senza alcun tipo di carica.

L'alto costo attuale del grafene, tuttavia, non permette un suo utilizzo in grandi quantità, in particolare per prodotti di largo consumo come il poliuretano espanso rigido.

Per questa ragione, nella seconda parte della tesi è stato svolto uno studio per sintetizzare grafene attraverso un processo di esfoliazione a partire da grafite espandibile.

Quest'ultimo lavoro è stato svolto con l'obiettivo di definire un processo che sia da un lato economicamente conveniente e dall'altro lato eco-sostenibile. A differenza della metodologia tradizionale che prevede un largo impiego di acidi e solventi (tra i quali acido solforico, permanganato di potassio e idrazina), nella procedura di esfoliazione utilizzata si è impiegato un solo solvente organico (DMF) e trattamenti di microonde e sonicazione con cui apportare l'energia sufficiente per separare gli strati di grafite.

Il grafene ottenuto, quindi, è stato impiegato in un espanso poliuretanico e confrontato con i campioni in cui era presente il grafene commerciale.

In definitiva, la seguente tesi è composta da dieci capitoli; il Capitolo 1 riguarda la chimica di base dei poliuretani, riportando le reazioni chimiche caratteristiche e le materie prime necessarie alla loro realizzazione.

Nel Capitolo 2 si introducono i concetti fondamentali relativi alla combustione dei polimeri ed ai principali sistemi impiegati per l'inibizione, ovvero il ricorso a ritardanti di fiamma.

Il Capitolo 3 riporta un quadro generale sul grafene: si descrivono le proprietà del materiale tale e quale, le caratteristiche dei nanocompositi associati ad esso e i processi di sintesi più importanti per la produzione del grafene. In particolare, si è descritto con maggior dettaglio il processo di esfoliazione in solvente che è stato quello sfruttato anche durante il lavoro di tesi.

Nel Capitolo 4 si descrivono le tecniche di esfoliazione del grafene, ovvero l'utilizzo delle microonde e quello della sonicazione, utilizzato sia con un bagno ultrasuoni a bassa frequenza sia con un sonicatore ad alta frequenza.

Nel capitolo 5, dopo un panoramica sulla legislativa nazionale ed europea vigente sulla reazione al fuoco dei poliuretani, sono state descritte le analisi impiegate per la descrizione del grafene e quelle per la caratterizzazione degli espansi poliuretanic. Le prime si focalizzano maggiormente sulle caratteristiche chimico-fisiche del materiale, le seconde sulle proprietà meccaniche, fisiche e termiche dei campioni polimerici.

Con il Capitolo 6 inizia la parte sperimentale della tesi. In particolare, nel presente capitolo si documenta la preparazione degli espansi poliuretanic rigidi in merito alle materie prime impiegate, alle procedure di dispersione delle nanocariche ed infine alla realizzazione delle schiume.

Nel Capitolo 7 si presenta la procedura di sintesi del grafene che combina trattamenti già utilizzati in letteratura (sonicazione e uso di solventi) con altri trattamenti innovativi (microonde in atmosfera di azoto). Vengono, quindi, illustrati i risultati della caratterizzazione dei *filler* carboniosi: in primis quelli di grafite espandibile e grafene commerciale e in un secondo tempo i risultati dei campioni derivanti dai trattamenti con cui si è prodotto il grafene.

Nel Capitolo 8 si descrivono i risultati degli espansi poliuretanic nei test di reazione al fuoco tramite la misura dell'Indice di Ossigeno e di stabilità termica tramite le analisi di termogravimetria.

Nel Capitolo 9 si presentano le misure di resistenza a compressione, conducibilità e invecchiamento termico degli espansi realizzati con tutti i *filler* carboniosi impiegati.

Capitolo 1

I poliuretani

I poliuretani (PU) rappresentano un'ampia classe di polimeri ottenibili per reazione fra diisocianati o poliisocianati con dioli o polioli attraverso un meccanismo di addizione.

A seconda delle proporzioni di reagenti, della struttura dei polioli o degli isocianati, dei catalizzatori, delle condizioni di reazione e così via si possono ottenere schiume (rigide o flessibili), gomme, elastomeri, rivestimenti o adesivi. Più in generale i PU sono disponibili sul mercato sia come polimeri termoplastici che come polimeri termoindurenti.

Oggetto del presente lavoro di tesi sono i poliuretani rigidi espansi (PUR) ovvero poliuretani espansi a celle chiuse. Con la dicitura *rigidi* si intende che per questi espansi si ha una deformazione del 10% a compressione solo per sollecitazioni superiori a 80 [kPa]; sono generalmente usati per isolamento termico, fonoisolanti, imballaggio e applicazioni strutturali. Di essi si desidera riportare la chimica di base all'interno di questo Capitolo 1 ^(1,2-4).

1.1 Generalità e reazioni chimiche ⁽²⁻⁴⁾

Il legame caratteristico che contraddistingue i poliuretani è il seguente:

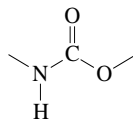
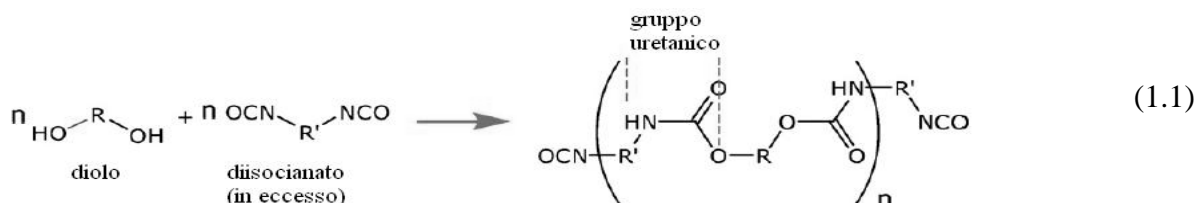


Figura 1.1. Legame uretano.

Il legame uretano (chiamato anche carbammato), si ottiene dalla reazione dalla reazione di un isocianato (gruppo funzionale caratteristico: $-N=C=O$) e un poliolo (gruppo caratteristico: $-OH$) secondo l'equazione (1.1):



Nella reazione volta a produrre i poliuretani, un fattore chiave è la funzionalità (f) dei reagenti, definita come il numero dei gruppi funzionali che contiene ciascuna molecola.

Con valori di funzionalità uguali a 2, infatti, si ottengono molecole lineari; quando invece uno dei due reagenti ha un valore di $f > 2$ si ottengono prodotti reticolati o ramificati.

Nei poliuretani sono usati essenzialmente due metodi:

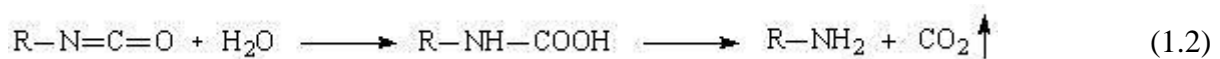
1. Reazione di diisocianati con polioli che possiedono più di 2 gruppi ossidrilici. Il grado di reticolazione dipende dalla struttura e dalla funzionalità del secondo reagente.
2. Reazione di molecole lineari di oligourethane, che possiedono gruppi ossidrilici e uretanici.

Il primo metodo è quello che viene maggiormente usato per la produzione di espansi rigidi.

Per quanto riguarda le reazioni coinvolte, la (1.1), la reazione principale, è di tipo esotermica, avviene comunemente a temperatura ambiente e la sua velocità dipende da diversi fattori tra cui il tipo di reagenti e dai catalizzatori.

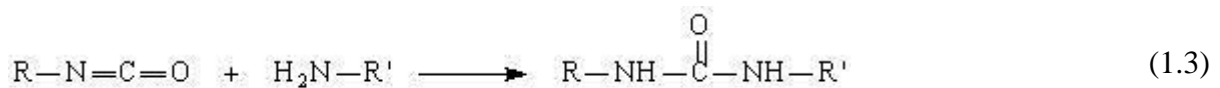
Numerose sono le reazioni secondarie che possono modificare il decorso di quella principale e sono accumulate dalla tendenza da parte dell'isocianato a reagire con altri gruppi funzionali, generalmente idrogeni attivi (ossia quelli legati ad atomi fortemente elettronegativi come ossigeno o azoto).

Per questo aspetto si può fare l'esempio della reazione con l'acqua (1.2):



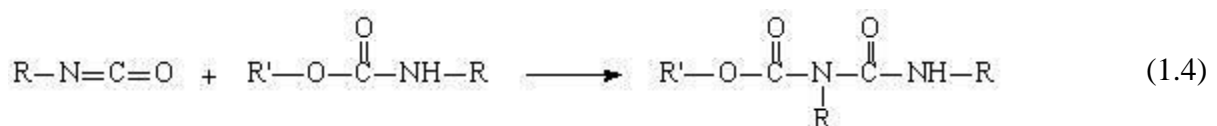
Per la reazione suddetta, l'acqua viene definita un espandente chimico dato che porta alla formazione di anidride carbonica che, in fase gas, porta all'espansione della schiuma poliuretana.

Analogamente l'isocianato può reagire con un'ammina e produrre urea disostituita nella reazione (1.3):

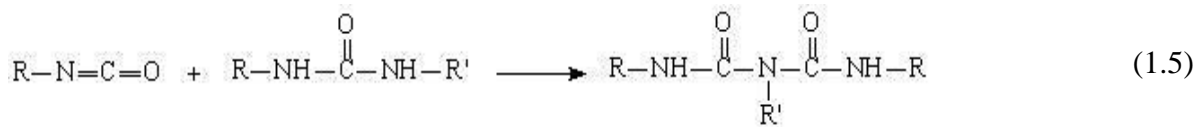


Di seguito vengono riportate altre reazioni secondarie del gruppo isocianato:

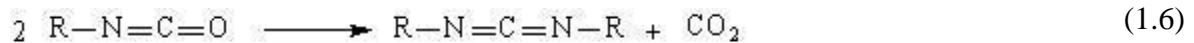
- con l'uretano a dare l'allofanato:



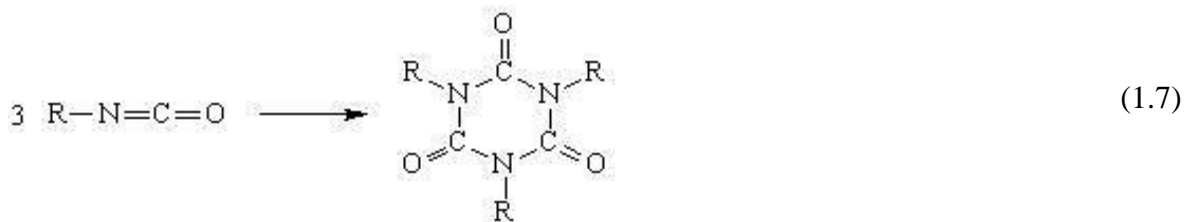
- con l'urea disostituita a dare biureto



- di dimerizzazione, a dare carbodimide



- di ciclotrimerizzazione, a dare isocianurato



La resistenza alla termo-degradazione non è la stessa per i vari legami: essa risulta inferiore per alfofanato e biureto, che si decompongono rispettivamente a 106°C e 135°C, mentre è superiore per il legame uretano (200°C), ma soprattutto per l'isocianurato⁽³⁾. Quest'ultimo si decompone a temperature superiori ai 270°C e di conseguenza la reazione che porta ad esso può essere sfruttata quando interessano schiume con migliori proprietà di stabilità termica.

1.2 Materie prime per la preparazione degli espansi

In questo paragrafo verranno elencate e brevemente descritte le materie prime impiegate nella preparazione degli espansi rigidi poliuretani e la funzione specifica svolta.

1.2.1 Polioli

I polioli sono componenti fondamentali perché concorrono in gran parte a determinare le caratteristiche finali del prodotto. Quello che accomuna tutti i polioli è il fatto di avere gruppi ossidrilici reattivi; essi si differenziano però tra loro per peso molecolare, funzionalità e struttura. Per misurare la concentrazione dei gruppi ossidrilici reattivi in un poliolo per unità di peso, viene definito il numero di ossidrilile (nOH) attraverso la relazione (1.8)⁽⁴⁾:

$$nOH = \frac{56100 \times \text{Funzionalità}}{\text{Peso molecolare}} \quad (1.8)$$

Le principali categorie di polioli utilizzate sono i *polieteri* e i *poliesteri*.

I primi sono ottenuti per reazione di poliaddizione di epossidi (generalmente di etilene o propilene) ad iniziatori polifunzionali, quali ad esempio glicoli o ammine. Essi hanno il pregio di possedere una bassa viscosità, ma lo svantaggio di essere scarsamente resistenti alla luce e all'ossidazione.

I polioli poliesteri invece si ottengono per policondensazione tra glicoli e acidi bicarbossilici. Un tempo, la maggiore viscosità e il maggior costo di questi polioli rispetto ai precedenti giustificavano il loro minore utilizzo; oggi, tuttavia, essi sono diventati competitivi con i polieteri, dato che possono essere ottenuti a partire da diacidi di recupero (esempio il PET).

Un'altra classificazione possibile per i polioli prevede la distinzione tra alifatici ed aromatici: questi ultimi sono più economici, termicamente stabili e resistenti al fuoco, caratteristiche quindi che li rendono molto interessanti. Lo svantaggio è la ridotta emulsionabilità con i fluidi espandenti.

1.2.2 Isocianati

L'isocianato polifunzionale più utilizzato per la produzione di espansi PIR-PUR è il metano-difenil-diisocianato (MDI). La struttura dell'MDI oligomerico si riporta nell'equazione (1.9):



L'indice n è compreso fra 1 e 3. L'MDI oligomerico ($n > 0$) è preferito a quello monomerico ($n = 0$), per diverse ragioni:

- a temperatura ambiente è liquido anziché solido, e quindi più facilmente processabile;
- è più economico;
- ha una funzionalità maggiore e quindi è più adatto alla produzione di resine termoindurenti.

In maniera analoga a quanto visto precedentemente per i polioli è possibile calcolare la concentrazione dei gruppi $-\text{NCO}$ reattivi nell'isocianato, rapportati al peso secondo l'equazione (1.10) ⁽⁴⁾.

$$\% - \text{NCO} = \frac{42 \times \text{funzionalità}}{\text{peso molecolare}} \times 100 \quad (1.10)$$

Conoscendo tale indice, i numeri di ossidrilici dei polioli presenti e la quantità d'acqua utilizzata, è possibile calcolare la quantità stechiometrica (in grammi) di isocianato necessaria per la reazione di polimerizzazione (1.11).

$$g(\text{NCO}) = \left(\frac{g_{\text{pol}_1}}{100} \times n_{\text{OH}_1} + \frac{g_{\text{pol}_2}}{100} \times n_{\text{OH}_2} + \dots + \frac{g_{\text{H}_2\text{O}}}{100} \times 6220 \right) \times \frac{7,5}{\% - \text{NCO}} \quad (1.11)$$

In realtà la quantità di isocianato usata differisce da quella stechiometrica; in generale si preferisce impiegarne un eccesso al fine di assicurare la completa reazione dei polioli e in alcuni casi anche per ottenere la formazione di isocianurato. Della differenza tra la quantità stechiometrica e quella reale tiene conto l'indice di isocianato (I), espresso dalla relazione seguente (1.12):

$$I = \frac{\text{quantità reale di isocianato}}{\text{quantità stechiometrica di isocianato}} \times 100 \quad (1.12)$$

1.2.3 Catalizzatori

I catalizzatori utilizzati nella produzione degli espansi sono di due tipi:

- catalizzatori attivi per la reazione tra isocianato e poliolo e tra isocianato e acqua, con formazione rispettivamente di uretano e urea (si usa ad esempio un'ammina terziaria, la dimetilcicloesilammina);
- catalizzatori di trimerizzazione, necessari per ottenere la struttura isocianurica nei PIR: i più utilizzati sono sali di potassio, quali acetato ed ottoato.

1.2.4 Agenti espandenti

Gli agenti espandenti sono i responsabili della particolare struttura cellulare dei polimeri espansi. Durante la polimerizzazione essi danno luogo a bolle di gas che rigonfiano la miscela, formando appunto delle celle. A seconda del meccanismo di formazione delle bolle di gas, gli espandenti si suddividono in due categorie distinte:

- *espandenti fisici*: sono sostanze volatili, liquidi bassobollenti o gas liquefacibili a bassa temperatura e/o pressione che evaporano a causa del calore liberato durante la polimerizzazione; rientrano in questa categoria di espandenti i clorofluorocarburi (CFC), gli idroclorofluorocarburi (HCFC), attualmente non più utilizzabili, gli idrofluorocarburi (HFC) e gli idrocarburi (HC);

- *espandenti chimici*: sono sostanze che producono gas in seguito alla reazione chimica con un componente del formulato. L'esempio più importante è quello dell'acqua (reazione 1.2); altri esempi di espandenti chimici sono gli acidi carbossilici o derivati, come ad esempio l'acido formico.

I criteri chiave per la scelta dell'agente espandente sono i seguenti⁽⁴⁾:

- Conducibilità termica dell'espandente. Fattore importante soprattutto nel caso di materiali isolanti con spessori ridotti.
- Facilità di utilizzo. Espandenti infiammabili (ad esempio i pentani) richiedono condizioni di sicurezza adeguate mentre espandenti bassobollenti richiedono un adeguato controllo della pressione e della temperatura;
- Solubilità dell'espandente nella matrice. Varia considerevolmente ma dovrebbe essere la minore possibile per garantire una pressione del gas nelle celle abbastanza alta ed una ridotta plasticizzazione della matrice, onde evitare problemi strutturali.

1.2.5 Tensioattivi

I tensioattivi vengono aggiunti alla formulazione degli espansi principalmente per la loro capacità di ridurre la tensione superficiale del liquido stabilizzando la miscela nonché favorendo e stabilizzando la formazione della struttura cellulare.

Impiegare tensioattivi di tipo siliconico permette di non influenzare in maniera significativa il comportamento al fuoco del polimero.

1.2.6 Ritardanti di fiamma

L'uso di questi additivi sarà trattato nel Capitolo 2 dedicato al comportamento al fuoco dei poliuretani espansi rigidi. I ritardanti di fiamma servono a contrastare il processo di combustione di un polimero e possono agire in fase gas e/o solida, secondo svariati meccanismi:

- diluizione della miscela gassosa tramite gas inerti;
- raffreddamento della fiamma mediante reazioni endotermiche;
- inibizione delle reazioni di propagazione chimica della fiamma;
- formazione di *char*;
- intumescenza;
- fusione del materiale.

I diversi ritardanti di fiamma si possono usare anche in combinazione tra loro, in maniera tale da sfruttare eventuali effetti sinergici (cfr § 2.2.5).

1.2.7 Cariche micro e nanostrutturate

All'interno della formulazione degli espansi poliuretanicici si possono inserire cariche micro e nanostrutturate che possono svolgere diverse applicazioni tra cui un aumento delle proprietà fisico-meccaniche, del ritardo alla fiamma, delle proprietà barriera o possono essere semplicemente dei *filler* compatibili con i reagenti principali che permettono, a parità di caratteristiche tecniche finali, di risparmiare quantità di isocianato e poliolo evitando che vengano considerati inerti da discarica.

Nel nostro caso specifico, quest'ultimo esempio è ricoperto dalle *bottom ash*, ovvero dalla cenere di fondo d' inceneritore opportunamente selezionata, mentre per le cariche nanostrutturate si è studiato l'influenza del grafene, in particolare il suo impatto sulle proprietà barriera del polimero.

Capitolo 2

Comportamento al fuoco

Le schiume poliuretatiche sono altamente infiammabili a causa della loro struttura cellulare. Inoltre questi materiali, quando bruciano, rilasciano fumi densi (ridotta visibilità) e gas molto tossici come acido cianidrico e monossido di carbonio. Lo studio della stabilità termica e dei processi di degradazione permette di determinare le condizioni ottimali di impiego dei poliuretani e pone le basi per il miglioramento delle loro *performance*.

Nel Capitolo 2 (^{1-3,5-10}) si desiderano pertanto introdurre i concetti fondamentali relativi alla combustione dei polimeri ed ai principali sistemi impiegati per l'inibizione, ovvero il ricorso a ritardanti di fiamma.

2.1 Generalità

Qualsiasi sostanza organica, in particolari condizioni di temperatura e concentrazione di ossigeno, brucia. La presenza della fiamma dà luogo a tutta una serie di trasformazioni chimico-fisiche che costituiscono il cosiddetto comportamento al fuoco. Esso dipende, oltre che dal tipo del materiale, anche da diversi altri fattori quali il tipo di innesco, la forma e la posizione dell'oggetto rispetto alla fiamma, l'umidità relativa. In particolare, il comportamento al fuoco può essere valutato sotto due diversi aspetti:

- la *reazione al fuoco*, ossia il grado di partecipazione di un materiale combustibile ad un incendio in atto;
- la *resistenza al fuoco*, ossia la capacità di un materiale strutturale di conservare stabilità, tenuta e isolamento richiesti per un determinato tempo prefissato.

Il presente lavoro di tesi si occupa soltanto del primo di questi due aspetti. I polimeri cellulari, in genere, presentano un comportamento al fuoco decisamente critico a causa della bassa densità e della bassa inerzia termica: tutto ciò comporta il raggiungimento in tempi brevi di temperature elevate e di conseguenza un'elevata velocità di degradazione del polimero stesso. Altro aspetto rilevante del comportamento al fuoco è l'infiammabilità dei gas, sia dei prodotti che si sviluppano durante la pirolisi, sia di eventuali espandenti infiammabili impiegati, quali ad esempio il pentano.

2.1.1 Combustione ⁽⁵⁾

La combustione è una reazione chimica di ossidazione che comporta lo sviluppo di luce e calore. Tre sono gli elementi necessari per la combustione:

- una (o più) sostanza combustibile;
- una (o più) sostanza comburente;
- una fonte di innesco.

L'insieme di queste tre componenti costituisce il cosiddetto *triangolo del fuoco*. Se manca anche solo uno di questi elementi la combustione non avviene. In certi casi, per combustibili solidi, può anche essere assente la fonte di innesco se si supera una certa temperatura, che viene detta temperatura di autoaccensione, o autoignizione: in tal caso, però, è proprio il gradiente termico a fungere da innesco.

Durante la combustione le molecole di ossigeno si combinano con gli atomi di una sostanza combustibile, tipicamente con il carbonio e con l'idrogeno, sviluppando composti detti "prodotti di combustione" quali gas combustibili, gas non combustibili, particelle solide (fuliggine) e residui carboniosi (*char*) ⁽⁶⁾.

Sono necessarie alcune precisazioni:

- possono bruciare solo materiali in fase gas: per solidi o liquidi è necessario un preventivo passaggio in fase vapore;
- una miscela gassosa può bruciare solo se la concentrazione di gas combustibile è compresa nel cosiddetto intervallo di infiammabilità. Al di fuori di tale intervallo la combustione non si può mantenere, o per difetto di combustibile (sotto il limite inferiore di infiammabilità) o per difetto di comburente (sopra il limite superiore);
- esistono due temperature significative ai fini della combustione: la prima prende il nome di *flash point* e corrisponde alla temperatura minima in cui un solido sviluppa una quantità di gas tale da formare una miscela infiammabile con l'aria; in presenza di innesco tale miscela dà luogo alla combustione. La seconda si definisce *temperatura di autoaccensione* o *autoignizione* ed è quella oltre la quale la combustione si avvia anche senza innesco.

Quanto detto può essere riassunto nel diagramma di Figura 2.1; da notare che al crescere della temperatura si allarga l'intervallo di infiammabilità.

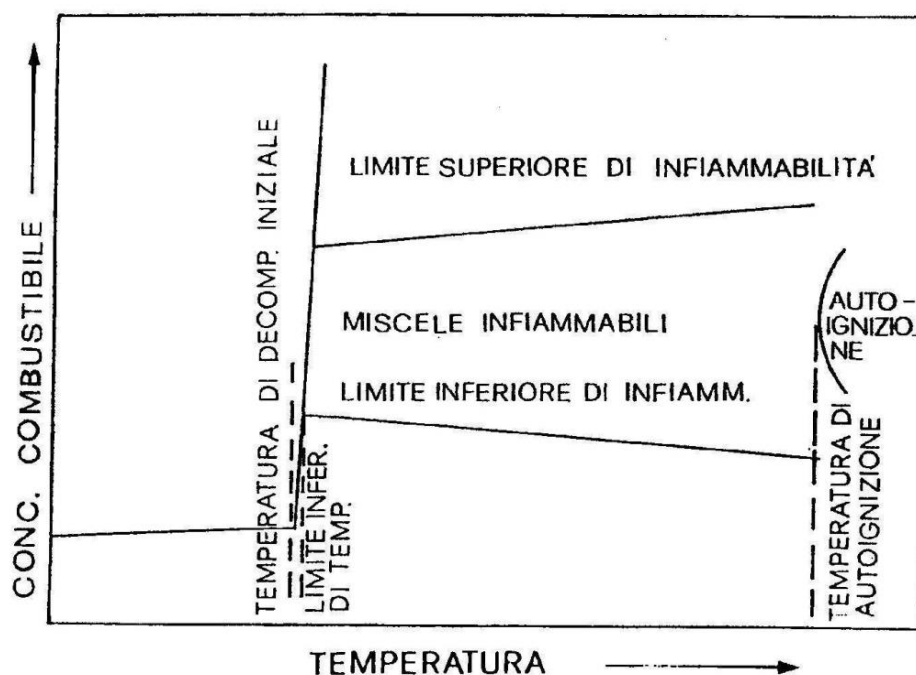


Figura 2.1. Limiti per la combustione di materiali polimerici termoindurenti⁽⁷⁾.

Si desidera inoltre ricordare che, nel caso di espansi poliuretani rigidi, il polimero si decompone prima di fondere, essendo termoindurente: questa decomposizione può essere un processo esotermico tale da innalzare la temperatura al di sopra del *flash point* e sviluppare una quantità di gas combustibili (prodotti di pirolisi cfr. §2.1.2) sufficiente a raggiungere il limite inferiore di infiammabilità^(2,5,6). Considerando inoltre che esso è un processo irreversibile, si intuisce come la temperatura di decomposizione iniziale rappresenti spesso la temperatura massima ammessa.

2.1.2 Incendio⁽⁸⁾

Si definisce incendio una qualsiasi combustione che sfugge al controllo dell'uomo. Esso è un fenomeno complesso e quindi difficilmente schematizzabile. Tuttavia la dinamica dell'incendio si può descrivere in quattro fasi caratteristiche: *ignizione*, *propagazione*, *incendio generalizzato* e *declino*.

Nella fase di *ignizione* una sorgente termica riscalda il combustibile in presenza del comburente. La temperatura del materiale cresce innescandone la degradazione termica con conseguente rilascio di sostanze gassose infiammabili (*pirolisi*). Come descritto nel paragrafo §2.1.1, in presenza di innesco e all'interno dei limiti di infiammabilità (o anche in assenza d'innesco quando raggiunta la temperatura di ignizione) s'innescano la combustione. In tempi brevi la fiamma prodotta libera calore ed esalta il fenomeno, autoalimentandosi. È la fase di *propagazione* nella quale la temperatura cresce molto rapidamente, come da Figura 2.2.

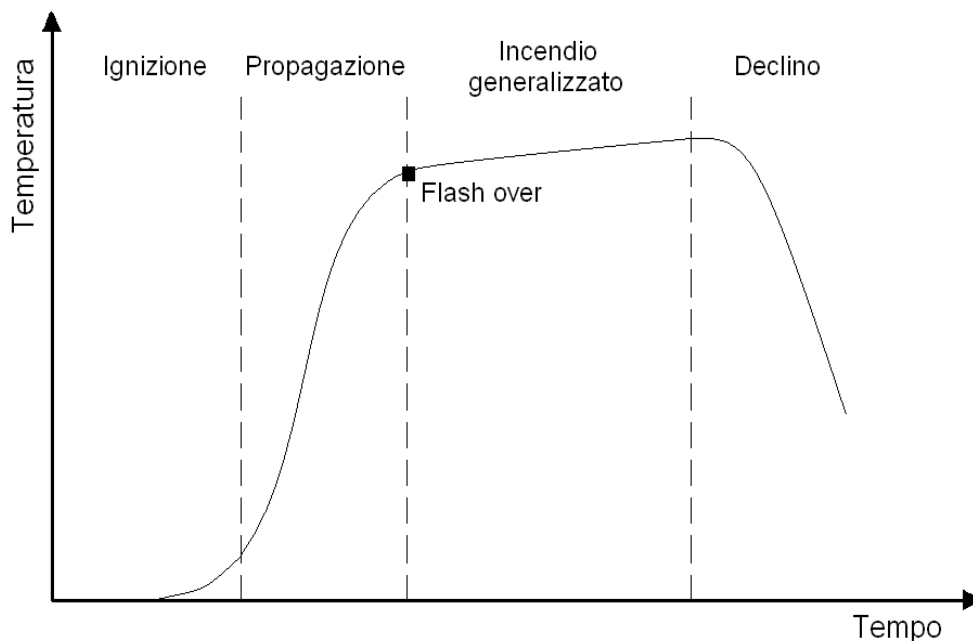


Figura 2.2. Curva ideale di progressione di un incendio ⁽⁹⁾.

Nelle due fasi iniziali dell'incendio le fiamme sono localizzate e le temperature sono contenute; picchi si riscontrano in prossimità delle fiamme. Risulta quindi possibile intervenire per limitare i danni con pochi rischi e buone probabilità di successo. Nella terza fase, detta *incendio generalizzato* o *flash over* ha inizio lo stadio di massimo rilascio del calore (circa a 600°C). Tutti gli oggetti in un ambiente chiuso sono coinvolti dalla combustione, avendo tutti raggiunto la temperatura di ignizione. La miscela di gas infiammabili infatti causa la rapida propagazione delle fiamme che a loro volta portano alla decomposizione del materiale solido e quindi alimentano ulteriormente l'incendio. In questa fase si registrano le temperature più alte, circa 1000°C. Con l'esaurirsi del combustibile o del comburente, o in seguito ad operazioni di contrasto, la temperatura inizia a scendere, fino a che l'incendio si estingue (indicativamente sotto i 200°C): è la fase conclusiva, quella di *decadimento* o *declino*.

2.2 Comportamento al fuoco dei PUR

Una caratteristica che contraddistingue i polimeri cellulari in genere, e quindi anche gli espansi PUR, è la bassa conducibilità termica. Per le schiume poliuretaniche rigide valori ottimali della conducibilità termica sono nel range $0.019 - 0.026 [W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$ ⁽²⁾. Quando la loro superficie è esposta alla radiazione essi disperdono una quantità trascurabile di calore, per cui raggiungono velocemente la temperatura di degradazione.

2.2.1 Processi di combustione dei polimeri

Quando si ha a che fare con un materiale solido, come nel caso dei polimeri, il processo di combustione è molto più complesso di quanto non lo sia per combustibili gassosi. Per questi ultimi, infatti, velocità e composizione dei gas possono essere regolati in maniera arbitraria; nel caso di matrici polimeriche, invece, il combustibile è fornito dal materiale solido in maniera progressiva, man mano che esso si degrada. E' chiaro, quindi, che velocità e composizione dei gas sono variabili, in quanto dipendono da diversi fattori, quali intensità del riscaldamento esterno, temperatura di inizio decomposizione, cinetica di decomposizione.

Il meccanismo di combustione può essere schematizzato come in Figura 2.3.

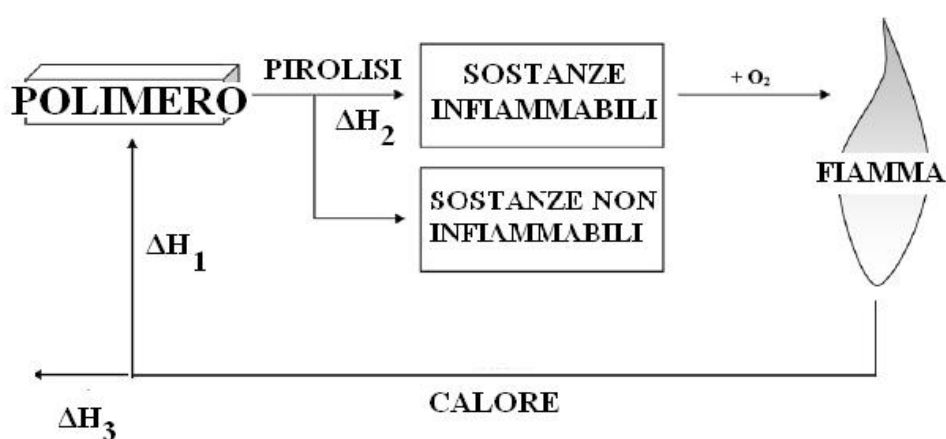


Figura 2.3. Meccanismo di combustione (5).

Sotto l'azione di una fonte di calore, il substrato solido comincia a pirolizzare, sviluppando combustibile e calore (ΔH_2); questo combustibile si combina con l'ossigeno e viene bruciato dalla fiamma. Il calore sviluppato dalla fiamma può tornare al substrato e continuare la pirolisi (ΔH_1) oppure essere disperso nell'ambiente esterno (ΔH_3). In ogni caso affinché la combustione abbia luogo deve sussistere equilibrio tra i vari processi coinvolti.

Durante la combustione di un polimero, nello specifico un poliuretano, si possono distinguere quattro fasi. Si desidera descriverle brevemente a conclusione di questo sotto-paragrafo.

1. Preriscaldamento

In questa fase il polimero si riscalda soggetto ad una sorgente esterna: il grado di riscaldamento è funzione dell'intensità termica della sorgente stessa, della conducibilità termica del materiale e del suo calore specifico. I polimeri cellulari presentano una modesta conducibilità termica; questo consente un rapido aumento della temperatura e quindi il raggiungimento in tempi brevi delle condizioni critiche già discusse. Entro i 120-140°C avviene il rilascio dell'umidità e di altri gas intrappolati.

2. Decomposizione

Nelle suddette condizioni critiche il polimero inizia a degradarsi: i legami più deboli si rompono e il materiale perde gran parte delle sue proprietà originarie. Inizialmente avviene la depolimerizzazione seguita poi dalla *pirolisi* propriamente detta, nella quale si sviluppano sostanze gassose infiammabili, quali ad esempio idrogeno, metano, etano ed etilene. Contemporaneamente si forma uno strato carbonioso detto *char* (cfr §3.3.2). Oltre alla pirolisi, in presenza di ossigeno possono avvenire anche reazioni di ossidazione del substrato: in questo caso la velocità di degradazione del polimero dipende, oltre anche dalla diffusione dell'ossigeno attraverso la superficie esposta.

3. Ignizione

Man mano che la decomposizione procede, cresce la quantità di gas combustibili sviluppati, fino a che la miscela formata di norma con l'aria rientra nell'intervallo di infiammabilità. E' chiaro che l'ignizione dipende anche dalla temperatura: a seconda della presenza o meno della fonte di innesco diventano significativi il *flash point* o la temperatura di autoignizione.

4. Combustione e propagazione

L'ultimo stadio corrisponde alla combustione propriamente detta. In questa fase vengono progressivamente riscaldate nuove zone del materiale che raggiungono quindi a loro volta la temperatura di degradazione. In presenza d'aria il *char* carbonioso viene completamente ossidato attorno ai 510°C ⁽³⁾ altrimenti se la combustione avviene anche dopo la rimozione dell'innesco esterno, la combustione si definisce *autopropagante*; in tal caso il calore sviluppato alimenta sia la pirolisi che l'ignizione. In caso contrario la combustione cessa, a meno che non venga fornita una sorgente esterna di calore.

Il processo di combustione è ovviamente influenzato da diverse variabili, tra cui:

- velocità di generazione del calore e di trasferimento del calore alla superficie;
- natura della superficie (struttura chimica e geometria);
- velocità di decomposizione.

La rappresentazione della propagazione della fiamma è schematizzata in Figura 2.4.

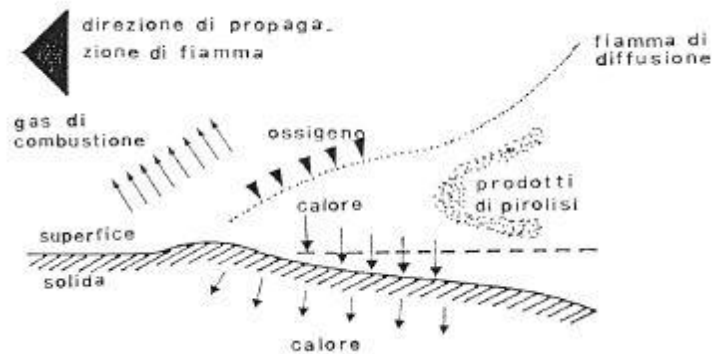


Figura 2.4. Propagazione della fiamma lungo una superficie: rappresentazione schematica ⁽⁹⁾.

L'estensione della fiamma è legata ovviamente anche al calore di combustione del polimero: più alto è tale calore, maggiore sarà la quantità di calore liberato nella fiamma per sostenere il ciclo di bruciatura ⁽³⁾.

2.2.2 Meccanismi di inibizione di fiamma

La combustione, come più volte ripetuto, riguarda due fasi:

- la fase gas, in cui avvengono le reazioni radicaliche della fiamma;
- la fase solida, che decomponendosi fornisce il combustibile.

Si evince quindi che l'inibizione della fiamma si può ottenere agendo su queste fasi, sia singolarmente che simultaneamente su entrambe.

Inibizione in fase condensata. Con riferimento alla Figura 2.3 si può affermare che tale meccanismo di inibizione di fiamma consiste nel ridurre la quantità di gas combustibile che si sviluppa dal substrato del polimero in decomposizione (in tal modo si riduce anche ΔH_2). L'azione antifiamma di un ritardante che agisce in fase condensata si esplica, principalmente, nel favorire la formazione del *char*. Esso ricopre il materiale sottostante, limitandone la degradazione e quindi lo sviluppo di gas e contemporaneamente ostacola la diffusione di tali gas verso la fiamma e del comburente verso il cuore del materiale. Si deduce quindi come siano importanti le caratteristiche del *char*, prima fra tutte l'aderenza al substrato: se esso non è aderente, infatti, tende a sfaldarsi, esponendo alla fiamma una superficie via via sempre nuova. Inoltre un *char* compatto è comunque più efficiente di uno poroso e quest'ultimo risulta migliore se è espanso (*sistema intumescente*) ⁽³⁾ e a celle chiuse anziché a celle aperte per migliorare le proprietà di isolamento termico.

Va detto infine che i ritardanti di fiamma che svolgono il loro ruolo in fase condensata, per garantire una certa efficienza, devono essere presenti in grandi quantità nel polimero e questo è ovviamente uno svantaggio.

Inibizione in fase gas. In questo caso l'inibizione non agisce sulla pirolisi del substrato, bensì direttamente sulla fiamma: con riferimento alla Figura 2.3 in questo caso ΔH_2 rimane costante mentre cala ΔH_1 , riducendosi la quantità di calore liberata, quindi, si rallenta la decomposizione del substrato. Le reazioni che stanno alla base della propagazione della fiamma sono reazioni radicaliche in fase gas (cfr §2.3.2): risulta pertanto necessario, affinché un ritardante sia efficace, che possa passare in fase gas e che una volta giunto nella fiamma si dissocia a dare dei radicali a temperature non troppo alte né troppo basse (cfr §2.3). Infine si fa presente che solitamente i ritardanti che agiscono in fase solida, oltre a formare un *char*, si decompongono liberando dei vapori come ad esempio vapore acqueo, che vanno a diluire i gas prodotti dalla degradazione del polimero, agendo in tal modo anche in fase gas (³).

2.3 Tipologie di ritardanti di fiamma

In questo paragrafo si desiderano riassumere le principali tipologie di ritardanti impiegati commercialmente e i relativi meccanismi d'azione. In riferimento a quest'ultimo scopo occorre evidenziare che non è semplice stabilire con precisione il meccanismo con cui operano i vari ritardanti di fiamma: il motivo risiede nel fatto che spesso i meccanismi sono molteplici e si influenzano l'un l'altro. Il prevalere di uno o dell'altro dipende da diversi fattori quali natura del ritardante di fiamma, tipo di polimero, presenza di altri materiali nonché le condizioni di combustione. Inoltre, come già riportato, i ritardanti di fiamma possono essere usati vantaggiosamente in combinazione tra loro quando l'effetto che ne risulta è *sinergico* (⁵). Particolarmente interessante risulta l'azione sinergica: essa, in pratica, si riferisce al fatto che l'uso combinato di due o più ritardanti risulta più efficace di un impiego singolo.

In linea generale si distinguono quattro principali categorie di antifiamma:

1. ritardanti a base fosforo;
2. ritardanti a base alogeni;
3. ritardanti inorganici;
4. grafite espandibile.

2.3.1 Ritardanti a base fosforo

Riguardo a questa tipologia di ritardanti di fiamma si è evidenziata la capacità di agire attraverso svariati meccanismi. La loro azione, infatti, si è provata essere rivolta sia alla fase condensata che a quella gassosa^(2,3,6,10), con meccanismi sia chimici che fisici: a seconda delle

condizioni di combustione, del substrato polimerico e del ritardante utilizzato prevarrà l'uno o l'altro meccanismo.

Per quanto riguarda la fase condensata essi sono efficaci promotori di *char*, specie nei polimeri contenenti ossigeno, quali ad esempio i poliuretani espansi rigidi. Oltre a ciò la loro azione si basa su:

- sviluppo d'acqua (che diluisce i gas combustibili);
- reazioni endotermiche (che sottraggono calore).

Durante l'azione in fase condensata il ritardante viene convertito in acido fosforico e quindi in acido metafosforico (^{5,6,9}): quest'ultimo, poi, polimerizza e si decompone ad alte temperature. Mediante la disidratazione della matrice polimerica favorisce la formazione dello strato carbonioso; inoltre la presenza del fosforo inibisce la completa ossidazione del carbonio, favorendo il ritardo della fiamma. Per alcuni polimeri (ad esempio la cellulosa) si è riscontrata una sinergia tra fosforo e azoto: composti come la melammina o le uree potenzierebbero l'azione svolta dal fosforo (⁶). Non da ultimo va segnalato come i ritardanti a base fosforo possano dare luogo a sistemi intumescenti: lo schema classico è costituito da (³):

- agente disidratante (composto contenente fosforo come ad esempio APP);
- formatore di *char* (alcol polibasico come ad esempio pentaeritrolo o dipentaeritrolo);
- agente espandente detto *spumifico* (sostanze contenenti azoto come la melammina).

In alcuni casi, come ad esempio nelle fibre di PET, i ritardanti a base fosforo possono favorire la fusione del polimero, permettendo ad esso di sottrarsi alla fiamma. Infine si ricorda che spesso si impiegano ossidi metallici nel ruolo di co-additivi per favorire la reticolazione e quindi l'irrobustimento del *char* che diventa meno voluminoso e più isolante.

Per quanto riguarda la fase vapore, invece, essi risultano degli efficienti inibitori radicalici (meccanismo di tipo chimico), sia con meccanismi fisici di dissociazione termica.

Infine, in riferimento alle interazioni con altre sostanze, oltre alla già citata sinergia con gli alogeni, si possono citare le seguenti caratteristiche del fosforo:

- comportamento antitetico con l'antimonio: i due elementi tendono ad annullare gli effetti benefici antifiamma l'uno dell'altro. Probabilmente ciò è dovuto alla formazione di un composto, il fosfato di antimonio, che è molto stabile e che risulta praticamente inefficace come agente antifiamma;
- comportamento sinergico con le cariche minerali: i casi studiati riguardano le interazioni con l'allumina idrata e, nei sistemi intumescenti, con ossidi di titanio e zeoliti; gli effetti sono stati favorevoli in entrambi i casi.

2.3.2 Ritardanti a base alogeni

Come visto sopra, le reazioni che stanno alla base della propagazione della combustione sono di tipo radicalico; più precisamente sono le seguenti ^(5,9):



I ritardanti a base alogeni agiscono in fase gas e inibiscono la combustione rallentando le reazioni (2.1) e (2.2). La reazione (2.1) è responsabile della propagazione della combustione; la reazione (2.2) è molto esotermica ed è responsabile della maggior parte dell'energia che alimenta le fiamme⁽⁵⁾.

Il meccanismo si articola in diversi stadi, il primo dei quali prevede la dissociazione dell'antifiamma e la liberazione di radicali alogeni come di seguito riportato (2.3).



Tuttavia, se nel ritardante sono presenti atomi di idrogeno, si può formare direttamente l'idracido HX, che è il vero inibitore di fiamma. In ogni caso bisogna ricordare che il ritardante deve dissociarsi ad una temperatura di poco minore di quella di ignizione del polimero, in modo che i radicali alogeni (o gli idracidi) possano intervenire nel momento opportuno. Lo stadio successivo prevede (se non già avvenuta) la formazione dell'idracido, mediante reazione con il gas combustibile(2.4):



L'idracido che si sviluppa reagisce con i radicali H· e OH· in maniera competitiva rispetto alle reazioni (2.1) e (2.2) ⁽⁹⁾:



L'efficacia come inibitore dipende dallo specifico alogeno e in particolare dalla forza del legame C-X, ossia tra esso e il carbonio. In ordine crescente di forza di legame si ha la seguente catena di disuguaglianze (2.7):



Tale ordine è decrescente in termini di efficacia da parte del ritardante ⁽⁶⁾. Il legame C-F è troppo forte per essere effettivamente rotto per cui, non essendo il radicale fluoro direttamente disponibile, i ritardanti fluorurati sono scarsamente efficaci. Al contrario il legame C-I è troppo debole e quindi il radicale iodio viene liberato troppo presto. Rimangono quindi impiegabili efficacemente i ritardanti a base di cloro e bromo: di questi il migliore è il bromo, fondamentalmente perché il legame C-Br è più debole del legame C-Cl, per cui esso risulta più facilmente disponibile.

Oltre al meccanismo chimico appena esposto, si ritiene che tali ritardanti svolgano anche un'azione di tipo fisico, diluendo i gas combustibili e quindi riducendo il calore sviluppato dalla fiamma: ecco perché risultano importanti alcuni fattori fisici quali densità, massa e capacità termica degli alogeni in questione.

I meccanismi fondamentali dei composti a base di alogeni nei poliuretani prevedono ⁽⁶⁾:

- Formazione di radicali (azione in fase gas);
- Promozione del *char* tramite reazioni di deidrogenazione (azione in fase condensata);
- Formazione di uno strato protettivo non combustibile a base di alogenuri.

2.3.3 Ritardanti inorganici

Un' ampia gamma di applicazione è data dagli idrossidi metallici. Molto usati sono l'ATH, allumina tri-idrata ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e l'idrossido di magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

L'azione si può riassumere nel modo seguente^(5,6):

- A temperature sufficientemente elevate s'innesca la decomposizione endotermica di tali sostanze e conseguente raffreddamento del sistema;
- La decomposizione porta al rilascio di acqua che diluisce i fumi responsabili della riduzione della visibilità e che crea una specie di barriera liquida sulla superficie del polimero;
- Si forma un ossido anidro residuo che funge da barriera;
- Il carbonio derivante dalla degradazione del polimero si deposita sull'ossido metallico formatosi; durante la combustione tale carbonio risulta ossidato ad anidride carbonica con conseguente ulteriore abbattimento dei fumi.

Tali sostanze hanno un costo ridotto, ma richiedono concentrazioni piuttosto elevate per poter esplicare la loro funzione. L'ATH e l'idrossido di magnesio sono spesso impiegati insieme visto l'effetto sinergico che ne deriva (decomponendosi a diverse temperature permettono di coprire un *range* di temperature più ampio). In particolare l'ATH è spesso impiegata in sinergia anche con il dimetilfosfonato (DMPP) e il triossido di antimonio (Sb_2O_3).

Oltre agli idrossidi si impiegano anche svariati ossidi a base di zinco, ferro, titanio soprattutto in sinergia con nanocariche.

Infine si cita l'ammonio polifosfato $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, usato nei sistemi intumescenti, di norma in combinazione con melammina e polioli.

2.3.4 Grafite Espandibile

L'impiego della grafite espandibile come ritardante di fiamma permette, rispetto ai tradizionali sistemi intumescenti, di migliorare notevolmente le caratteristiche di resistenza al fuoco dei polimeri. Tale miglioramento è dovuto ad una particolare proprietà della grafite espandibile, ovvero la possibilità di espandersi fino a 300 volte lo spessore iniziale, quando esposta a temperature sufficienti. Un ulteriore vantaggio nell'impiego della grafite espandibile, è costituito dalla mancanza di gocciolamento del materiale a seguito dell'esposizione al fuoco, aspetto che può essere molto vantaggioso quando la soppressione della fiamma è importante. Il materiale di partenza per la produzione di grafite espandibile è la grafite cristallina che viene ricavata dalle miniere e presenta contenuti di carboni pari al 94-99%, dopo purificazione. La grafite è costituita da piani di atomi di carboni ibridati sp^2 e disposti, solitamente, attraverso un reticolo esagonale regolare. Ciascun piano monoatomico di carbonio viene definito grafene: la distanza interplanare è pari a 0,335 nm mentre la distanza interatomica tra atomi dello stesso piano è di 0,142 nm.

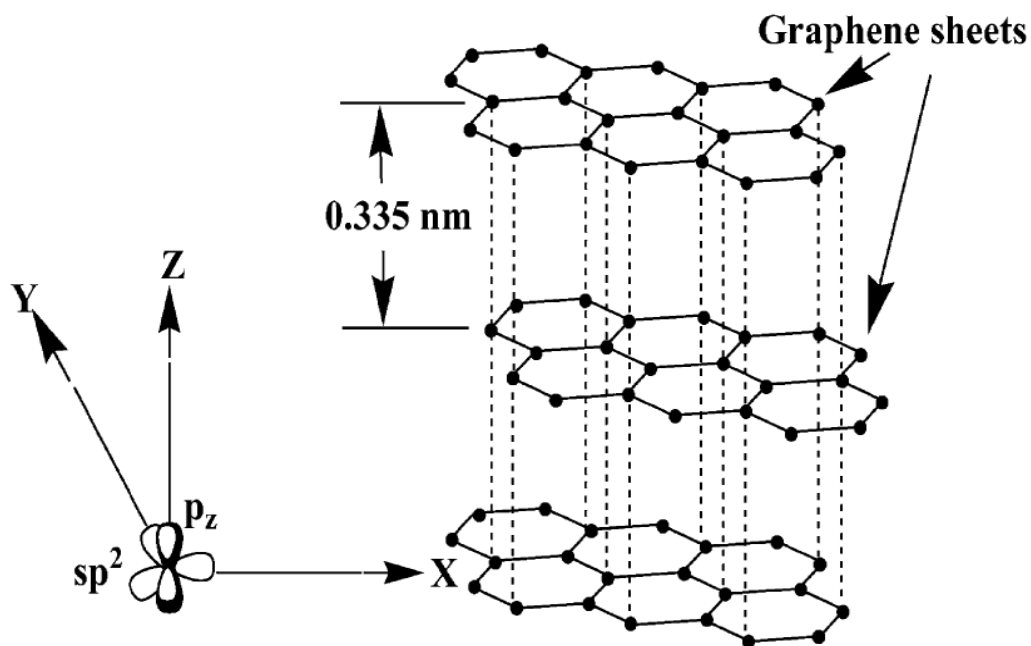


Figura 2.5. Struttura degli atomi di carbonio di grafite ibridati sp^2 disposti in anelli esagonali⁽¹⁰⁾.

Nella Figura 2.5, si mostra la struttura della grafite tipicamente usata in queste applicazioni industriali e denominata grafite HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*), caratterizzata dal fatto di avere una sequenza ordinata dei piani di grafene che si sormontano.

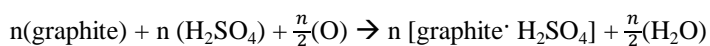
In questa sequenza ordinata, chiamata *Bernal stacking order* (o *AB stacking order*), i centri vacanti delle strutture esagonali su ciascun piano hanno in comune gli atomi di carbonio situati nei piani adiacenti di grafene; in altre parole, i piani si ripetono in una sequenza ABAB in cui i piani di grafene si alternano in posizioni sfalsate⁽¹¹⁾.

Le applicazioni della grafite vanno a sfruttare le deboli forze di Van der Waals (con energie di circa 2 eV/nm²), che la rendono facilmente sfaldabile in direzione parallela al piano cristallino applicando sforzi di taglio contenuti (dell'ordine dei 300 nN/mm²).

La grafite, a differenza dei minerali fillosilicati, non porta nessuna carica; nella sua forma naturale, non raccoglie nessun gruppo/ione rendendo impossibile l'intercalazione di monomeri al suo interno attraverso un interscambio ionico, come invece è possibile negli strati dei silicati.

Ad ogni modo, la grafite può essere facilmente intercalata e può ospitare vari tipi di atomi, molecole e complessi metallici e sali tra i fogli espansi di grafene per formare composti grafiteici intercalati (*GIC, graphite intercalation compound*)

Tipicamente viene inserito acido solforico mediante un processo elettrolitico comprendente un'ossidazione anodica e la riduzione catodica della grafite, secondo la reazione seguente:



Dopo il bagno elettrolitico (al 90-98% di acido solforico) segue una desolfurazione ponendo la grafite in un bagno di acido nitrico ed acido ossalico rimuovendo l'acido per centrifugazione. Si lava quindi con acqua fino a pH 4-7 e quindi si essicca. La grafite espandibile contiene il 2-3% in peso di acido solforico che è presente come anione solfato, controione di un piano di carbonio caricato positivamente dall'ossidazione. L'espansione dei piani lamellari è dovuta proprio all'acido solforico: quando viene riscaldata al di sopra di una certa temperatura (intorno ai 200°C), si assiste alla decomposizione delle molecole intercalate in questo modo i vari piani di atomi di cui è costituita la grafite vengono allontanati dal gas che si sviluppa e la grafite si espande.

Per la caratterizzazione della grafite espandibile, al fine di scegliere il tipo più appropriato a seconda dell'applicazione, si devono considerare:

- Temperatura iniziale alla quale avviene l'espansione (*onset temperature*): per matrici intumescenti, conviene avere una temperatura di *onset* più bassa possibile in modo che si formi uno strato protettivo nelle fasi iniziali dell'incendio; mentre in altri conviene avere una temperatura di *onset* più elevata, ad esempio se la grafite espandibile è

incorporata in una plastica che deve permanere, per questioni di processo, ad alta temperatura per tempi lunghi.

- Dimensione (*size*) delle particelle: l'efficienza della grafite è ridotta al diminuire delle dimensioni delle particelle. A volte, però, può essere utile impiegare particelle di dimensioni più fini per facilitare la formulazione, per minimizzare la perdita di proprietà fisiche del prodotto finito, o anche per questioni estetiche. Come si vedrà in seguito la grafite più utilizzata è dell'ordine di dimensioni di 50 mesh (grafite PX98HE).
- Aumento di volume nell'espansione (*minimum expansion rate*): indica quanto aumenta in volume un grammo di grafite; di conseguenza un valore maggiore di questo indice implica una migliore resistenza al fuoco.
- Acidità della superficie grafitica: può essere sia acida che basica, tuttavia nelle nostre applicazioni si sono utilizzate grafiti neutre con il fine di minimizzare le eventuali interazioni con i catalizzatori basici⁽¹²⁾.

2.3.5 Effetti sinergici ^(3,7)

Come già detto in precedenza l'utilizzo di miscele ritardanti di fiamma, ciascuno utilizzato in particolari rapporti, può dar luogo ad un effetto sinergico, ossia si può ottenere un'azione di ritardo alla fiamma migliore rispetto alla somma delle azioni dei singoli. Questo è ad esempio il caso della miscela di ammonio polifosfato e melammina già citata al §2.3.1: utilizzando tali ritardanti in opportuni rapporti si può ottenere un sistema intumescente; la formazione di *char* intumescente costituisce un efficace sistema di protezione per il materiale polimerico.

Un sistema intumescente è costituito da un catalizzatore, da un formatore di *char* e da un agente espandente; il modo d'azione di questi tre composti è riassumibile nel modo seguente:

1. il catalizzatore si degrada per formare un acido;
2. l'acido formato disidrata il formatore di *char* con conseguente formazione dello strato carbonioso;
3. l'agente espandente si decompone sviluppando prodotti gassosi. Questi prodotti causano il rigonfiamento del *char* con conseguente ottenimento di uno strato isolante.

Nel caso citato il catalizzatore, l'agente espandente e il formatore di *char* sono costituiti rispettivamente da ammonio polifosfato, melammina e polimero. Il meccanismo d'azione si schematizza in Figura 2.6. La sinergia ottenuta con questo tipo di sistema è dovuta al fatto che si ottiene uno strato carbonioso a struttura cellulare, che limita maggiormente il riscaldamento del polimero rispetto al *char* non cellulare. Va precisato come possa succedere che le condizioni di degradazione siano tali per cui non si abbia la formazione del sistema intumescente; in tal caso viene meno anche l'azione sinergica.

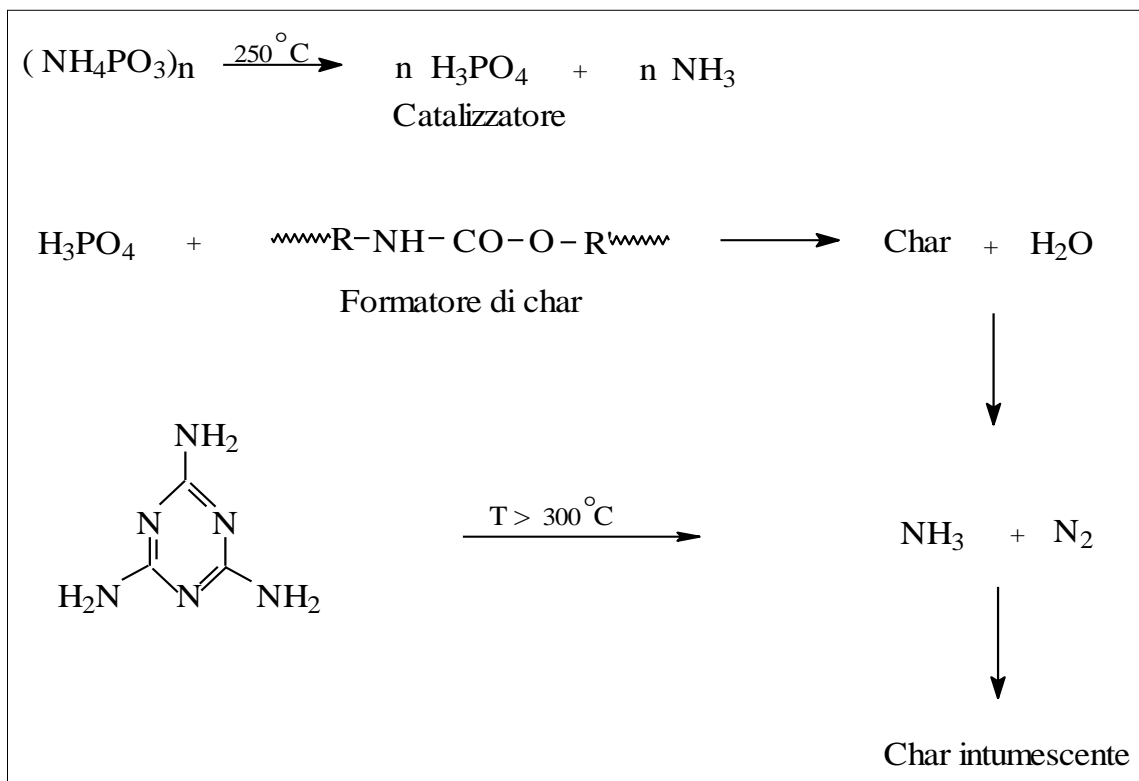


Figura 2.5. Meccanismo d'azione dell'ammonio polifosfato e della melamina.

Capitolo 3

Il grafene

Il grafene è uno strato monoatomico di atomi di carbonio organizzati secondo una struttura cristallina a celle esagonali. Tale struttura di base ha conformazione planare e pertanto lo strato monoatomico si presenta come un materiale bidimensionale. Il grafene, i cui atomi di carbonio sono ibridizzati sp^2 , può essere considerato come la struttura di base per la costruzione di tutti gli altri materiali grafiteici noti come il fullerene (0D), i nanotubi di carbonio (1D), la grafite (3D)⁽¹³⁾.

Fino ai primi anni 2000, seppure fosse riconosciuto come parte integrante dei materiali grafiteici, il grafene veniva studiato come un materiale "accademico" poichè si riteneva non fosse termodinamicamente stabile a causa della sua tendenza a curvarsi e formare strutture come fullereni e nanotubi. In figura 3.1 è presente una rappresentazione dei materiali appena citati.

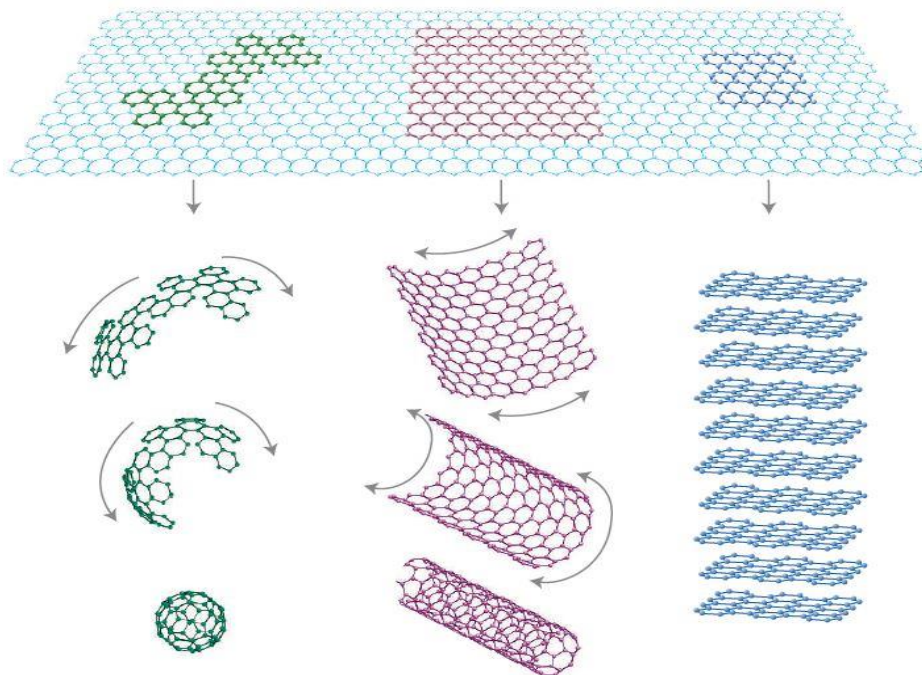


Figura 3.1 Struttura dei materiali grafiteici. Da sinistra a destra si nota la rappresentazione di un fullerene (0D), di un nanotubo (1D) e del grafene (2D) ⁽¹³⁾

Nel 2004, gli studiosi Novosolov e Geim riuscirono a isolare uno strato di grafene tramite la tecnica dello *scotch-tape*, ovvero un'esfoliazione meccanica dalla grafite su wafer di silicio attraverso un pezzo di nastro adesivo. ⁽¹⁴⁾

3.1 Le proprietà del grafene

Le proprietà del grafene sono legate necessariamente alla struttura 2D del materiale stesso e una completa caratterizzazione fisica e chimica è tuttora in corso dato che la sua scoperta è relativamente recente. Di seguito si cercherà di dare un quadro generale delle proprietà più importanti del materiale per poi soffermarsi maggiormente sulle applicazioni d'interesse.

3.1.1 Proprietà elettroniche

Una delle caratteristiche più importanti del grafene è quella di essere un semiconduttore ad *energy gap* nullo (in cui vacanze ed elettroni sono i portatori di carica) con una conducibilità elettrica molto alta. Gli atomi di carbonio hanno in totale sei elettroni: due nel primo guscio di valenza e 4 nel guscio più esterno. Questi ultimi, per ciascun singolo atomo di carbonio, hanno la possibilità di creare legami chimici ma nel grafene ogni atomo è legato ad altri tre nello stesso piano x-y, lasciando un elettrone libero nella terza dimensione -z-.

Gli orbitali rappresentati da questi elettroni, chiamati “elettroni π ”, sono situati sopra e sotto rispetto ciascun foglio di grafene, si sovrappongono e rafforzano i legami carbonio-carbonio.

E' stato dimostrato che nel punto di Dirac del grafene (spettro di energia in prossimità del massimo della banda di valenza e del minimo della banda di conduzione) gli elettroni e le vacanze hanno una massa nulla. Questo accade perché la relazione energia-spostamento è lineare a basse energie nei pressi dei vertici della zona di Brillouin; gli elettroni e le vacanze sono note come “firmioni di Dirac” e i sei vertici della zona di Brillouin come “punti di Dirac”.

Si può notare che, essendo la densità sui punti di Dirac nulla, la conducibilità elettronica è molto bassa tuttavia, il livello di Fermi può essere variato dopando il materiale (con elettroni o lacune) affinché abbia una conducibilità elettrica migliore a temperatura ambiente⁽¹⁵⁻¹⁸⁾.

Le bande di energia del grafene sono rappresentate nella Figura 3.2.

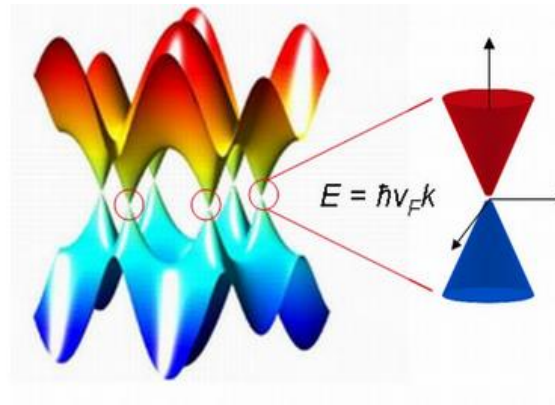


Figura 3.2 Le bande di energia associate ai sottoreticoli si intersecano a zero, vicino ai bordi della zona di Brillouin, e danno origine a sezioni coniche dello spettro energetico con $|E| < 1 \text{ eV}^1$

Diversi test hanno dimostrato l'alta mobilità della nuvola elettronica del grafene, con risultati dai $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ai $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (limite dovuto allo scattering acustico dei fotoni).

I fattori maggiormente limitanti sono, comunque, la qualità del grafene e il substrato utilizzato; nel caso più frequente, in cui si utilizzi biossido di silicio, la mobilità elettronica arriva fino a $40000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

In modo equivalente, si può affermare che il grafene costituisce il materiale conosciuto finora con la più bassa resistività, $1.0 \cdot 10^{-8} \Omega \text{m}$, inferiore anche a quella dell'argento ($1,59 \cdot 10^{-8} \Omega \text{m}$) e con esso è possibile ottenere densità di correnti anche superiori a 10^8 A/cm^2 , ovvero circa sei ordini di grandezza maggiori di quelle che possono fluire nell'argento (¹⁵⁻¹⁹).

3.1.2 Proprietà meccaniche

Altra caratteristica fondamentale del grafene è la sua resistenza meccanica. Ad ora viene considerato il materiale più resistente in natura, grazie al suo modulo di resistenza a trazione di 130 GPa a fronte di una densità molto bassa pari a $0.77 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, molto più alto del modulo di resistenza dell'acciaio A36 (0.4 GPa) o quello del Kevlar (0.38 GPa).

Il suo modulo elastico è di circa 1 TPa, superiore a materiali come il diamante (0,82 TPa) o come l'acciaio (0,2 TPa).

Questi valori possono, tuttavia, variare di molto a causa della difficoltà di determinare la precisa geometria del campione di grafene, la tensione nei punti di contatto della membrana di supporto e per la densità intrinseca dei difetti del materiale, mai completamente nulla (²⁰⁻²²).

¹ Immagine tratta dal sito: <http://www.enea.it/it> (Agenzia Nazionale per le nuove tecnologie, energia e sviluppo sostenibile)

Inoltre, molti studi, sia di natura teorica che sperimentale, mostrano come sia possibile manipolare le proprietà elastiche del materiale variando temperatura, dimensioni del campione o densità dei difetti (^{23,24}).

3.1.3 Proprietà ottiche

Le proprietà ottiche del grafene, al pari di quelle elettriche, possono essere trattate attraverso la teoria delle quasi-particelle di Dirac e la particolare struttura lineare dello spettro nelle vicinanze dei punti CNP (*charge neutral points*), caratteristiche queste che contribuiscono a spiegare come un materiale di spessore possa risultare visibile solo col microscopio ottico.

Su queste basi è possibile calcolare la trasmittanza del grafene tramite l'equazione di Fresnel per film sottili(^{25, 26}).

$$T = \left(1 + \frac{\pi\alpha}{2}\right)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha \approx 0,977 \quad (3.1)$$

Questo significa che l'assorbimento è dato da:

$$A = \pi\alpha = 0,023 . \quad (3.2)$$

In altre parole, il grafene monoatomico, pur possedendo lo spessore di un solo atomo, è in grado di assorbire una frazione significativa di luce bianca incidente, pari al 2,3%.

Queste percentuali di assorbimento e trasmittanza dipendono da:

- lunghezza d'onda della radiazione incidente: solitamente si utilizza la regione dello spettro tra infrarosso (IR) e il visibile (VIS) dove il contributo all'assorbimento da parte delle transizioni all'interno delle bande è trascurabile, mentre a frequenze più alte l'assorbimento può superare anche il 10%.
- Numero (n) di strati del foglio di grafene: la relazione di Fresnel rimane lineare fino a quando $n \leq 5$ (con 5 strati l'assorbimento è del 12% circa). (²⁷⁻³⁰)

Nella figura si mostra un'apertura parzialmente ricoperta da una membrana formata da differenti strati di grafene così da consentire l'attraversamento da parte della radiazione luminosa. Si nota che la parte destra della membrana, dove è posto un foglio *bilayer* di grafene (BLG), sia leggermente più scura e ciò è confermata dall'aumento al 4,6 % dell'assorbimento.

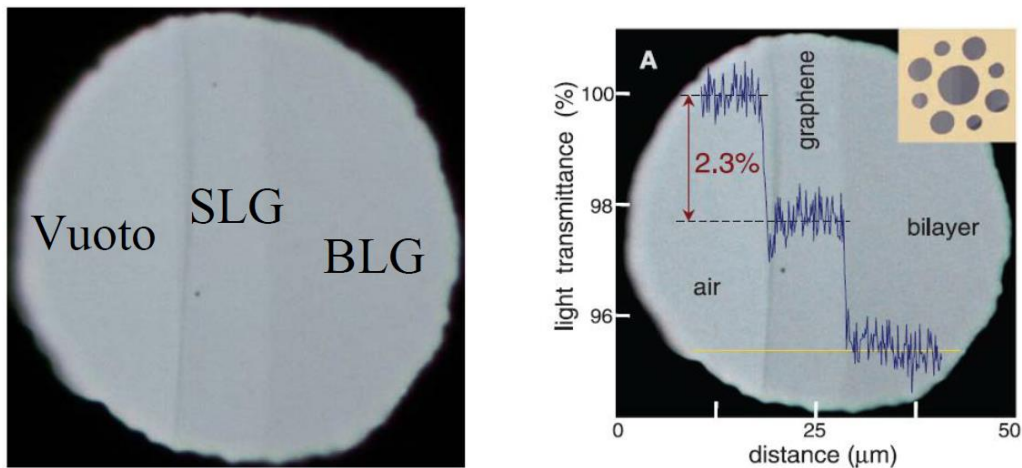


Figura 3.3 Immagine di differenti membrane di grafene (a sinistra), SLG= single layer graphene, BLG= bi-layer graphene; intensità della luce trasmessa lungo il diametro della membrana (a destra)⁽²⁶⁾

In conseguenza a questa caratteristica, è stato osservato che quando l'intensità ottica raggiunge una certa soglia (nota come "flusso di saturazione"), avviene il fenomeno dell' "assorbimento saturabile" in cui una radiazione incidente molto intensa provoca una riduzione dell'assorbimento del materiale. Questo fenomeno fa sì che in molte applicazioni elettroniche, il grafene possa considerarsi poco influenzabile dalla lunghezza della radiazione incidente.

In Figura 3.4 si mostra un confronto di trasmittanza tra il grafene e l'ITO (ossido di indio stagno, il materiale maggiormente utilizzato per pellicole conduttive trasparenti) in funzione della lunghezza d'onda⁽²⁴⁾. E' evidente la differenza di trasmittanza tra i due materiali; il primo ha una diminuzione a basse lunghezze d'onda e inferiore al 10%, il secondo presenta, invece, un andamento irregolare.

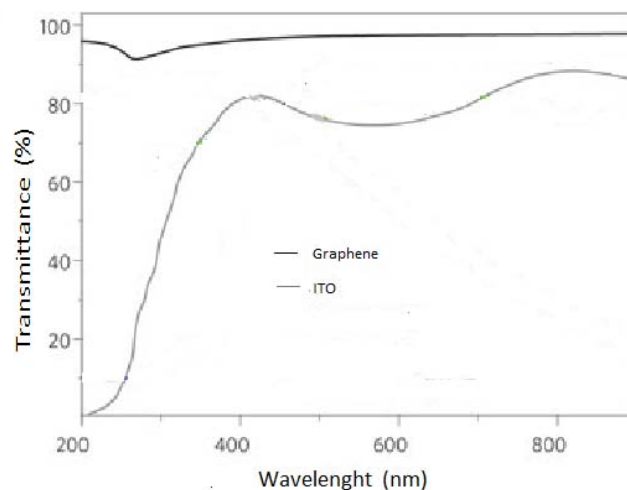


Figura 3.4 Confronto di trasmittanza tra il grafene e l'ITO in funzione della lunghezza d'onda⁽²⁴⁾.

3.1.4 Proprietà termiche

Il grafene è un perfetto conduttore termico. La sua conducibilità termica, intorno ai $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$, è stata misurata recentemente a temperatura ambiente ed è molto più alta di tutti i valori osservati per le strutture carboniose come nanotubi, grafiti, diamanti.

Il monostrato depositato sul substrato di SiO_2 , invece, mostra una conducibilità di $600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, superiore a quella di metalli come il rame ($380 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) e l'argento ($430 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Si ipotizza che l'abbattimento di circa un fattore 10 del valore della conducibilità dello strato di grafene depositato su substrato rispetto a quello allo stato libero sia dovuto allo *scattering* dei fononi con le impurezze all'interfaccia del SiO_2 ^(29,30).

La conduttanza balistica termica del grafene è isotropica, ovvero si mantiene uguale in tutte le direzioni di rotazione in modo simile alle altre proprietà del materiale.

Lo studio della conducibilità termica ha forti implicazioni nei possibili nuovi dispositivi elettronici che continuano a ridursi in dimensioni a fronte di un aumento della densità dei circuiti. In questo senso un'alta conducibilità termica garantirebbe a tali dispositivi di dissipare il calore mantenendo efficiente i circuiti interni⁽³¹⁾.

3.1.5 Proprietà chimiche

In modo analogo alla grafite, il grafene può assorbire e desorbire vari atomi o molecole che debolmente legate fungono da donatori o accettori e conducono ad una variazione di carica del gas in flusso, in questo modo il grafene rimane altamente conduttivo. Tra i primi, quelli solitamente più utilizzati nei test risultano il monossido di carbonio (CO), l'ammoniaca e l'etanolo mentre il biossido di azoto (NO_2), l'acqua (H_2O) e la molecola di iodio (I_2) agiscono da accettori^(32,33).

Questa caratteristica viene sfruttata nel campo della sensoristica, soprattutto quella di monitoraggio ambientale. Diversi lavori sperimentali hanno confermato l'idea che il grafene, utilizzato in particolari sensori chimici, sia in grado di rilevare anche una singola molecola di gas. L'obiettivo ultimo di ogni metodo di rilevamento, infatti, è raggiungere un livello di sensibilità tale da poter discriminare il "quanto" della grandezza misurata⁽³⁴⁻³⁶⁾.

La principale limitazione alla risoluzione per questi tipi di sensori generalmente è rappresentata dai difetti intrinseci del materiale di cui sono costituiti che determinano un elevato rumore e, di conseguenza, un basso rapporto segnale-rumore (SNR, *Signal to noise ratio*)⁽³⁷⁾.

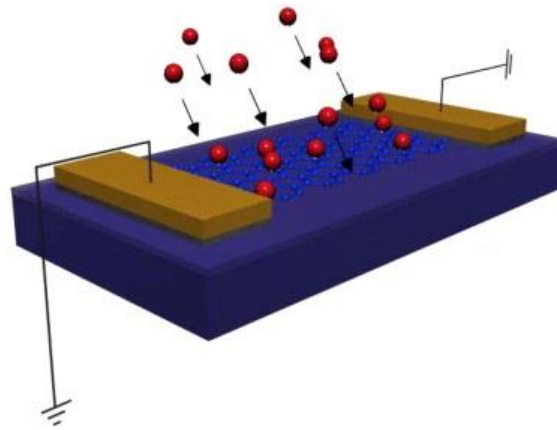


Figura 3.4 Diagramma schematico di un sensore con grafene⁽³⁸⁾.

Oltre a questo tipo di adsorbimento, il grafene può essere funzionalizzato da diversi gruppi chimici (come ad esempio -OH, -F) formando grafene ossido o grafene fluorurato.

E' stato dimostrato che un singolo strato di grafene è molto più reattivo di un foglio a 2-3 strati e i bordi sono ancor più reattivi delle superfici. Ad ogni modo, si deve precisare che, seppur esposto a condizioni severe di reazioni, il grafene rimane un materiale abbastanza inerte e non reagisce in breve tempo anche se ciascun atomo viene esposto a tutte le specie circostanti ⁽¹⁶⁾.

3.2 Metodi di produzione del grafene

Come descritto precedentemente (cfr 2.3.4), la struttura cristallina della grafite si presenta come strati sovrapposti di grafene tenuti insieme da legami interpiano di tipo van der Waals con energie di circa 2 eV/nm^2 , che rendono la grafite facilmente sfaldabile in direzione parallela al piano cristallino applicando forze contenute nell'ordine dei 300 nN/mm^2 .

Questa peculiarità rende possibile l'utilizzo di diverse tecniche per separare i piani; ad oggi, però, non esiste una tecnica ottimale ed il costo per ottenere grafene di alta qualità e quantità rappresenta il limite più importante sull'intera ricerca riguardo questo materiale.

I metodi che risultano più utilizzati, in scala di laboratorio ed industriale, per la produzione del grafene sono:

- Esfoliazione meccanica di tipo fisico
- Crescita supportata da substrati (CVD e decomposizione termica di SiC)
- Sintesi Chimica
- Esfoliazione in solvente

In via sperimentale, esistono altre diverse tecniche che non vengono citate perché utilizzate ancora da pochi gruppi di ricerca. In seguito si presenteranno brevemente i primi tre metodi per poi soffermarsi sulla quarta metodologia, su cui si è sviluppato buona parte del lavoro di tesi.

3.2.1 Esfoliazione meccanica fisica

Nella versione più utilizzata e famosa, ovvero quella dello “scotch-tape”, si usa del nastro adesivo su un campione di grafite HOPG. La tecnica consiste nel porre la superficie di un cristallo di grafite sul nastro adesivo, staccare il nastro ed esfoliare così alcuni strati di materiale (Figura 3.5). Il nastro con l'impronta della grafite viene quindi ripiegato su se stesso e svolto per diverse volte. Ogni volta, i fiocchi depositi si dividono in strati sempre più sottili. Alla fine del processo, i sottili fiocchi adesivi possono essere trasferiti in maniera semplice ad un substrato isolante. L'esfoliazione meccanica, a tutt'oggi, è il metodo più semplice ed accessibile per isolare fiocchi di grafene della dimensione di alcuni micron quadri, utili per la ricerca di base sulle sue proprietà. In effetti, i campioni così preparati esibiscono le migliori caratteristiche elettriche e meccaniche. Per contro, questo metodo non si offre per una produzione di tipo industriale (^{13,16}).

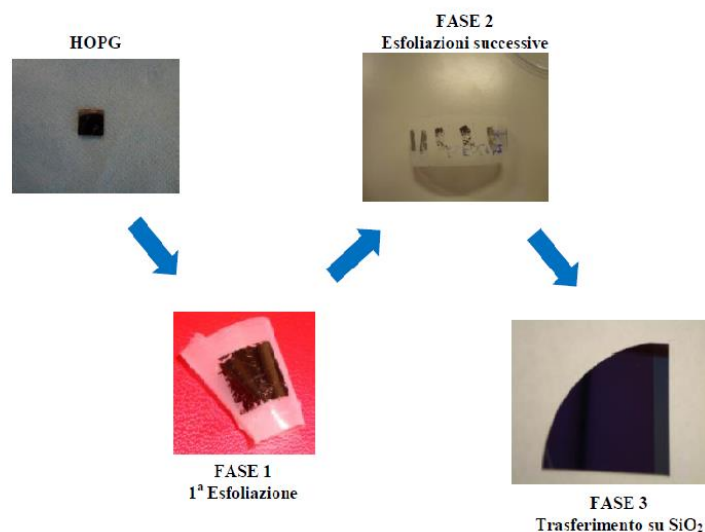


Figura 3.5 Singole fasi della tecnica “scotch tape”: nella fase 1 si ha la prima esfoliazione tramite un pezzo di nastro adesivo; l'operazione viene ripetuta più volte (Fase 2) e il materiale raccolto viene posto su un wafer di Silicio per l'eventuale caratterizzazione (Fase 3).

3.2.2 Crescita supportata da substrati

La tecnica CVD (*Chemical vapour deposition*) consente la crescita del materiale su substrati metallici, generalmente di nichel (Ni) o rame (Cu), utilizzando una miscela di idrocarburi precursori, come il metano o l'etilene in presenza di H₂ ad una temperatura compresa nell'intervallo di 700°-1000 °C.

Il meccanismo di crescita prevede una prima fase in cui il carbonio (trasportato da un flusso gassoso controllato di idrocarburi e idrogeno) diffonde nel substrato metallico.

Successivamente si raffredda il sistema con la conseguente segregazione del carbonio sulla superficie; alla fine, sfruttando l'*etching* chimico del substrato metallico è possibile staccare il piano di grafene e trasferirlo su un'altra superficie.

In Figura 3.6 sono rappresentati schematicamente i passaggi appena descritti.

La qualità del grafene prodotto dipende da:

- Spessore del film
- Temperatura
- Pressione del gas
- Concentrazione degli idrocarburi
- Velocità di raffreddamento

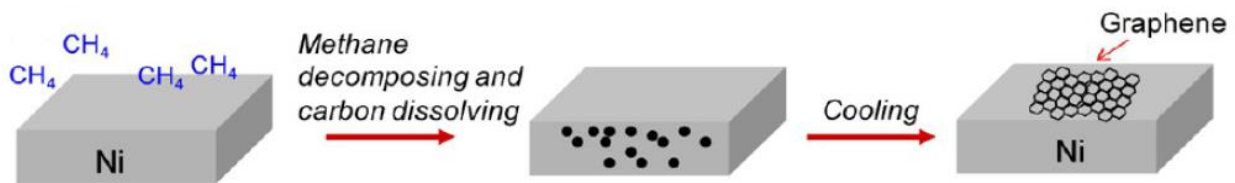


Figura 3.6 Diagramma schematico della formazione di grafene su substrato a base di Nichel.

Un altro metodo prevede la decomposizione termica di carburo di silicio che avviene tramite riscaldamento a 1300 °C della camera dove è posto il substrato; queste condizioni provocano la sublimazione degli atomi di silicio, mentre quelli del carbonio rimasti in superficie si riorganizzano e si strutturano in piani di grafene.

Particolare attenzione deve essere posta sul riscaldamento che porta la camera a temperature superiori ai 1600 °C nella fase di grafitizzazione, al controllo della pressione tramite camera da ultravacuo (UHV) e alla creazione di un'atmosfera inerte (spesso si fa fluire Argon a 900 mbar per evitare reazioni non desiderate sulla superficie).

Nonostante queste tecniche permettano di ottenere film delle dimensioni laterali dell'ordine del centimetro, nel caso della CVD, ad esempio, i fogli di grafene richiedono il trasferimento su substrati isolanti per poter essere utilizzate nelle applicazioni, mentre su SiC si ottengono cristalli composti da una moltitudine di piccoli domini, poco omogenei tra loro (^{13,16,39}).

3.2.3 Sintesi chimica

Questo metodo di produzione si basa sulla procedura Hummers che esiste già dal 1971 per ottenere grafene ossido (⁴⁰).

Tale metodo prevede l'utilizzo di grafite HOPG, la quale subisce dei trattamenti di ossidazione con acido solforico concentrato, acido nitrico e permanganato di potassio. Una conseguenza di questi trattamenti sono la formazione di legami sui piani di grafene di gruppo ossidrilici (-OH) e carbossilici (-COOH) che rendono il materiale altamente idrofilo e facilmente esfoliabile in acqua o solventi polari. A questo punto, dove la procedura Hummers si conclude, segue una fase di riduzione e disidratazione (solitamente tramite idrazina) con la

quale si arriva all'ottenimento di grafene ridotto. Nella Figura 3.7 sottostante si può notare questo processo di esfoliazione nei suoi tre step principali.

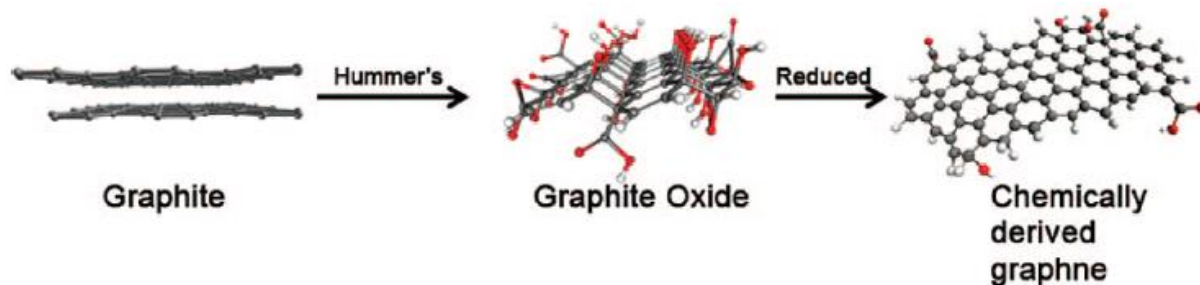


Figura 3.7 Diagramma del processo di produzione per via chimica del grafene tramite grafene ossido⁽⁴⁴⁾.

I vantaggi principali di questo metodo sono il basso costo e la scalabilità del processo su larga scala; tuttavia il materiale ottenuto presenta una difettosità maggiore, una resa minore di nanoparticelle monostrato rispetto alle tecniche precedenti e nel suo complesso prevede l'utilizzo di solventi altamente tossici e corrosivi^(13,16,41).

3.2.4 Esfoliazione da solvente

L'esfoliazione da solvente è la tecnica usata durante la presente attività di tesi e per questo ci si soffermerà maggiormente rispetto agli altri metodi di produzione.

Le tecniche di esfoliazione, chimica e meccanica, a differenza di quelle di sintesi su substrati (chiamate anche *bottom-up*), consistono nella separazione dei singoli piani di grafite, poiché l'obiettivo ultimo è riuscire ad ottenere su larga scala il singolo strato di grafene, sono cioè tecniche *top-down*.

La procedura dell'esfoliazione da fase liquida, è costituita da diverse operazioni, ognuna delle quali può essere modificata nelle sue variabili operative (durata, potenza, concentrazioni, temperatura, pressione) rendendo ciascuna procedura diversa dall'altra.

Generalmente, si ottengono le dispersioni trattando, in un bagno ad ultrasuoni, polvere di grafite dispersa in un solvente, in modo che l'energia fornita dagli ultrasuoni favorisca l'intercalazione del solvente tra i piani della grafite e la separazione tra gli stessi. La potenza del bagno, tuttavia, ha un ruolo fondamentale poiché, se troppo elevata, può determinare la rottura dei fogli di grafene⁽⁴²⁾. Dopo la sonicazione, si ottiene un liquido costituito da una fase omogenea e da un gran numero di aggregati macroscopici che possono essere separati attraverso un'operazione di centrifugazione.

Le variabili su cui è più intensa l'attività di ricerca in questo metodo di produzione sono:

- la scelta del solvente adatto
- il materiale grafitico di partenza

- la scelta del tipo di ultrasuoni (bagno o sonicatore ad alta potenza)
- la durata della sonicazione e centrifugazione (^{13,44}).

Per quanto riguarda la scelta del solvente, quelli maggiormente utilizzati sono NMP (N-metil-2-pirrolidone) e DMF (N,N-dimetilformammide), tra i solventi organici, e acqua più tensioattivi, tra i solventi inorganici.

Generalmente, i solventi organici sono più indicati per questa metodologia grazie alle forti interazioni che s'instaurano tra solvente e superfici carboniose favorendo il processo di esfoliazione.

Dal punto di vista termodinamico, l'esfoliazione avviene se il costo energetico netto è molto piccolo; questo bilancio è espresso tramite l'entalpia di mescolamento ΔH_{mix} (per unità di volume, v_{mix}) attraverso l'equazione (3.3) proveniente dal modello di Hildebrand-Scratchard:

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V_{mix}} = \frac{2}{T_{flake}} (\delta_G - \delta_{sol})^2 \varphi \quad (3.3)$$

dove $\delta_i = \sqrt{E_{sur}^i}$ è la radice quadrata della tensione superficiale della fase i , T_{flake} è lo spessore del foglio di grafene e φ è la frazione volumetrica del grafene, i pedici G e Sol si riferiscono rispettivamente alla grafite e al solvente.

L'entalpia di mescolamento dipende, quindi, dalla geometria del nanomateriale e dalla sua tensione superficiale, che per la grafite è definita come l'energia (per l'unità d'area) necessaria a superare le forze di Van der Waals nell'esfoliazione di due piani lamellari. Dall'equazione (3.3), si attende che i solventi migliori per l'esfoliazione siano quelli con tensione superficiale vicina a quella del grafene.

Ciò viene analizzato misurando l'assorbanza ottica, A , dopo centrifugazione blanda con uno spettrofotometro in un range di lunghezza d'onda tra i 200-1000 nm (UV/Vis), poiché il valore di A si può considerare costante con buona approssimazione.

In seguito, usando l'equazione di Lambert-Beer:

$$A = \alpha C_g L \quad (3.4)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento (specifico per ogni solvente e funzione della lunghezza d'onda del raggio usato) e L è il cammino geometrico, si ricava C_g , ovvero la concentrazione di grafite/grafene rimasta nella provetta.

Come scritto precedentemente, la concentrazione della fase dispersa presenta un picco per solventi la cui energia superficiale è prossima a quella della grafite (che è attorno ai 70-80 $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$); ciò implica che l'entalpia di mescolamento deve essere quasi nulla e che le interazioni solvente-grafite debbano essere di tipo Van der Waals più che di carattere covalente (⁴⁴).

L'equazione 3.4, inoltre, indica un range tra i 35-45 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ per la tensione superficiale dei solventi più idonei all'esfoliazione, valore confermato da diverse prove sperimentali⁽⁴⁵⁻⁵¹⁾.

Come evidenziato dalla Tabella 3.1 e da altri articoli di letteratura, i solventi organici NMP e DMF sono tra quelli che presentano tensione superficiale idonea, per cui sono i maggiormente usati per il processo di esfoliazione in fase liquida.

Tabella 3.1. Tensione superficiale e peso residuo di soluzioni di grafite in solventi organici⁽⁵²⁾.

Solvent	Surface tension (mJ m^{-2})	Remaining after 4000 r.p.m. of centrifugation	
		Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	wt% remaining
NMP	41	88.9	35.56
TMU	34.7	88.28	35.31
DMF	35.2	96.67	38.67
THF	26.4	76.03	30.41
Acetone	23.7	66.6	26.64
Ethanol	22.27	10.32	4.128
Formamide	58.35	3.67	1.468

Questi tipi di solventi, però, presentano alcuni svantaggi tra i quali:

- alti punti di ebollizione (153°C per la DMF, 202°C per l'NMP a pressione atmosferica) e quindi elevato costo energetico di essiccazione per ricavare la fase dispersa secca.
- difficoltà per la realizzazione di alcune reazioni che richiedono solventi non polari o che richiedono un ambiente privo d'acqua (NMP e DMF sono solventi polari e igroscopici)
- sono solventi infiammabili e tossici⁽⁵³⁾.

Per queste ragioni sono presenti diversi studi di letteratura che utilizzano altri tipi di solventi, in particolare le soluzioni acquose in presenza di tensioattivi. Questi ultimi sono necessari per diminuire la tensione superficiale tra solvente e grafite e garantire l'esfoliazione del materiale.

I tensioattivi più utilizzati sono: SDS (Sodio dodecilsolfato), COL (Colato di sodio), TCNQ (tetracianochinodi-metano), CTAB (bromuro di esadeciltrimetilammonio)⁽⁵⁴⁻⁵⁷⁾

Queste soluzioni non presentano problemi di tossicità/infiammabilità, hanno punti di ebollizione più bassi (quindi più facili da rimuovere) ma presentano un grado di esfoliazione finale sensibilmente più basso⁽⁵⁵⁾.

Per caratterizzare la qualità della fase dispersa alla fine del processo si valutano tre parametri dei fogli di grafite: <N>, numero di strati; <L>, lunghezza caratteristica; <W>, larghezza caratteristica.

In Figura 3.8 si rappresenta l'andamento di questi parametri in funzione della velocità di centrifugazione e del tempo di sonicazione. Si nota che una maggior velocità di rotazione diminuisce la concentrazione della soluzione; questo perché la dispersione non è più omogenea ma si separa in una fase pesante e una più leggera; in particolare sia lo spessore sia

le dimensioni caratteristiche del surnatante diminuiscono con l'aumentare della velocità di rotazione.

I parametri suddetti hanno un andamento simile aumentando il tempo di sonicazione: ciò significa che se da un lato le particelle di grafite si riducono allo spessore tipico del grafene con pochi strati, dall'altro lato le dimensioni nel piano si riducono notevolmente, arrivando ad essere quasi sempre sotto l'ordine del μm (⁴⁷).

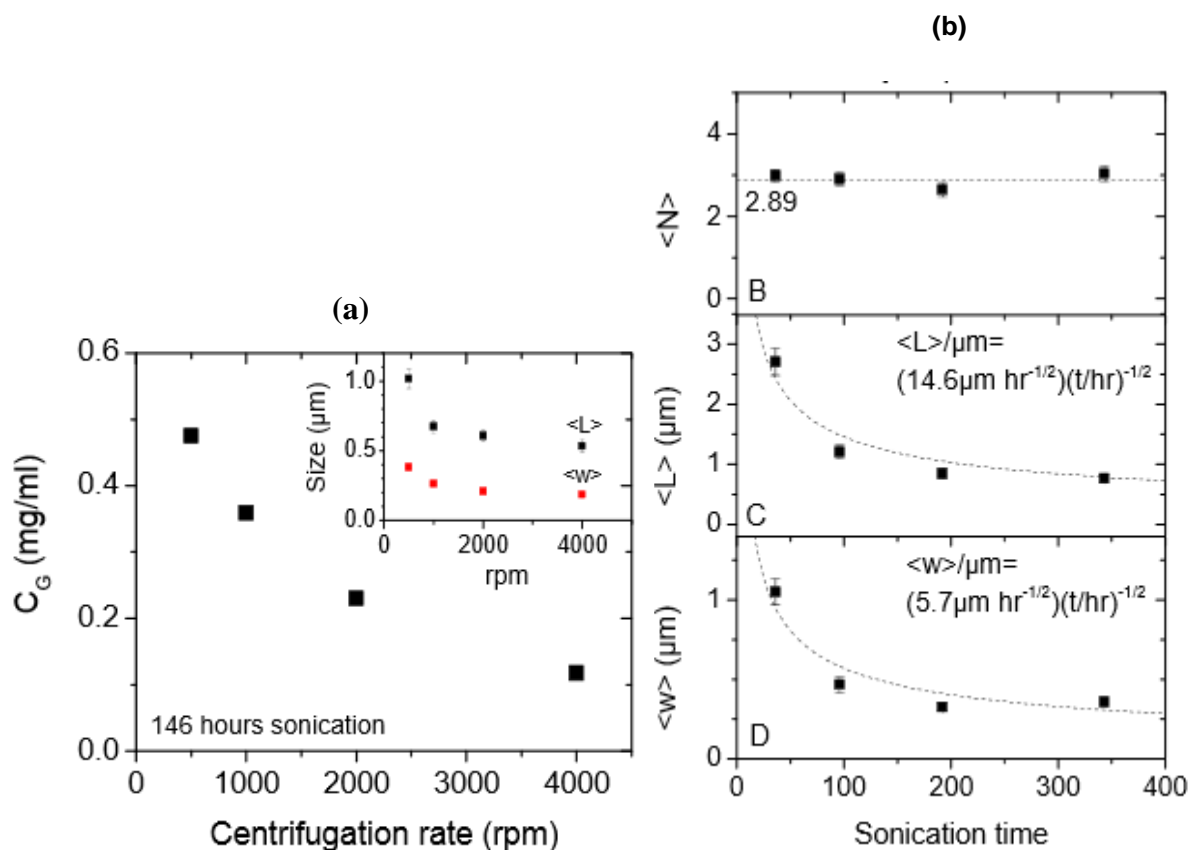


Figura 3.8. (a) Variazione della concentrazione di grafene e delle dimensioni caratteristiche (nel riquadro) in funzione della velocità di centrifugazione; (b) Variazione delle dimensioni caratteristiche e dello spessore del grafene in funzione del tempo di sonicazione (⁴⁷).

3.2.5 Confronto tra i metodi di produzione

Alla luce di quanto descritto nei paragrafi precedenti risulta evidente che esistono diversi tipi di metodi di produzione del grafene, ciascuno con caratteristiche differenti come il numero di strati, la purezza, il contenuto in ossigeno, la cristallinità e la forma (*nanopellets* o fogli).

In funzione delle caratteristiche specifiche che si esigono dal materiale è opportuno scegliere il metodo di produzione adatto.

In Figura 3.9 viene riportato un grafico che offre una classifica schematica dei metodi di produzione principali per prezzo e per la qualità del materiale prodotto. Oltre a ciò viene fatta

notare la differenza di scalabilità tra i metodi, ovvero l'adattabilità di ciascuno ad essere sfruttato su larga scala per produrre grafene in grande quantità.²

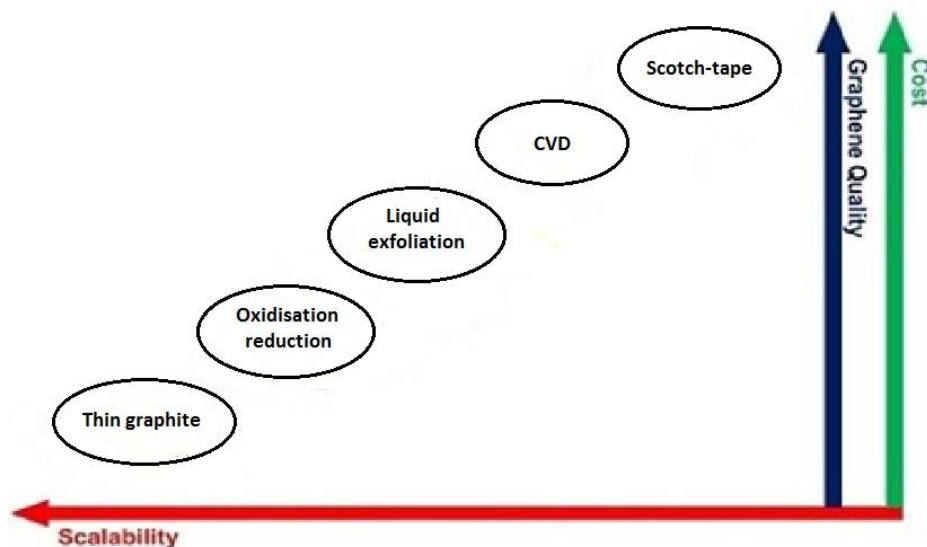


Figura 3.9 Influenza del metodo di produzione del grafene su costo, qualità e scalabilità industriale.

Il metodo di esfoliazione da solvente risulta essere un compromesso tra qualità, costo e scalabilità del processo; in particolare, in molte applicazioni per nanocompositi polimerici, la quantità di grafene, seppur non irrisoria in quantità, non deve essere necessariamente *monolayer* per dare al materiale miglioramenti sensibili delle performance fisico-chimiche⁽³⁵⁾. In questo senso, quindi, l'esfoliazione via solvente può considerarsi il percorso più idoneo per la produzione di nanocompositi con grafene che riescano a raggiungere anche un utilizzo in volumi relativamente elevati.

3.3 Il grafene nei polimeri

Le caratteristiche superiori del grafene rispetto ai polimeri migliorano anche i rispettivi compositi polimerici, manifestando dei miglioramenti per quanto riguarda proprietà meccaniche, termiche, di barriera, elettriche e di reazione al fuoco.

In gran parte delle applicazioni, i nanocompositi con grafene hanno proprietà meccaniche ed elettriche migliori di quelli con grafite.

Le caratteristiche fisico-chimiche dipendono dalla distribuzione degli strati di grafene nella matrice polimerica e dai legami in superficie^(34,58).

La grafite naturale non è compatibile con i polimeri organici e non forma compositi omogenei; al contrario il grafene ossido (GO) è molto più compatibile e viene utilizzato al posto del grafene quando il prodotto deve avere caratteristiche di isolante elettrico^(59,60).

² Fonte: <http://www.cambridgenetwork.co.uk/>

Sono ancora in corso numerose indagini sperimentali per superare i limiti della sintesi di questi nanocompositi che vertono soprattutto su:

- funzionalizzazione dei fogli di grafene
- omogeneizzazione della dispersione aumentano più possibile l'esfoliazione
- effettiva miscelazione del grafene ossido e del grafene nel polimero
- compatibilizzazione delle proprietà e dell'interfaccia delle due diverse fasi
- controllo della distensione (*folding*), accartocciamento (*crumpling*) e flessione (*bending*) dei fogli di grafene⁽⁶¹⁾.

3.3.1 Proprietà dei nanocompositi

Gran parte dei nanocompositi prodotti con il grafene sono sviluppati con concentrazioni di carica molto basse (inferiori al 3%) e solo in pochi casi si usano concentrazioni alte (comunque non superiori al 15%); ciò è giustificato dal fatto che il grafene risulta essere un materiale piuttosto costoso da produrre che comunque aumenta le performance del nanocomposito già a piccole percentuali.

I miglioramenti maggiormente riscontrabili nei nanocompositi polimero-grafene riguardano:

I. PROPRIETA' MECCANICHE.

Il grafene aumenta sensibilmente il modulo di resistenza a trazione grazie soprattutto al rapporto di forma (*aspect ratio*) e allo stesso modulo a trazione del filler. Nella Tabella 3.2 viene presentata una lista dei nanocompositi con filler grafiteici e le rispettive variazioni delle proprietà meccaniche, in particolare per quanto riguarda il modulo elastico (E), modulo di resistenza a trazione (TS) e modulo a flessione.

Tabella 3.2. Proprietà elettriche dei nanocompositi polimerici con materiali grafitici⁽⁶²⁾

Matrix	Filler type	Filler loading (wt.% ^a , vol.% ^b)	Process	% Increase E	% Increase TS	% Increase flexural strength
Epoxy	EG	1 ^a	Sonication	8	-20	
	EG	1 ^a	Shear	11	-7	
	EG	1 ^a	Sonication and shear	15	-6	
	EG	0.1 ^a	Solution			87
PMMA	EG	21 ^a	Solution	21		
	GNP	5 ^a	Solution	133		
PP	EG	3 ^b	Melt			8
	xGnP-1	3 ^b	Melt			26
	xGnP-15	3 ^b	Melt			8
	Graphite	2.5 ^b	SSSP		60	
LLDPE	xGnP	15 ^a	Solution		200	
	Parrafin coated xGnP	30	Solution		22	
HDPE	EG	3 ^a	Melt	100	4	
	UG	3 ^a	Melt	33		
PPS	EG	4 ^a	Melt			-20
	S-EG	4 ^a	Melt			-33
PVA	GO	0.7 ^a	Solution		76	
	Graphene	1.8 ^b	Solution		150	
TPU	Graphene	5.1 ^b	Solution	200		
	Sulfonated Graphene	1 ^a	Solution		75	
PETI	EG	5 ^a	<i>In situ</i>	39		
		10 ^a	<i>In situ</i>	42		

II. PROPRIETA' TERMICHE.

La stabilità e la conducibilità termica del grafene (cfr § 3.1.4) incidono positivamente sulla stabilità termica dei nanocompositi ottenuti; la geometria dei filler conferisce un carattere anisotropo alla conducibilità termica del materiale che nel piano parallelo alle particelle può essere 10 volte superiore a quello in direzione perpendicolare.

Il polimeri più studiati, in questo senso, sono le resine epossidiche in cui una carica del 5% di GO porta a una conducibilità termica di circa 1 W/mK, valore quattro volte maggiore di quello della resina pura; arrivando ad una valore del 20% di carica si può raggiungere una conducibilità di 6.44 W/mK.

Per quanto riguarda la stabilità termica si è arrivati a produrre nanocompositi che raggiungono temperature di inizio decomposizione (*onset*) di 100 °C superiori a quelle del polimero puro, dove lo studio però era effettuato in ambienti non ossidativi (ovvero riscaldando in ambiente costituito da argon o azoto)^(61,62).

III. PROPRIETA' ELETTRICHE.

L'aumento della conducibilità elettrica è dovuta alla formazione di un *network* conduttivo costituito da soli fogli di grafene nella matrice polimerica.

Nella Tabella 3.3 si mostrano le variazioni significative di questa proprietà del materiale in funzione del polimero, del metodo di produzione e del tipo di filler carbonioso. Le correlazioni tra questi fattori sono difficili da stabilire, tuttavia è importante notare che il più alto valore di conducibilità elettrica è stato ricavato utilizzando concentrazioni di grafene molto basse, in comparazione agli altri tipi di filler.

Tabella 3.3 Proprietà elettriche dei nanocompositi polimerici con materiali grafitici⁽⁶²⁾

Matrix	Filler	Filler loading (wt.% ^a , vol.% ^b)	Process	σ (S m ⁻¹) of matrix	σ (S m ⁻¹) of composite
Epoxy	EG	3.00 ^a	Sonication	1E-13	1E-4
	EG	2.50 ^b	Solution	1E-15	1E-2
	Graphene	0.52 ^b	Solution	1E-10	1E-2
PMMA	NanoG	0.68 ^b	<i>In situ</i>	1E-13	1E-3
	EG	1.00 ^a	Solution	1E-15	1E-3
	EG	10 ^a	<i>In situ</i>	-	77.65
PS	NanoG	1.00 ^a	<i>In situ</i>	1E-14	1E-4
	Graphene	0.10 ^b	Solution	1E-16	1E-5
	GNS ^{C4P}	0.40 ^b	Solution	1E-14	1E-5
	GNS ^{C4P}	0.10 ^b	Solution	1E-14	4
	GNS ^{8B}	0.20 ^b	Solution	1E-14	1E-5
	GNS ^{5D}	0.30 ^b	Solution	1E-14	1E-5
	Graphene	-	Solution	1E-16	24
	Graphene	2.0 ^a	<i>In situ</i>	1E-10	1E-2
	EG	1.50 ^b	<i>In situ</i>	1E-16	1E-4
K-GIC	8.20 ^a	Solution	NA	-	
Nylon-6	EG	1.50 ^b	<i>In situ</i>	1E-15	0.1
	FG	0.75 ^b	<i>In situ</i>	1E-15	1E-5
PP	xGnP-1	3.00 ^b	Coating	1E-12	0.1
	xGnP-1	3.00 ^b	Solution	1E-12	1E-2
	xGnP-15	7.00 ^b	Melt	1E-12	1E-3
	xGnP-15	5.00 ^b	Coating	1E-12	0.1
	EG	0.67 ^b	Solution	1E-16	0.1
HDPE	EG	3.00 ^a	Melt	1E-16	1E-8
	UG	5.00 ^a	Melt	1E-16	1E-10
PPS	EG	4.0 ^a	Melt	1E-12	1E-3
	S-EG	4.0 ^a	Melt	1E-12	1E-2
PANI	Graphite	1.5 ^a	<i>In situ</i>	5.0	3300.3
	GO	-	<i>In situ</i>	2.0	1000
PVDF	FGS	2.0 ^a	Solution	1E-11	1E-2
	EG	5.0 ^a	Solution	1E-11	1E-3
PVA-S PET	NanoG	0.2 ^a	Solution	1E-13	1E-3
	Graphene	0.47 ^b	Melt	1E-14	7.4E-2
Polycarbonate	FGS	2.0 ^a	Melt	1E-14	1E-9
	Graphite	12	Melt	1E-14	6.6E-11

IV. BARRIERA AI GAS.

L'introduzione di fogli di grafene o GO può ridurre significativamente la permeabilità ai gas attraverso la matrice polimerica; questo è dovuto alla formazione di un network percolante che produce un percorso tortuoso alla diffusione delle molecole di gas, la cui diffusione risulta notevolmente diminuita.

Una rappresentazione schematica di tale fenomeno è rappresentata dalla Figura 3.10.

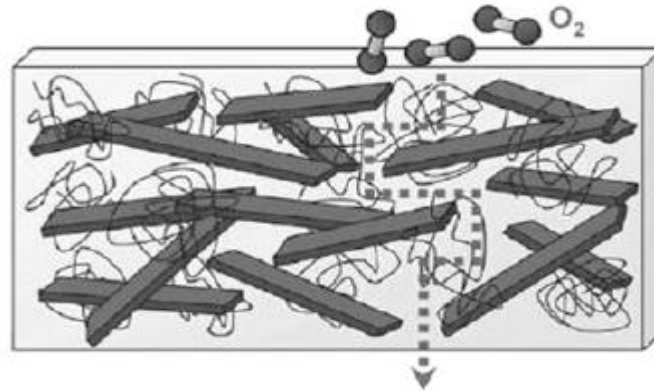


Figura 3.10. *Illustrazione della formazione di un "percorso tortuoso" da parte del filler carbonioso nel polimero⁽⁶⁴⁾*

I fattori più importanti per avere un effetto barriera accentuato sono la concentrazione di grafene, l'orientamento preferenziale delle particelle e il rapporto di forma.

Casi pratici di studio riguardo questo fenomeno sono:

- nanocompositi PP-grafene al 6,5% con una riduzione del 20% alla permeabilità dell'ossigeno
- nanocompositi policarbonato-GO al 3,5% con una riduzione di quasi il 40% alla permeabilità dell'azoto
- nanocompositi GO-poliuretano (termoplastico): in questo caso si è osservato una maggior effetto barriera per il GO funzionalizzato rispetto al GO ridotto termicamente (^{34,61-64})

3.3.2 Preparazione dei nanocompositi

I metodi di preparazione di nanocompositi dipendono dalla polarità, peso molecolare, idrofilia, presenza di gruppi reattivi, interazioni grafene e solvente ecc.

Ci sono principalmente tre modi per incorporare il polimero nella struttura lamellare del materiale:

- Polimerizzazione intercalativa in-situ
- Intercalazione da solvente
- Intercalazione da fuso

Nel primo metodo, il grafene viene prima disperso nel monomero liquido; viene aggiunto un iniziatore adatto e la polimerizzazione inizia tramite calore o radiazione. Un grande numero di nanocompositi sono preparati in questo modo tra cui polistirene, polimetilmetacrilato (PMMA), polistirene sulfonato (PSS), polimide (PI), polietilene tereftalato (PET).

Nell'intercalazione da solvente il polimero (o pre-polimero) viene solubilizzato in un certo solvente, in cui è viene disperso anche il grafene. In una seconda fase il polimero penetra nella regione lamellare della carica e infine il solvente viene fatto evaporare.

I solventi maggiormente utilizzati sono acqua, acetone, cloroformio, tetraidrofurano (THF), dimetilformamide (DMF) e toluene.

I polimeri nanocompositi maggiormente studiati sono a base di stirene-anidride maleica (SMAH), polietilene (PE), resina epossidica (EP), polistirene (PS), polipropilene (PP), polivinilalcol (PVAL) polivinilcloruro (PVC) ed etilen-vinil acetato (EVA).

Nell'intercalazione da fuso, il polimero termoplastico viene fuso e successivamente viene mescolato meccanicamente il grafene ad alte temperature usando metodi convenzionali quali estrusione o iniezione.

I polimeri nanocompositi maggiormente prodotti con questo metodo sono polipropilene (PP), polietilene ad alta densità (HDPE), polifenilsulfide (PPS) e poliammide (PA6) ⁽⁶³⁾.

3.3.3 Il grafene nei poliuretani

Gli studi svolti fino ad ora sull'utilizzo del grafene nei poliuretani riguarda soprattutto i termoplastici e gli elastomeri.

Per quanto riguarda il poliuretano termoplastico si è osservato che:

- diviene elettricamente conduttivo con solo lo 0,5% di filler carbonioso
- aumenta il suo modulo di resistenza a trazione del 300% con il 3% di grafene
- si riduce la permeabilità ad azoto dell'80-90% con il 3% di grafene ⁽⁶⁵⁾.

Per quanto riguarda i poliuretani elastomerici è stato riportato un incremento sensibile e lineare del modulo di elasticità che inizia da 10 MPa fino a 1,5 GPa con il 55% di contenuto di grafene. Questa variazione di due ordini di grandezza è dovuta dalla grande differenza tra i rispettivi moduli di Young del filler e della matrice polimerica, la quale diventa poco a poco insensibile all'eventuale presenza di difetti o conformazioni non-ideali.

E' stato osservato inoltre che la polimerizzazione *in-situ* produce un nanocomposito con caratteristiche inferiori rispetto a quella svolta in soluzione; probabilmente ciò è dovuto ai *filler* carboniosi che inibiscono la formazione delle catene dei segmenti rigidi (*hard segments*) che non sono più ordinati e caratterizzati dalla presenza di legami idrogeno con i segmenti flessibili (*soft segments*) ⁽⁶⁴⁾.

Capitolo 4

Tecniche innovative di esfoliazione

Di seguito vengono descritti i processi fisico-chimici innovativi che sono maggiormente utilizzati per la sintesi di nanocompositi polimerici.

In particolare si farà riferimento alle microonde e alla sonicazione, ovvero tecniche che agiscono fisicamente sui reagenti di partenza senza apportare modifiche alla struttura chimica di partenza. Tali metodologie vengono, infatti, definite eco-friendly perchè richiedono un consumo energetico inferiore rispetto a metodologie tradizionali e un uso minore (o nullo) di solventi nel processo produttivo.

Nel nostro caso, queste tecniche sono impiegate per il processo di esfoliazione di grafene a partire da grafite, in modo tale da evitare la via chimica che prevede l'ossidazione e la successiva disidratazione del materiale grafiteo con acidi e solventi, molto spesso tossici e infiammabili⁽⁴⁰⁾.

4.1 Microonde

Nello spettro elettromagnetico le microonde costituiscono una banda di transizione compresa fra gli infrarossi e le onde radio, così come evidenziato in Figura 4.1.

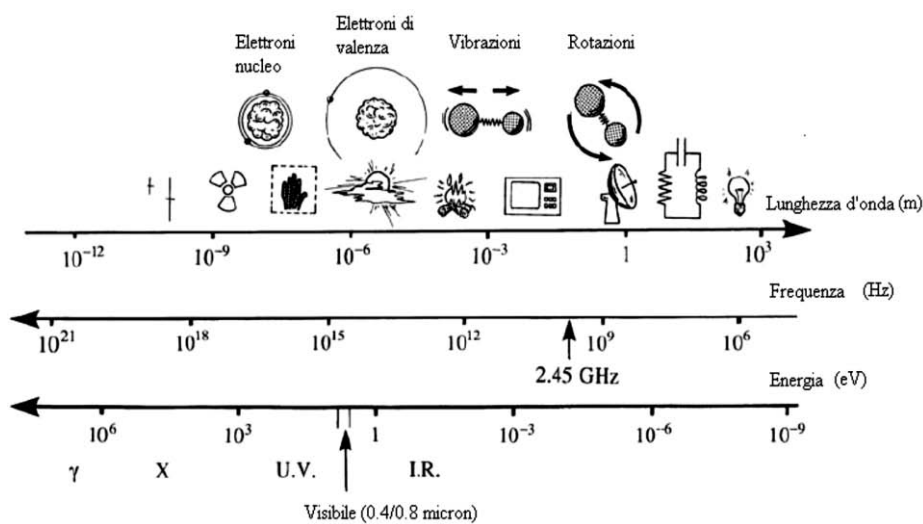


Figura 4.1. Lo spettro elettromagnetico della radiazione microonde⁽⁶⁶⁾.

Le microonde si classificano mediante due grandezze: lunghezza d'onda λ [m] e frequenza ν [sec^{-1}]; esse sono correlate secondo la seguente equazione (4.1):

$$\lambda = c/\nu \quad (4.1)$$

ove c è la velocità della luce, pari a circa $3 \cdot 10^8$ [$\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$] nel vuoto. L'energia trasmessa E [J] è data dall'equazione fondamentale (3.2):

$$E = h * \nu \quad (4.2)$$

ove h è la costante di Planck, pari a circa $6.626 \cdot 10^{-34}$ [$\text{J} \cdot \text{sec}$].

Le microonde rappresentano lo spettro tra una frequenza di 300 MHz e 300 GHz. La frequenza utilizzabile di queste radiazioni è regolata da precise normative per evitare interferenze con le telecomunicazioni; in particolare le applicazioni nell'ambito domestico/industriale devono impiegare le bande ISM (Industrial Scientific and Medical frequencies) che sono 27.12 [MHz], 915 [MHz] e 2.45 [GHz]. I forni a microonde domestici e i sistemi impiegati in laboratorio solitamente operano a 2.45 [GHz]. L'energia trasmessa dalle microonde è circa pari a 10^{-5} [eV], molto ridotta tanto che non è sufficiente per rompere legami a idrogeno o per alterare i moti Browniani delle molecole (⁶⁶).

Durante l'attività di tesi, è stato utilizzato un reattore a microonde *MicroSYNTH*, fornito da *Milestone*, di potenza nominale erogata pari a 1000 W mentre la frequenza delle radiazioni risulta pari a 2.45 [GHz]. In Figura 4.2 è presente un'immagine della strumentazione impiegata.

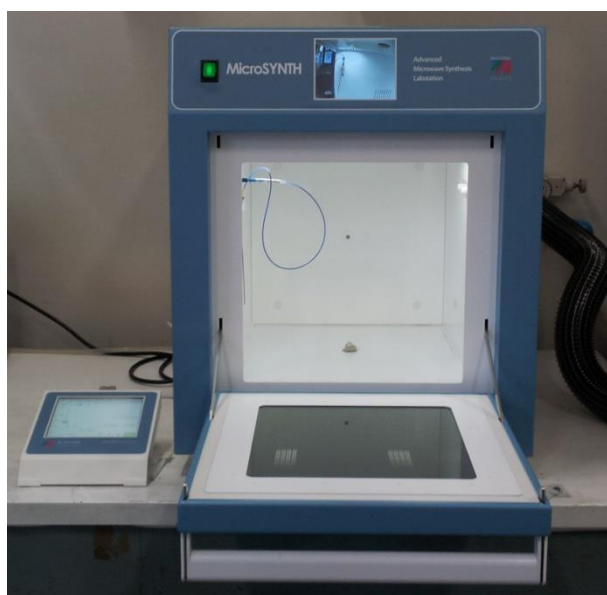


Figura 4.2. Reattore a microonde *MicroSYNTH*[®], fornito da *Milestone*.

4.1.1 Meccanismi e proprietà dielettriche

La generazione di un'onda elettromagnetica è dovuta alle proprietà dei campi elettrici e magnetici: un campo elettrico variabile, vale a dire una distribuzione di forze elettriche di intensità e direzione variabile nel tempo, produce nella zona circostante a quella interessata dalla variazione un campo magnetico variabile, una distribuzione quindi di forze magnetiche di intensità e direzione variabile, disposte perpendicolarmente alla direzione del campo elettrico⁽⁶⁷⁾. Perturbando periodicamente un campo elettrico o magnetico si viene a creare un'onda elettromagnetica che si propaga nello spazio in direzione ortogonale ad entrambi i campi come visibile in Figura 4.3. Dalla frequenza con cui il campo viene perturbato dipende la frequenza, e di conseguenza la lunghezza d'onda, con cui la radiazione si propaga. Le radiazioni generate possono essere trasmesse, riflesse e assorbite a seconda del materiale con cui interagiscono. Alcuni materiali le riflettono o le trasmettono tutte, come ad esempio metallo e plastica rispettivamente, altri materiali solo in determinate percentuali.

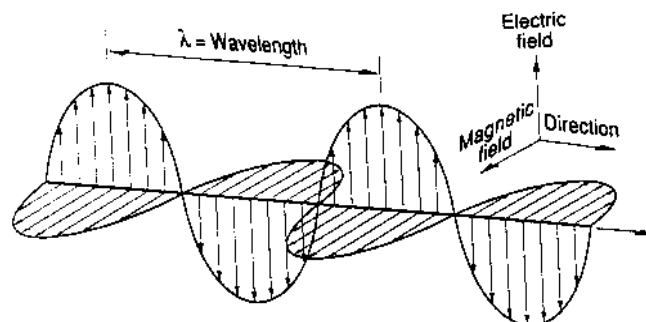


Figura 4.3. Propagazione nello spazio di un'onda elettromagnetica ⁽⁶⁷⁾

In un materiale in grado di assorbire le microonde, il campo elettrico applicato è in grado di indurre una polarizzazione delle cariche; ciò significa che vi può essere una riorganizzazione locale dei dipoli e/o l'induzione di una corrente di cariche libere. Questi due sono i meccanismi principali con i quali le microonde interagiscono con il materiale. In particolare:

- Nella polarizzazione dipolare vengono coinvolti dipoli, ovvero molecole che presentano un momento dipolare elettrico permanente nelle quali il baricentro delle cariche positive e negative è diverso. Sottoposte ad un campo elettrico oscillante questi dipoli iniziano a ruotare alternativamente in un senso e nell'altro nel tentativo di allinearsi con la direzione del campo, come illustrato in Figura 4.4.

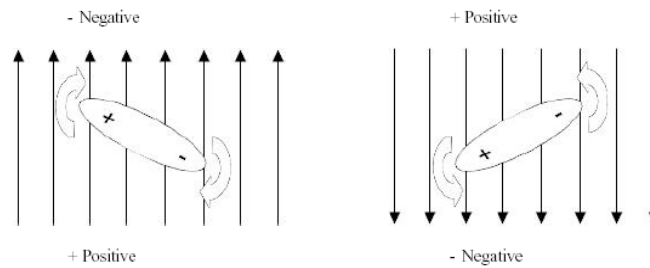


Figura 4.4. Movimento di un dipolo in un campo elettrico.

- Nella *conduzione ionica* invece cariche libere sotto l'influenza del campo elettrico oscillante si muovono generando una corrente elettrica alternata. Questo meccanismo domina sulla polarizzazione dipolare quando si opera in soluzioni ioniche ad alta conducibilità, ovvero ad alta temperatura e in presenza di ioni (^{66,68}).

Il fenomeno della polarizzazione delle cariche (dipoli o ioni) è quantificabile attraverso una grandezza complessa, la permittività dielettrica ε [F/m] (3.7):

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (4.3)$$

ε' (la parte reale) quantifica l'immagazzinamento di energia da parte del materiale mentre ε'' (la parte immaginaria) è proporzionale all'energia, assorbita dal materiale, che si trasforma in calore. La componente reale è in fase con l'eccitazione mentre la componente immaginaria presenta un ritardo. Questo da un punto di vista fisico significa ad esempio che in molecole polari sottoposte ad una radiazione di 2.45 GHz (inversione del campo elettrico ogni 10^{-12} sec) cominciano a ruotare in un senso e nell'altro per rimanere allineate al campo, ma il loro moto non è abbastanza rapido per effetto di fenomeni d'attrito. Questo ritardo è all'origine delle cosiddette perdite dielettriche, tanto maggiori quanto più elevata è la polarità delle molecole poiché in questo caso si hanno forti interazioni secondarie in grado di ostacolare maggiormente la rotazione (es. acqua, acidi organici, alcoli). Nel caso di solidi o di liquidi le molecole sono molto ravvicinate e l'ingombro ostacola ulteriormente la rotazione tant'è che di fatto in solidi e liquidi il moto non è più rotazionale ma vibrazionale. Relativamente alle cariche libere la trasformazione in calore dell'energia cinetica acquisita dagli ioni per effetto dell'irraggiamento avviene invece per opera di urti che avvengono durante la migrazione.

Le proprietà dielettriche sono affette da una serie di parametri:

- Temperatura. In alcuni sistemi l'aumento della temperatura comporta una diminuzione sia di ε' che di ε'' (es. acqua), in altri avviene il contrario (es. etanolo).
- Frequenza. Un aumento della frequenza incrementa ε' ed ε'' .
- Concentrazione ioni. In acqua e ad alte concentrazioni si ha una diminuzione di ε' a causa della solvatazione degli ioni da parte delle molecole d'acqua che così facendo "congelano" tali molecole; d'altra parte si ha anche un aumento di ε'' per effetto della

conduzione ionica.

- Solventi/umidità. Solventi polari assorbono bene le microonde e incrementano ϵ' ed ϵ'' del sistema; quelli apolari sono trasparenti alle microonde. Nel caso di polveri l'umidità è un fattore importante così come la natura dell'acqua presente (acqua interstiziale/acqua strutturale)
- Densità. Di particolare importanza nel caso di polveri; l'impaccamento contribuisce ad aumentare ϵ' e ϵ'' .

Nell'applicazione delle microonde oltre alle condizioni succitate risultano importanti la scelta del forno, il contenitore e la quantità di campione da trattare.

Il forno a microonde si costituisce di tre elementi essenziali: il magnetron (generatore di microonde), le guide d'onda (tubi metallici che convogliano la radiazione) e la cavità (una gabbia di Faraday nella quale il campione viene irradiato). I forni domestici sono *multimodali* ovvero l'applicazione della radiazione non è omogenea all'interno della cavità e la potenza applicata è abbastanza fluttuante. Per applicazioni industriali o di laboratorio occorrerebbero forni *monomodali* nei quali, oltre al controllo di una serie di variabili operative (pressione, temperatura etc.) il campo elettromagnetico è direzionato in una specifica area all'interno della quale l'irraggiamento è massimo e inoltre si può garantire un mescolamento meccanico del campione qualora fosse liquido.

Il contenitore oltre a dover resistere a specifiche condizioni (ambiente corrosivo, alti gradienti termici etc.) dovrà essere trasparente alle microonde. A tal proposito vanno bene becker in borosilicato, teflon, silice, quarzo ⁽⁶⁶⁾.

Le quantità da trattare devono essere tali da garantire un'adeguata penetrazione delle microonde nel campione. Infatti quando le microonde sono assorbite dal materiale, la loro ampiezza decresce gradualmente e la potenza trasferita diminuisce esponenzialmente con la profondità ⁽⁶⁸⁾.

4.2 Ultrasuoni

Si definiscono ultrasuoni le onde sonore di frequenza superiore ai 19 kHz, quindi non percepibili dall'orecchio umano. Intorno al 1915, Langevin elaborò e sperimentò una delle prime apparecchiature per emettere ultrasuoni. Nel 1927 si iniziò lo studio della dispersione in soluzioni colloidali o della distruzione di globuli rossi mediante strumenti ad ultrasuoni. Comunque non fu prima degli anni '50 che le apparecchiature ad ultrasuoni divennero di uso comune anche grazie ai vari studi sui trasduttori piezoelettrici. Le due principali applicazioni della tecnologia piezoelettrica applicata al campo degli ultrasuoni sono i bagni ad ultrasuoni e gli *high intensity ultrasonic liquid processors*.

I primi lavorano bene nella maggior parte delle applicazioni che richiedono la pulizia di oggetti o nella dispersione blanda di particelle in particolari solventi, senza distruggere la struttura di quest'ultime. I secondi invece sono più versatili dato che la loro potenza è regolabile dall'operatore, riescono a disperdere soluzioni di particelle in meno tempo e con più efficacia anche se spesso vanno a rovinare la loro struttura.

4.2.1 Bagno a ultrasuoni

Il presente lavoro di tesi si è avvalso di un bagno ad ultrasuoni Branson 1510 (Figura 4.5).



Figura 4.5. Bagno ad ultrasuoni Branson 1510.

Nelle apparecchiature di questo genere la frequenza della corrente alternata di rete (50/60 Hz) viene amplificata da un generatore di corrente, che applicandola ad un cristallo piezoelettrico produce piccole vibrazioni meccaniche. Tali vibrazioni longitudinali sono trasmesse al liquido sotto forma di onde ultrasoniche che consistono in un'alternanza di zone in compressione e zone in depressione. Tali variazioni di pressione fratturano il liquido nelle zone in depressione a causa della pressione negativa, creando milioni di bollicine microscopiche (cavità). All'avanzare del fronte d'onda le bollicine sono sottoposte ad una pressione positiva, oscillano ed eventualmente si accrescono fino ad una dimensione instabile di circa 100 μm di diametro. Alla fine tali bolle implodono creando milioni di onde d'urto e turbini. Durante il collasso le bollicine si riscaldano intensamente, localmente, all'interno delle bollicine, si possono raggiungere temperature di 5000°C, pressioni vicine alle 500 atmosfere, tempi di vita di pochi microsecondi e riscaldamento e raffreddamento con velocità superiori ai 10^9K/s . Sebbene questo fenomeno, conosciuto con il nome di cavitazione e rappresentato in Figura 4.6, duri pochi microsecondi, e la quantità di energia rilasciata da ogni bolla sia minima, l'energia cumulativa di milioni di bolle è estremamente alta.

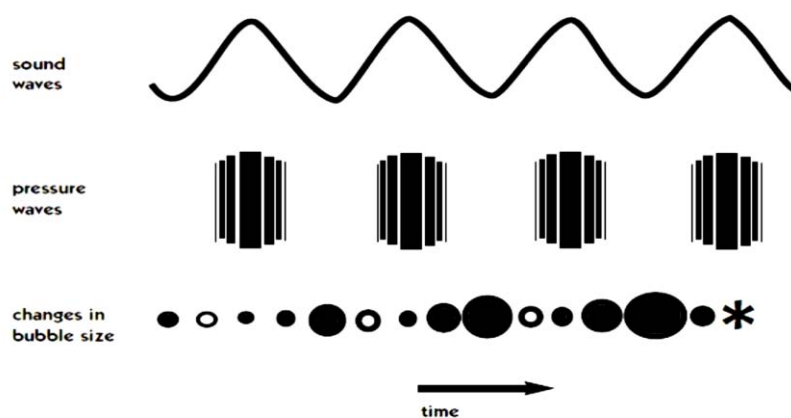


Figura 4.6. Il ciclo di cavitazione delle bolle.

Nel bagno ad ultrasuoni l'energia vibrazionale meccanica è trasferita attraverso il liquido con cui è riempito il bacino (generalmente acqua) e deve attraversare la barriera costituita dal contenitore (generalmente un becker di vetro) prima di raggiungere la soluzione; questi passaggi smorzano l'intensità della vibrazione, di per sé già relativamente modesta.

4.2.2 Sonicatore ad alta potenza (*high intensity ultrasonic processors*)

Il sonicatore usato è un *ultrasonic probe* ed è costituito da tre componenti principali: un generatore di corrente, un *converter* e una sonda o puntale (*probe* o *tip*).

Il funzionamento elettrico dell'apparecchio e la descrizione su come le onde si propagano nel mezzo sono analoghe a quelle precedenti tuttavia, in questo caso, è il puntale ad avere delle microvibrazioni ad alta frequenza che causano i fenomeni di pressione-depressione e conferire l'energia vibrazionale.

Il sonicatore utilizzato è un VC505[®], mostrato in Figura 4.7, è fornito dalla Sonics Vibra-Cell. ed è dotato di una "solid probe" lunga 254 mm e avente diametro di 13 mm. Tale sonda è infatti adatta per applicazioni che trattano volumi di soluzioni comprese fra i 10 e i 250 ml e che richiedono alte intensità di energia e l'impiego di solventi organici.



Figura 4.7. VC505[®] prodotto dalla Sonics Vibra-Cell.

Un confronto tecnico dei due tipi di sonicatori (bagno ad ultrasuoni e *tip sonicator*) viene mostrato nella Tabella 4.1; dove si può notare che la potenza nominale massima del secondo è circa 7 volte quella del secondo.

Tabella 4.1. Specifiche tecniche dei sonicatori utilizzati.

Caratteristica	Frequenza	Potenza max	Potenza effettiva assorbita
Bagno Branson 1510	42 kHz	70 watt	100%
VC505	20 kHz	500 W	100%

Capitolo 5

Tecniche di caratterizzazione dei filler e degli espansi poliuretanici

Si riportano, in questo Capitolo 5^(1,7,69), le modalità sperimentali necessarie a caratterizzare la morfologia dei materiali grafitici che svolgono la funzione da *filler* e le tecniche di caratterizzazione e analisi degli espansi poliuretanici.

In particolare verrà presentata una descrizione dei fenomeni fisico-chimici su cui si basa la strumentazione analitica impiegata, sottolineando i punti di forza e i limiti di ciascuna metodologia.

Nella prima parte verranno descritte le apparecchiature impiegate per la caratterizzazione dei filler carboniosi studiati mentre nella seconda parte l'attenzione sarà rivolta alla caratterizzazione degli espansi poliuretanici realizzati

5.1 Caratterizzazione dei filler carboniosi

Le tecniche impiegate per i filler carboniosi sono: la spettroscopia Raman, la microscopia a forza atomica (AFM), la Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR) e la Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM). Queste tecniche riguardano soprattutto la natura morfologica del materiale, si concentrano, cioè, sulla forma, sulla geometria e sull'eventuale presenza di difetti chimico/fisici.

5.1.1 Spettroscopia Raman

La spettroscopia è il principale metodo sperimentale di determinazione delle frequenze di vibrazione di una molecola. Essa si basa sull'interazione fra la molecola e la radiazione, che può portare a vari effetti fra i quali l'assorbimento e la diffusione da parte della molecola bersaglio. Nel primo caso si ottiene uno spettro di assorbimento infrarosso, nel secondo uno spettro di diffusione Raman.

Nella spettroscopia Raman in particolare la radiazione emessa da un fascio laser interagisce con i moti roto-vibrazionali delle molecole con la conseguente riemissione di luce a lunghezze d'onda diverse da quella incidente. Lo spettro che si ottiene, detto spettro Raman, fornisce così una sorta d'impronta digitale della molecola in esame, permettendone l'identificazione.

Quando una radiazione monocromatica colpisce una sostanza può provocare i seguenti effetti:

1. La maggior parte della radiazione passa attraverso il campione.
2. Una piccola parte della radiazione diffonde elasticamente in tutte le direzioni senza perdita di energia, cioè alla stessa frequenza della radiazione incidente (*diffusione elastica o Rayleigh*); tale diffusione si ritiene sia provocata da urti elastici fra quanti e molecole.
3. Una parte ancora più piccola viene invece diffusa anelasticamente cedendo (*diffusione Raman Stokes*) o acquisendo (*diffusione Raman anti-Stokes*) energia nell'interazione con la molecola, vibrando così a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali.

L'intensità della radiazione diffusa (inferiore all'intensità della radiazione incidente) dipende dunque sia dal contributo dato dallo *scattering* elastico che dallo *scattering* anelastico e questi, a loro volta, dipendono dalla struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione. Un tipico spettro della luce diffusa è generalmente dato da intensità contro *shift* in frequenza dalla radiazione eccitatrice ($\Delta\nu$ = definito come la differenza tra la radiazione diffusa emessa dal campione e quella emessa dalla sorgente, un parametro perciò indipendente dalla lunghezza d'onda del laser). Per spettro Raman, infatti, si intende generalmente la parte dello spettro contenente le linee Stokes. Esse, come già accennato, corrispondono a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali (diffusione anelastica, o effetto Raman). Il fenomeno descritto viene illustrato in Figura 5.1.

Tali differenze corrispondono alla separazione di due livelli vibrazionali e sono le frequenze caratteristiche di emissione delle molecole urtate dalla luce incidente: l'insieme di queste differenze genera lo spettro Raman del composto.

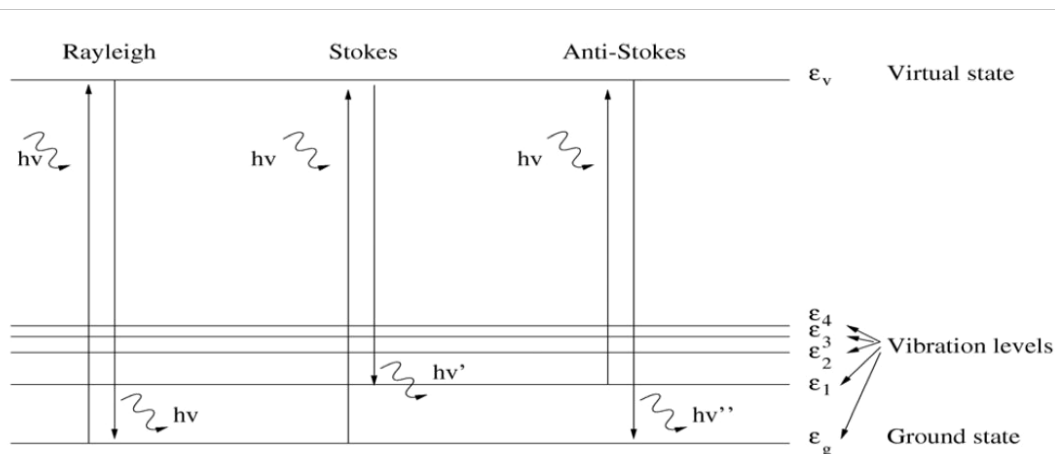


Figura 5.1. Differenze di quanti vibrazionali fra le varie componenti dello spettro Raman.

Esso trae la propria origine da assorbimento e riemissione legati ad eccitazione o rilassamenti vibrazionali. Questa radiazione diffusa può venire risolta spettralmente e registrata.

Nella spettroscopia Raman i livelli energetici della molecola vengono esplorati analizzando le frequenze presenti nella radiazione diffusa dalla molecola. In un tipico esperimento Raman, un fascio di luce monocromatica viene fatto incidere sul campione per poi rilevarne la radiazione diffusa ad un angolo ortogonale rispetto alla direzione del fascio incidente. Quando i fotoni incidenti urtano la molecola, essi possono perdere o guadagnare energia. Se la molecola assorbe parte dell'energia del fotone per passare ad uno stato eccitato, il fotone riemergerà con un'energia (frequenza) minore di quella d'incidenza andando a formare le cosiddette righe Stokes dello spettro Raman.

Se invece la molecola si trova già in uno stato eccitato (l'energia termica a temperatura ambiente eccita alcuni stati rotazionali) può cedere energia al fotone incidente che riemergerà dall'urto con un'energia maggiore andando a formare le righe anti-Stokes. La componente della radiazione diffusa nella stessa direzione d'origine senza cambiamenti di frequenza è chiamata radiazione Rayleigh.

Le righe Raman sono quindi il risultato della dispersione anelastica della radiazione incidente da parte del campione: le righe spostate a frequenze inferiori sono prodotte da molecole che cedono energia ai fotoni passando dallo stato fondamentale al primo eccitato (righe Stokes), quelle a frequenze superiori da molecole in uno stato vibrazionale eccitato che assorbono energia dai fotoni (righe anti-Stokes). Le righe Stokes sono più intense delle anti-Stokes e sono quelle utilizzate ai fini analitici. La riga con la stessa frequenza della sorgente, derivante dalla diffusione Rayleigh della radiazione incidente, è la componente di gran lunga più intensa dello spettro Raman e deve essere allontanata. Un sistema per spettroscopia Raman (Figura 5.2) è sinteticamente composto da una sorgente laser, un sistema di campionamento per inviare il fascio laser sul campione e raccogliere il segnale Raman, un sistema per separare il segnale Raman dalla componente di luce diffusa in modo quasi elastico (il cosiddetto *scattering* Rayleigh), un interferometro e un sistema di rivelazione che, fino a non molto tempo fa, era un tradizionale fotomoltiplicatore (oggi sostituito da moderni rivelatori CCD).

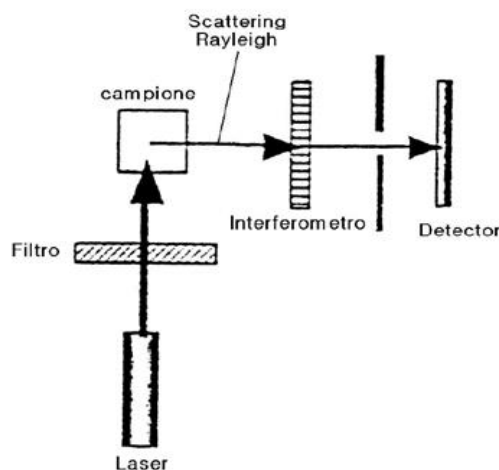


Figura 5.2. Schema di spettrometro Raman.

La scelta della sorgente di eccitazione condiziona la gran parte delle altre caratteristiche strumentali. Nella maggior parte dei campioni reali i deboli segnali Raman sono oscurati dalla fluorescenza di fondo. In genere la fluorescenza diminuisce se la frequenza d'onda passa dal visibile alla regione del vicino IR (NIR), cioè se diminuisce l'energia della sorgente di eccitazione. Questo fa sì che, come sorgenti di eccitazione, si scelgano comunemente il laser o i diodi laser (che emettono nel rosso lontano e nel NIR, riducendo la fluorescenza di fondo). Benché la fluorescenza diminuisca con l'aumentare della lunghezza d'onda, anche l'intensità del segnale Raman diminuisce nello stesso verso. Poiché l'intensità dell'segnale Raman è proporzionale alla quarta potenza della frequenza della luce diffusa, la lunghezza d'onda più lunga utilizzabile è in pratica 1064 nm. La situazione ideale prevede di scegliere la minore lunghezza d'onda laser che prevenga il fenomeno della fluorescenza senza introdurre altri problemi, come surriscaldamento del campione o la fotodegradazione.

5.1.2 Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR)

Tale tecnica è una spettroscopia di assorbimento legata ai movimenti vibrazionali di stiramento (*stretching*) e di deformazione (*bending*) delle molecole, che, rispettivamente, modificano la lunghezza e gli angoli di legame. Come è noto, infatti, vale la seguente relazione

$$E = h \cdot \nu \quad (5.1)$$

dove E è l'energia associata alla radiazione, h è la costante di Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s) e ν è la frequenza della radiazione.

Quindi, se la radiazione che colpisce la molecola ha frequenza tale che l'energia ad essa associata sia pari a quella richiesta per il moto vibrazionale di uno dei suoi legami, allora tale radiazione viene assorbita e si ha di conseguenza un aumento nell'ampiezza delle oscillazioni del sistema stesso. Poiché ogni legame assorbe radiazioni a frequenze caratteristiche, è possibile ricavare informazioni sulla presenza dei diversi gruppi funzionali in un composto e quindi sulla natura chimica di una sostanza.

Si riporta in seguito uno schema dell'apparecchiatura utilizzata, in Figura 5.3.

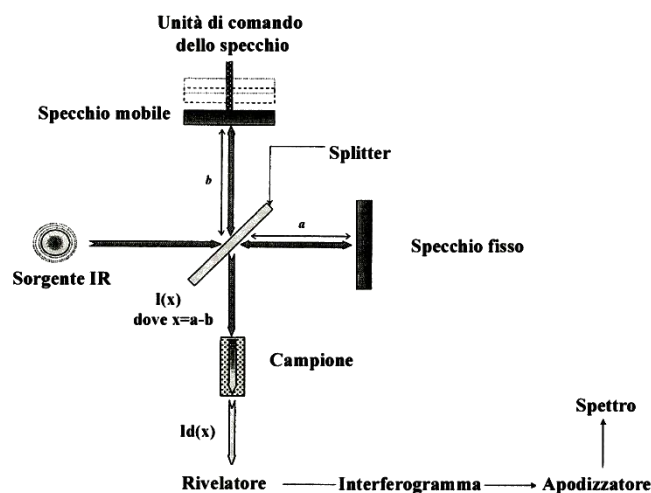


Figura 5.3. Rappresentazione schematica di uno spettrofotometro FT-IR.

L'analisi viene effettuata con uno strumento detto spettrofotometro e consiste nell'inviare verso la sostanza in esame radiazioni infrarosse di frequenze variabili, di norma tra 4000 e 400 cm^{-1} , e individuare quali di esse vengono assorbite. Per ridurre l'errore dovuto al rumore di fondo, si utilizza la strumentazione FT-IR, ossia uno spettrofotometro che lavora in trasformata di Fourier.

Il raggio in uscita dalla sorgente IR è suddiviso in due parti per mezzo di uno specchio semi-trasparente (*splitter*): i due raggi ottenuti vengono quindi sfasati tra loro, in quanto vanno a riflettersi uno su uno specchio fisso e l'altro su uno specchio mobile. I raggi provenienti dai due specchi vengono poi ricombinati tra loro e, attraversando il campione, generano l'interferogramma, che viene sottoposto a anti-trasformata di Fourier, secondo un processo detto *anodizzazione*. Alla fine pertanto si ottiene lo spettro infrarosso del campione.

Quanto detto finora, però, riguarda la spettroscopia in trasmissione. Se invece interessa l'analisi della superficie di una sostanza, si usa un'altra tecnica di campionatura, che viene detta riflettanza totale attenuata (ATR). Essa sfrutta la proprietà della luce riflessa di penetrare leggermente ($1\text{-}5\ \mu\text{m}$) sulla superficie del campione. Durante la prova quest'ultimo viene fissato sulla superficie di un cristallo (di norma in ZnSe) attraverso cui viene fatta passare la radiazione. Tale metodologia è raffigurata in Figura 5.4:

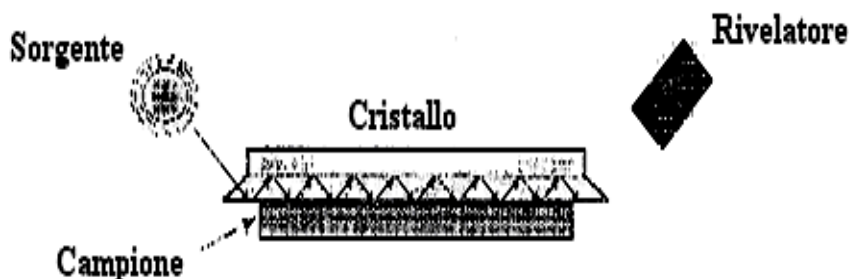


Figura 5.4. Rappresentazione schematica di un dispositivo ATR-FTIR.

La banda di assorbimento, oltre a fornire informazioni qualitative sul tipo di legami presenti, può anche fornire informazioni quantitative sul numero di molecole presenti nella sostanza. Vale, infatti, la *legge di Lambert-Beer*:

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon \cdot c \cdot \lambda \quad (5.2)$$

dove si ricorda che A è l'assorbanza, I_0 è l'intensità della radiazione che incide il campione e I è l'intensità che esso emette, ε è il coefficiente di estinzione molare, c è la concentrazione e λ è la lunghezza del cammino ottico.

Il valore di ε per ciascun picco dello spettro è una costante caratteristica di quel composto; di conseguenza la legge di Lambert-Beer può essere usata per paragonare le diverse concentrazioni di particolari legami chimici in sostanze diverse. Ad esempio, siano x e y due campioni e siano j e k i due legami di cui interessa la concentrazione; valgono allora le seguenti relazioni:

$$\left(\frac{A_j}{A_k} \right)_x = \left(\frac{c_j}{c_k} \right)_x \quad \left(\frac{A_j}{A_k} \right)_y = \left(\frac{c_j}{c_k} \right)_y \quad (5.3)$$

Se, ad esempio, una delle concentrazioni rimane costante, si possono avere delle informazioni qualitative sul valore numerico dell'altra concentrazione. Tuttavia si trattano grandezze relative e non assolute; per avere informazioni assolute sul contenuto di un determinato legame bisogna effettuare una calibrazione preventiva del metodo.

5.1.3 Microscopio a forza atomica (AFM)

Il microscopio di forza atomica (*Atomic Force Microscope* AFM) è un potente microscopio a scansione di sonda (SPM) oggi impiegato per lo studio, alla scala delle dimensioni atomiche, delle superfici di composti di varia natura: film sottili o spessi di materiali ceramici, materiali amorfi, vetri, membrane sintetiche o biologiche, metalli, polimeri, semiconduttori, ecc. Il microscopio a forza atomica è in grado di operare in aria, in UHV e in liquido (campioni biologici) e di analizzare sia materiali conduttori sia isolanti. I microscopi più potenti raggiungono una risoluzione di 0.01-1 nm lungo gli assi x , y e di 0.01 nm lungo l'asse z .

Con l'AFM è possibile avere la microtopografia di un campione su una scala che varia tra i 100 nm e i 150 μm .

Nell'AFM, una piccola punta (*tip*) di materiale conduttivo molto rigido è fissata all'estremità di una barretta o microleva (*cantilever*) che preme la punta sul campione durante il processo di misura. Ad un'osservazione ravvicinata la punta di un qualunque AFM risulta di forma arrotondata. Il raggio di curvatura terminale (*end radius*) costituisce un parametro importante per la risoluzione dello strumento.

La realizzazione di punte con raggi di curvatura sempre più piccoli costituisce uno dei limiti principali allo sviluppo della microscopia di forza atomica. L'entità della deflessione della barretta, accertata rilevando la corrente di tunnel che si crea tra la barretta e una seconda punta posta al disopra della barretta, costituisce una misura della forza che agisce tra la superficie del campione e la punta.

Nell'AFM la punta (della dimensione di pochi μm) scorre sulla superficie di un campione che si muove lungo i tre assi cartesiani mediante un movimento indotto da un meccanismo piezoelettrico. Un sistema di servocontrollo (*feedback*) consente di tenere la punta in condizioni di "forza costante" (per acquisire informazioni sulla forza di interazione tra la superficie del campione e la punta) o di "altezza costante" (per acquisire informazioni sulle variazioni in altezza del campione). Le oscillazioni del cantilever sono rilevate da un sistema ottico che registra anche lievissimi movimenti della barretta che sostiene la punta. Un diodo laser è focalizzato sulla parte posteriore riflettente della barretta. Nella misura a "forza costante", durante il movimento di scansione della superficie del campione, le variazioni in altezza provocano la deflessione del fascio laser.

Un fotoanalizzatore misura le differenze di intensità luminosa tra i due componenti del fotodiodo binario che raccoglie il fascio deflesso e le converte in una tensione che rappresenta il risultato della misura (Figura 5.5).

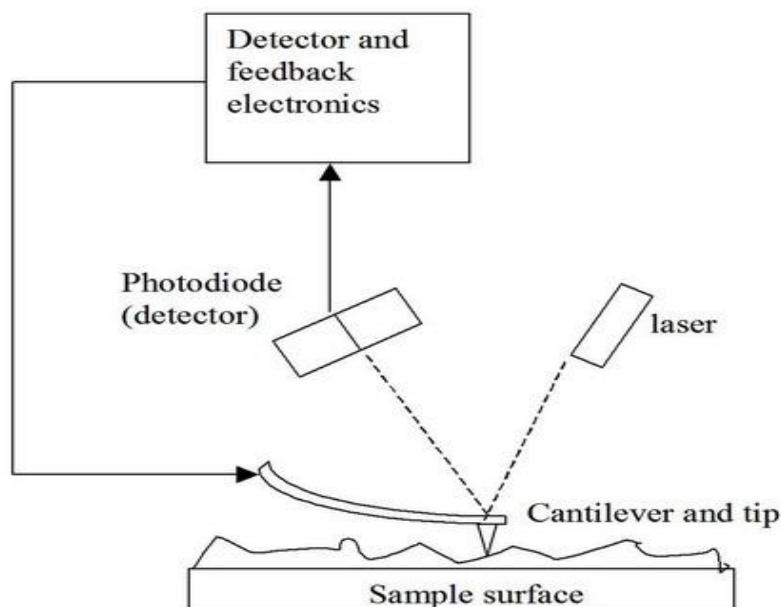


Figura 5.5. Rappresentazione schematica del funzionamento di un microscopio a forza atomica.

Nella misura ad "altezza costante" la tensione misurata è proporzionale alla forza necessaria affinché la distanza tra superficie del campione e punta sia sempre costante. Questa modalità d'impiego implica la conoscenza di parametri di calibrazione che devono essere inseriti prima dell'operazione di misura. Il sistema piezoelettrico della maggior parte degli SPM usa cilindri

di *piezoceramics* come generatori della scansione superficiale. Con piccoli spostamenti del campione questi microscopi sono in grado di misurare quantitativamente la microtopografia delle superfici, con una risoluzione laterale di 5 nm e verticale di 0.01 nm.

Il risultato dell'osservazione consiste nella produzione di una matrice tridimensionale (x, y, z) della superficie che è stata oggetto di scansione. Le prime due coordinate forniscono informazioni monodimensionali dell'oggetto, la terza fornisce la misura delle altezze (distanze tra superficie del campione e punta). La microtopografia effettiva del campione è ricostruita elaborando le informazioni relative a (i) modalità di movimento relativo tra campione e punta e (ii) risultati puntuali sulla distanza campione-punta.

Le forze che tipicamente agiscono tra punta e campione variano tra 10^{-11} e 10^{-6} N. Considerando che tra due atomi uniti da legame covalente alla distanza di ~0.1 nm agisce una forza di 10^{-9} N all'incirca, si comprende che le misure eseguite con l'impiego dell'AFM non sono distruttive.

I principali modi di funzionamento sono:

- a contatto statico (*contact mode*);
- ad assenza di contatto dinamico (*non-contact mode*);
- a contatto dinamico (*dynamic mode*).

Durante il lavoro di tesi le analisi AFM sono state effettuate con il metodo di funzionamento a contatto statico, in cui la punta poggia sul campione in seguito all'azione esercitata dal sistema piezoelettrico sulla leva che alloggia la punta. La deflessione della microleva è misurata e confrontata con il valore atteso. Se la deflessione misurata è diversa dal valore atteso il sistema di servocontrollo esercita una tensione sul sistema piezoelettrico in modo che, allontanando o avvicinando la punta dalla superficie, si ripristina il valore atteso della deflessione. La tensione applicata al sistema piezoelettrico è una misura del profilo della superficie del campione.

L'immagine finale si ottiene esprimendo questa tensione in funzione della posizione relativa del campione (immagine in deflessione).

Il microscopio a forza atomica presenta diversi vantaggi rispetto al microscopio elettronico: diversamente da quest'ultimo, che fornisce una proiezione bidimensionale di un campione, l'AFM produce un reale profilo tridimensionale della superficie; inoltre i campioni analizzati da un microscopio a forza atomica non richiedono nessun trattamento speciale (metallizzazione e grafitizzazione) che potrebbe modificare o distruggere irrimediabilmente il campione. Mentre un microscopio elettronico per un funzionamento corretto necessita di un costoso ambiente sottovuoto, la maggior parte delle modalità operative del microscopio ad interazione atomica funzionano perfettamente nell'ambiente normale o perfino in un ambiente liquido. Ciò lo rende un ottimo strumento per lo studio di macromolecole biologiche e di organismi viventi.

D'altra parte, il principale svantaggio del microscopio a forza atomica rispetto al microscopio elettronico a scansione (SEM) consiste nelle dimensioni dell'immagine: quest'ultimo è in grado di mostrare un'area dell'ordine del millimetro per millimetro ed una profondità di campo dell'ordine del millimetro; il microscopio a forza atomica può invece riprodurre solo una profondità dell'ordine del micrometro ed un'area massima di circa 100 per 100 micrometri. Un altro inconveniente di tale strumento è che l'elevata risoluzione e la qualità delle immagini sono limitate dal raggio di curvatura della sonda e una scelta errata della sonda può portare anche alla formazione di artefatti. Inoltre l'AFM non è in grado di analizzare le immagini altrettanto velocemente di un microscopio elettronico a scansione: per effettuare la scansione di un'area ci vogliono tipicamente diversi minuti con un microscopio a forza atomica, mentre un microscopio elettronico a scansione (una volta effettuato il vuoto nella colonna) è in grado di esplorarla quasi in tempo reale (anche se con una qualità relativamente bassa). I lunghi tempi impiegati per formare l'immagine possono anche portare molto spesso al *drift* termico dell'immagine. Per questo motivo il microscopio a forza atomica può non rilevarsi adatto per misurare in modo accurato le distanze tra gli artefatti di tali immagini.

Infine molte immagini AFM sono caratterizzate dall'isteresi dei materiali piezoelettrici e dai disturbi nella trasmissione prodotta da alterazione o disordine nei segnali fra i diversi canali degli assi (x,y,z). L'immagine deve essere perciò post-processata e filtrata con un opportuno software.

5.1.4 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)

Il TEM sfrutta l'interazione che avviene fra un fascio accelerato di elettroni (del diametro di qualche decina di Å) ed il materiale analizzato, per trarre delle informazioni sulla struttura massiva del campione. Il fascio elettronico è prodotto da un filamento di tungsteno riscaldato ad elevatissime temperature, situato nella parte alta della colonna sotto vuoto; tale fascio viene accelerato verso il basso della colonna tramite alto voltaggio (50÷120kV) e condensato da lenti elettromagnetiche per attraversare una sezione del campione opportunamente assottigliata (100 nm o anche meno) tramite microtomizzazione. Lo spessore del campione deve essere sufficientemente sottile in modo da consentire che alcuni degli elettroni incidenti siano in grado di attraversarlo; durante tale attraversamento molti elettroni sono assorbiti ed altri, in corrispondenza a disuniformità di arrangiamento atomico del cristallo, sono deviati irregolarmente.

Dopo aver attraversato il campione, il fascio viene focalizzato da una lente obiettivo, quindi allargato e proiettato su uno schermo fluorescente. Le zone dello schermo che appaiono scure sono dovute appunto ad un'irregolare deviazione degli elettroni da parte delle dislocazioni della struttura cristallina, o alla presenza, come nel caso dei materiali nanocompositi, di particelle di diversa densità disperse nella matrice del campione.

Una rappresentazione schematica di questo tipo di Microscopia è presente in Figura 5.6.

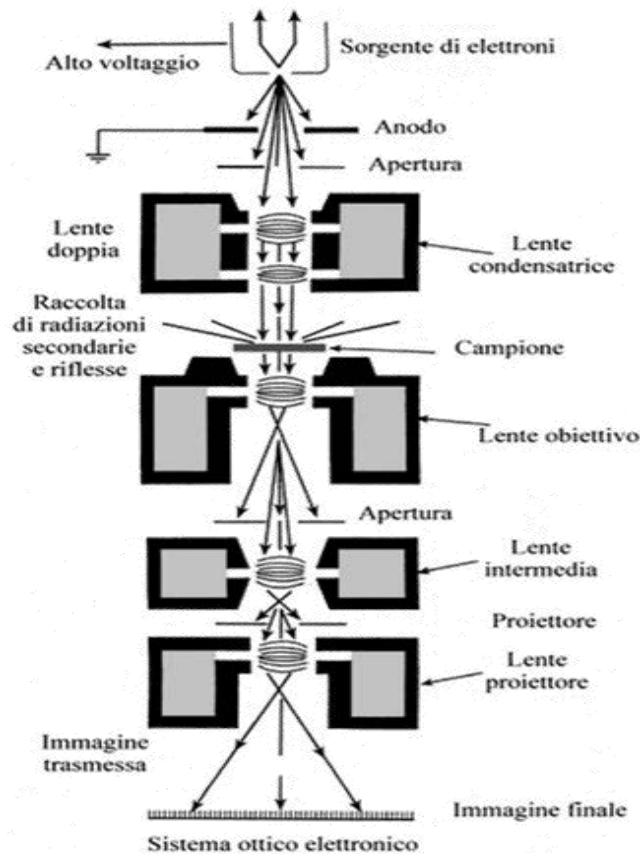


Figura 5.6. Rappresentazione schematica del microscopio TEM.

5.2 Caratterizzazione degli espansi poliuretanic.

Per la caratterizzazione degli espansi poliuretanic è opportuno dividere le analisi in più categorie:

- Reazione al fuoco: test di Indice di Ossigeno.
- Caratterizzazione fisica: calcolo della densità apparente, caratterizzazione meccanica con prove di compressione al dinamometro e analisi di conducibilità termica.
- Caratterizzazione termica: analisi tramite Termogravimetria.
- Caratterizzazione morfologica: analisi con Microscopio a Scansione Elettronica Ambientale (ESEM)

5.2.1 Reazione al fuoco degli espansi poliuretanic

Ai fini di caratterizzare il comportamento al fuoco dei polimeri sono stati sviluppati svariate tipologie di prove differenziate dal modo di valutare il trasporto di calore e di materia. Generalmente, nel tentativo di fornire adeguate informazioni sul contributo all'incendio di un oggetto esposto al fuoco (integro o un campione di esso), questi test cercano di replicare uno

degli scenari citati al §2.1.2. In particolare gli scenari d'incendio si possono classificare in tre regimi principali: ignizione (nel quale si valuta l'infiammabilità), propagazione (nel quale il comportamento è legato alla diffusione delle fiamme ed al calore rilasciato) e incendio generalizzato (in cui dominano fattori quali carico e penetrazione delle fiamme). I test più utilizzati nel caratterizzare il comportamento al fuoco dei materiali plastici sono: l'*Underwriters Laboratories 94* (UL94), l'indice di ossigeno (LOI) e il calorimetro a cono⁽⁵⁾. In questo capitolo ^(1,5,71-74), dopo una panoramica sulla normativa concernente la classificazione della reazione al fuoco dei materiali da costruzione, si esaminerà il test di Indice all'ossigeno, impiegato nell'ambito del presente lavoro di tesi per la caratterizzazione del comportamento al fuoco.

5.2.1.1 Normativa italiana ed europea

Il Decreto Ministeriale del 26 Giugno 1984 e la successiva modifica del 2001 regolamenta la classificazione della reazione al fuoco e l'omologazione dei materiali ai fini della prevenzione degli incendi. Con riferimento alla reazione al fuoco, ai vari materiali sono assegnate le classi da 0 a 5. Quelli di classe 0 sono incombustibili mentre le classi da 1 a 5 sono riferite ai materiali combustibili. Il comportamento di un materiale combustibile al fuoco è tanto migliore quanto più bassa è la classe (la 1 è la migliore e la 5 è la peggiore).

I test necessari alla classificazione si basano sulle seguenti normative:

- UNI ISO 1182 - prova di non combustibilità, in cui si valutano l'incremento di temperatura, ΔT [°C], la perdita di massa, Δm [%], e la durata delle fiamme continue t_f [s];
- UNI 8456 - reazione al fuoco dei materiali suscettibili ad essere investiti da una piccola fiamma su ambo le facce;
- UNI 8457 - reazione al fuoco dei materiali suscettibili ad essere investiti da una piccola fiamma su una sola faccia;
- UNI 9174 - reazione al fuoco dei materiali sottoposti all'azione di una fiamma d'innesco in presenza di calore radiante.

La classe 0 viene attribuita ai soli materiali che hanno superato i valori soglia definiti per la prova di non combustibilità UNI ISO 1182 (es. laterizio). Gli altri, ossia i materiali combustibili, vengono sottoposti a prove combinate di piccola fiamma (UNI 8456 o UNI 8457) e di pannello radiante (UNI 9174).

Queste prove consentono di determinare una serie di parametri quali la propagazione della fiamma, la velocità di propagazione, la post-combustione e l'eventuale gocciolamento. La classe di reazione al fuoco, su una scala da 1 a 5, si ottiene infine seguendo quanto indicato dalle norme UNI 9176 (*Preparazione dei materiali per l'accertamento delle caratteristiche*

di reazione al fuoco”) e UNI 9177 (“Classificazione di reazione al fuoco dei materiali combustibili”)^(71,75).

Il Decreto Ministeriale del 10 Marzo 2005 recepisce la classificazione contenuta dalla norma europea UNI EN 13501-1 che regola la classificazione al fuoco dei prodotti e degli elementi da costruzione. Anche in presenza di una classificazione europea, in Italia è necessaria tutt'ora l'omologazione nazionale secondo i decreti citati nel paragrafo precedente, tranne per prodotti per i quali esiste una norma di prodotto europea, quindi con l'obbligo di marcatura CE e per quei prodotti che non rientrano nel cosiddetto *periodo di coesistenza* definito dalla Commissione Europea. Questi prodotti sono soggetti alla normativa europea che sta progressivamente subentrando a quella dei singoli Paesi Membri. Il D.M. 15 marzo 2005 introduce alcune tabelle che comparano le classi italiane con quelle europee, al fine di poter applicare le leggi che richiedono una determinata reazione al fuoco. Ad esempio per impieghi di materiali a parete si ricorre alla tabella seguente (Tabella 5.1).

Tabella 5.1. Comparazione fra classi italiane ed europee, secondo D.M. 15 marzo 2005.

	Classe italiana	Classe europea
I	Classe 1	(A2-s1, d0), (A2-s2,d0),(A2-s3, d0), (A2-s1, d1), (A2-s2,d1), (A2-s3,d1), (B-s1,d0), (B-s2, d0), (B-s1,d1), (B-s2,d1)
II	Classe 2	(A2-s1, d2), (A2-s2,d2),(A2-s3, d2), (B-s3,d0), (B-s3, d1), (B-s1,d2), (B-s2,d2), (B-s3, d2), (C-s1, d0), (C-s2, d0), (C-s1, d1), (C-s2,d1)
III	Classe 3	(C-s3,d0), (C-s3,d1), (C-s1, d2), (C-s2, d2), (C-s3, d2), (D-s1, d0), (D-s2, d0), (D-s1, d1), (D-s2,d1)

Ad essa si aggiungono poi le comparazioni per impieghi a pavimento ed a soffitto^(71,72).

Al fine di proporre un linguaggio tecnico-normativo comune per i prodotti da costruzione, l'Unione Europea ha emanato una serie di disposizioni, recepite a livello italiano con il D.M. 15 marzo 2005: la Direttiva 89/106/CEE, le Decisioni 2000/147/CE e 2003/632/CE. Essa si propone di fornire agli Stati Membri stessi criteri di rischio nonché la possibilità di esprimere le prestazioni al fuoco dei loro prodotti con una modalità europea comune. Questo linguaggio, con particolare riferimento alla classificazione della reazione al fuoco dei materiali, si è tradotto nella norma UNI EN 13501-1. La classificazione descritta da tale norma si basa sui risultati ottenuti da una serie di test normati e stabiliti dalla Commissione Europea di Normatizzazione (CEN) quali:

- EN ISO 1182: 2000 - prova di non combustibilità, già citata;
- EN ISO 1716: 1998 - determinazione del potere calorifico superiore;
- EN ISO 11925-2:1998 - misura di infiammabilità quando il materiale è soggetto al contatto diretto con la fiamma;
- EN 13823: 2000 - misura del comportamento del materiale soggetto all'attacco termico di un singolo elemento che brucia (*Single Burning Item*, S.B.I.).

Sulla base dei risultati ottenuti in questi test, la norma UNI EN 13501-1 suddivide i materiali in sette possibili euroclassi (A1 è la migliore, F la peggiore); sono previste anche delle sottoclassi. Classi di reazione al fuoco e metodi di prova si riassumono in Tabella 5.2.

Tabella 5.2. *Classi di reazione al fuoco e metodi di prova secondo la UNI EN 13501-1.*

A1	UNI EN ISO 1182 UNI EN ISO 1716	[-]
A2	UNI EN ISO 13823 (SBI) UNI EN ISO 1182 o UNI EN ISO 1716	[-]
B	UNI EN ISO 13823 (SBI) UNI EN ISO 11925 (esposizione 30'')	Classificazioni aggiuntive: produzione di fumo, gocce/particelle ardenti
C	UNI EN ISO 13823 (SBI) UNI EN ISO 11925 (esposizione 30'')	Classificazioni aggiuntive: produzione di fumo, gocce/particelle ardenti
D	UNI EN ISO 13823 (SBI) UNI EN ISO 11925 (esposizione 30'')	Classificazioni aggiuntive: produzione di fumo, gocce/particelle ardenti
E	UNI EN ISO 13823 (SBI) UNI EN ISO 11925 (esposizione 15'')	Classificazioni aggiuntive: produzione di fumo, gocce/particelle ardenti
F	Reazione non determinata	

Sia nel caso di pareti, soffitti o pavimenti si ha una prestazione decrescente delle caratteristiche di reazione al fuoco da A1 a F. In particolare l'euroclasse A1 si destina a prodotti che non contribuiscono allo sviluppo dell'incendio. L'euroclasse E riguarda prodotti aventi una reazione al fuoco accettabile, capaci di resistere per un determinato periodo all'esposizione di una piccola fiamma. L'euroclasse F infine si attribuisce a tutti quei prodotti per cui non è stata determinata alcuna prestazione di reazione al fuoco.

I parametri e la simbologia prevista dalla norma si riportano in Tabella 5.3.

Tabella 5.3. Parametri e simbologia.

ΔT	Aumento di temperatura
Δm	Perdita di massa
t_f	Durata dell'incendio
PCS	Potenziale calorifico lordo
FIGRA	Tasso di incremento dell'incendio
THR_{600s}	Rilascio totale di calore
LFS	Propagazione laterale del fuoco
SMOGRA	Tasso di incremento del fumo
TSP_{600s}	Produzione totale di fumo
F_s	Propagazione del fuoco

Per stabilire in quale classe collocare un prodotto si fa quindi riferimento ai valori riportati in Tabella 5.4

Tabella 5.4. Classificazione della reazione al fuoco secondo la normativa europea.

Classe	Metodo di prova	Criteri di classificazione	Classificazione aggiuntiva
A1	EN ISO 1182 ⁽¹⁾	$\vartheta T \delta 30^{\circ}C$; $\vartheta m \delta 50\%$ e tf = 0 (cioè incendio non persistente)	-
	EN ISO 1716	PCS $\delta 2.0 J/kg$; ⁽¹⁾ PCS $\delta 2.0 J/kg$; ^{(2)(2a)} PCS $\delta 1.4 J/m^2$; ⁽³⁾ PCS $\delta 2.0 MJ/kg$; ⁽⁴⁾	-
A2	EN ISO 1182 ⁽¹⁾	$\vartheta T \delta 50^{\circ}C$; $\vartheta m \delta 50\%$ e tf $\delta \square 30 s$ PCS $\delta 3.0 J/kg$; ⁽¹⁾ PCS $\delta 4.0 J/m^2$; ⁽²⁾ PCS $\delta 4.0 J/m^2$; ⁽³⁾ PCS $\delta 3.0 MJ/kg$; ⁽⁴⁾	-
	EN ISO 1716	FIGRA $\delta 120 W/s$;	Produzione di fumo ⁽⁵⁾ , e gocce e particelle ardenti ⁽⁶⁾ .
B	EN 13823 (SBI)	LFS margine del campione; THR _{600s} $\delta 7.5 MJ$	Produzione di fumo ⁽⁵⁾ , e gocce e particelle ardenti ⁽⁶⁾ .
	EN 13823 (SBI)	FIGRA $\delta 120W/s$; LFS margine del campione; THR _{600s} $\delta 7.5 MJ$	
C	EN ISO 11925-2 ⁽⁸⁾ Esposizione- 30s	Fs $\delta 150 mm$ entro 60s	Produzione di fumo ⁽⁵⁾ , e gocce e particelle ardenti ⁽⁶⁾
	EN 13823 (SBI)	FIGRA $\delta 250 \square W/s$; LFS margine del campione; THR _{600s} $\delta 15 MJ$	
D	EN ISO 11925-2 Esposizione- 30s	Fs $\delta 150 mm$ entro 60s	Produzione di fumo ⁽⁵⁾ , e gocce e particelle ardenti ⁽⁶⁾
	EN 13823 (SBI)	FIGRA $\delta 750 W/s$;	
E	EN ISO 11925-2 ⁽⁸⁾ Esposizione- 15s	Fs $\delta 150 mm$ entro 20s	Gocce e particelle ardenti ⁽⁷⁾ .
F		Reazione non determinata	

(*) Le classi di cui alla presente tabella sono attribuite in conformità a quanto specificato dalla norma EN 13501-1.

(1) Per prodotti omogenei e componenti sostanziali di prodotti non omogenei.

(2) Per qualsiasi componente esterno non sostanziale di prodotti non omogenei.

(2a) Alternativamente, qualsiasi componente esterno non sostanziale avente un PCS $\delta 2,0 MJ/m^2$, purchè il prodotto soddisfi i seguenti criteri di EN 13823 (SBI): FIGRA $\delta 20 W/s$; e LFS margine del campione; e THR_{600s} $\delta 4,0 J$; e s1; e d0.

(3) Per qualsiasi componente interno non sostanziale di prodotti non omogenei.

(4) Per il prodotto nel suo insieme.

(5) s1 = SMOGRA $\delta 30m^2/s^2$ e TSP_{600s} $\square \delta 50m^2$; s2 = SMOGRA $\delta 180 m^2/s^2$ e TSP_{600s} $\delta 200m^2$; s3 = non s1 o s2.

(6) d0 = assenza di gocce/particelle ardenti in EN 13823 (SBI) entro 600s; d1 = assenza di gocce/particelle ardenti di durata superiore a 10s in EN 13823 (SBI) entro 600s; d2 = non d0 o d1; la combustione della carta in EN ISO 11925-2 dà luogo a una classificazione in d2.

(7) Superamento della prova = assenza di combustione della carta (non classificato). Mancato superamento della prova = combustione della carta (classificato in d2).

(8) Quando le fiamme investono la superficie e se adeguato alle condizioni finale di applicazione del prodotto, la parte laterale (di un oggetto).

5.2.1.2 Indice di ossigeno

Lo standard seguito nella misurazione è la norma ASTM D 2863. Tale norma definisce l'indice di ossigeno (*Limiting Oxygen Limit*, LOI) come la minima quantità di ossigeno, espressa come volume percentuale, in una miscela ossigeno ed azoto (od aria) che è in grado di sostenere la combustione di un materiale in certe condizioni. L'indice di ossigeno è calcolato come segue (5.4):

$$LOI = \frac{100 \cdot O_2}{(O_2 + N_2)} [\%] \quad (5.4)$$

ove O_2 ed N_2 sono i flussi volumetrici rispettivamente di ossigeno e azoto in $[\text{cm}^3/\text{sec}]$.

Il test effettuato su plastiche cellulari richiede dimensioni dei provini di larghezza 12 ± 0.5 [mm], spessore 12 ± 0.5 [mm] e lunghezza $125 \div 150$ [mm]. L'equipaggiamento impiegato per la misura del LOI si riporta in Figura 5.7.

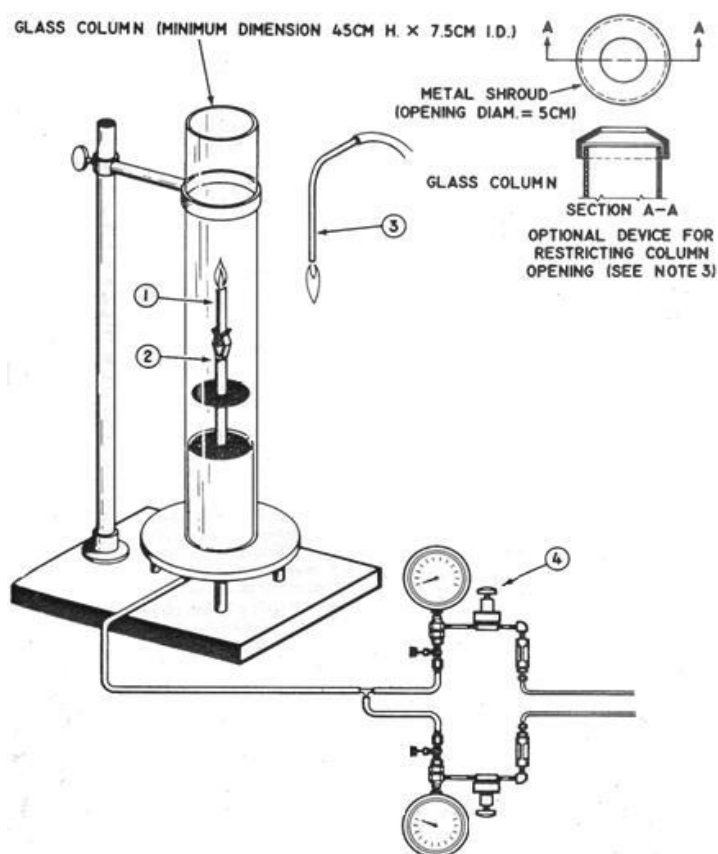


Figura 5.7. Apparato per la misura dell'indice di ossigeno⁽⁷⁴⁾.

Posizionato il provino (n°1) nell'apposita ganascia (n°2) all'interno della colonna in vetro dello strumento, il campione viene acceso con una torcia a propano o altri gas infiammabili (n°3). Può risultare necessario effettuare diverse prove variando il flusso di ossigeno (n°4) fino a quando esso è in grado di sostenere la combustione. Se l'indice di ossigeno risulta

superiore al 21% (contenuto di ossigeno in aria) significa che la combustione non si autosostiene in aria; viceversa se l'indice di ossigeno è inferiore al 21%. I materiali che hanno un indice di ossigeno compreso tra 21% e 26% sono detti *a bassa velocità di combustione*, se invece il LOI è maggiore di 27% sono detti *ritardati alla fiamma*; viceversa se il valore è inferiore a 21%, sono detti *infiammabili*⁽⁷⁾.

5.2.2 Caratterizzazione meccanica, fisica e termica

Al fine di completare la valutazione delle caratteristiche dell'espanso, il presente paragrafo tratterà delle prove normate e dei relativi strumenti necessari per misurare: resistenza a compressione, densità apparente e conducibilità termica.

5.2.2.1 Caratterizzazione meccanica

Le caratteristiche meccaniche di un materiale sono di fondamentale importanza nel valutare il suo impiego per specifici scopi. Le proprietà meccaniche dipendono da vari fattori: la formulazione, le modalità di produzione, le condizioni di temperatura ed umidità del luogo di produzione e così via.

In Figura 6.1 si riporta un'immagine dello strumento che si è impiegato per condurre le prove a compressione: un dinamometro SUN 2500.



Figura 5.8 Dinamometro SUN 250.

La prova si esegue secondo la norma UNI 6350 su almeno cinque provini cubici di lato pari a 5 [cm], posti tra due superfici che si muovono a velocità costante di 5 [mm/min]. Il valore della resistenza a compressione s'ottiene dividendo il carico massimo applicato per la superficie iniziale ed si esprime in [kPa]; se la curva sforzo-deformazione non presenta massimo si utilizza il valore del carico al 10 [%] di deformazione. Si consideri che, essendo gli espansi poliuretanicici materiali anisotropi, risulta necessario effettuare la prova sia lungo la direzione di crescita della schiuma, sia lungo la direzione perpendicolare. Maggiore è l'anisotropia del materiale, maggiore sarà la differenza fra la resistenza a compressione parallela alla direzione di crescita e quella perpendicolare.

5.2.2.2 Caratterizzazione fisica. Densità apparente

La densità apparente rappresenta il rapporto fra la massa ed il volume del materiale e viene espressa in [kg/m³]. La densità della schiuma è uno dei parametri fondamentali che concorre a determinare le caratteristiche meccaniche del materiale: infatti, maggiore è la densità, maggiore è la resistenza a compressione come risulta da una relazione empirica che lega questi due parametri, ovvero:

$$\sigma = K\rho^n \quad (5.5)$$

dove σ è la resistenza a compressione, ρ è la densità, n è un fattore empirico minore di 2. Ovviamente, però, nelle applicazioni pratiche, la densità non può essere eccessiva, visto che uno dei maggiori vantaggi nell'impiego delle materie plastiche è proprio costituito dalla leggerezza.

La misurazione della densità apparente risulta eseguibile con la norma UNI 6349. Dopo aver determinato le dimensioni lineari che permettono di calcolare il volume (V) e la massa (m) del campione verificando che il campione sia omogeneo, si determina la densità ρ :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5.6)$$

5.2.2.3 Conducibilità termica

La conducibilità termica viene misurata secondo la norma UNI 7745 (metodo dei termoflussimetri), mediante un termoconduttimetro. Il campione si pone tra due piastre mantenute a temperature diverse, come illustrato in Figura 5.9.

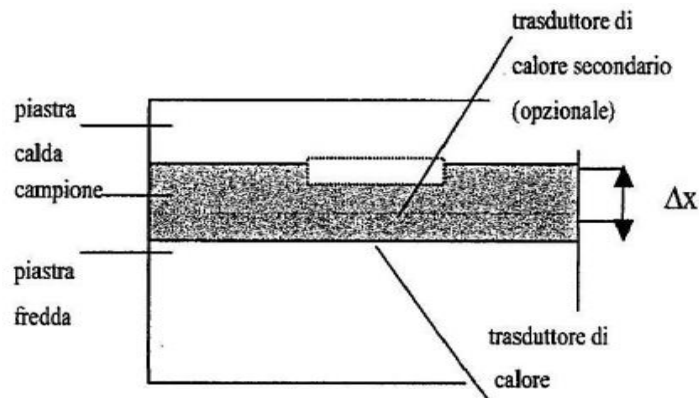


Figura 5.9. Schema delle parti di un conduttimetro.

A seguito del gradiente termico che si crea tra le due superfici si instaura un flusso di calore Q/A [mW/m^2] che attraversa il campione. Misurando Q , noto il gradiente di temperatura ΔT [K], l'area del campione in contatto con le piastre A [m^2] e lo spessore del provino s [m], si può valutare la conducibilità termica k [$\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$] dalla legge di Fourier (5.7):

$$Q = \frac{k}{s} \cdot A \cdot \Delta T \quad (5.7)$$

ossia:

$$k = \frac{Q \cdot s}{A \cdot \Delta T} \quad (5.8)$$

Come già accennato, va ricordato che minore è la conducibilità termica, maggiore è il potere isolante del materiale.

La conducibilità termica rappresenta il flusso di calore che attraversa un'area di $1[\text{m}^2]$ in un pannello avente spessore di $1[\text{m}]$ quando la differenza di temperatura è di $1[\text{K}]$. Risulta quindi chiaro che minore è la conducibilità termica di un materiale, minore sarà il flusso di calore tra due ambienti a temperature diverse e quindi maggiore sarà il potere isolante. Grazie alla loro ridotta conducibilità termica gli espansi poliuretanic rappresentano i materiali maggiormente impiegati nell'isolamento termico. Tale proprietà è dovuta al fatto che un materiale espanso è costituito in misura molto ridotta da solido (nei PU circa il 3% in volume) ed in gran parte da gas. Avendo il gas una conducibilità termica molto inferiore a quella del solido, risulta chiaro che gli espansi presentano valori di conducibilità termica molto inferiore rispetto ad un solido costituito dallo stesso materiale.

Il trasferimento di calore in un materiale cellulare avviene per conduzione attraverso il solido, per conduzione attraverso il gas, per radiazione e per convezione. Nel caso di PU espansi di spessore accettabile la conduzione del solido e del gas vengono addizionate, il contributo radiativo è indipendente dalla conduzione e può quindi essere sommato ai contributi precedenti, la convezione risulta invece trascurabile. Di conseguenza il flusso di calore (q_t) attraverso un materiale di spessore s e differenza di temperatura ΔT tra le due facce, sarà dato

dalla somma dei contributi dovuti ai tre modi di trasmissione del calore succitati: flusso di calore per conduzione nel solido (q_s), flusso di calore per conduzione nel gas (q_g), flusso di calore per radiazione (q_r).

$$q_t = -k_t * \frac{\Delta T}{s} = q_s + q_g + q_r = -k_s * \frac{\Delta T}{s} - k_g * \frac{\Delta T}{s} - \frac{4}{3\bar{\epsilon}} * \frac{\Delta(\bar{\sigma} * T^4)}{s} \quad (5.9)$$

dove k_t è la conducibilità termica totale dell'espanso, k_s la conducibilità termica del solido, k_g la conducibilità termica del gas, $\bar{\sigma}$ la costante di Stefan-Boltzmann, $\bar{\epsilon}$ il coefficiente medio di estinzione. Arrangiando la (5.9) s'ottiene k_t come somma dei contributi della conduzione (k_s e k_g) e della radiazione (k_r):

$$k_t = k_s + k_g + \frac{16 * \bar{\sigma} * T^3}{3 * \bar{\epsilon}} = k_s + k_g + k_r \quad (5.10)$$

La conducibilità termica delle schiume poliuretatiche risulta principalmente associata alla conduzione in fase gas che rappresenta il 50% circa del calore trasferito e alla radiazione (30-40% del calore totale trasferito). Mentre il contributo conduttivo attraverso il solido ed il contributo radiativo sono costanti nel tempo, il contributo dovuto alla conduzione in fase gas varia a seguito di fenomeni diffusivi del gas contenuto nelle celle. La diffusione del gas verso l'ambiente esterno e la controdiffusione dell'atmosfera esterna verso l'interno dell'espanso portano, nel tempo, ad un aumento della conducibilità termica totale e quindi ad un peggioramento del potere isolante.

Obiettivo del presente lavoro risulta essere il miglioramento del comportamento al fuoco dei poliuretani espansi rigidi attraverso l'aggiunta di opportuni additivi. Questi additivi comportano, a causa delle loro dimensioni micrometriche, una modificazione alla struttura cellulare che si forma durante la polimerizzazione. Tendenzialmente questi additivi si posizionano nei nodi o alle pareti; come conseguenza a ciò si può assistere ad un incremento del diametro medio cellulare misurabile all'ESEM e, nel peggiore dei casi, anche alla diminuzione del numero di celle chiuse che comporta l'accelerazione dei fenomeni diffusivi e quindi dell'invecchiamento termico.

Risulterà pertanto importante raccogliere dati sulla conducibilità termica sia al primo giorno di vita della schiuma sia nelle settimane seguenti.

Il valore della conducibilità termica al primo giorno dipende principalmente dal diametro cellulare, nonché, ovviamente anche dal tipo di espandente. La presenza di additivi tendenzialmente aumenta il diametro cellulare e di conseguenza aumenta anche il contributo radiativo della conducibilità (k_r), essendo esso proporzionale al diametro. Solo promuovendo la dispersione dell'additivo risulta possibile contenere questi effetti sfavorevoli; in condizioni ottimali, quali ad esempio quelle raggiunte con una dispersione nanometrica, l'additivo agendo da nucleante può contribuire, con la riduzione del diametro medio cellulare, ad una

riduzione della conducibilità termica misurata al primo giorno rispetto al caso di dispersioni meno efficienti. Occorre anche considerare come in presenza di additivi conduttori aumenta anche il contributo k_s . Complessivamente si avrà dunque un peggioramento del potere isolante. Il campionamento dei valori di conducibilità nel tempo permette invece di monitorare l'invecchiamento termico del materiale, ovvero la tendenza del materiale a perdere il suo potere isolante a causa dei fenomeni diffusivi. L'invecchiamento è legato al numero di celle chiuse ed alla diffusività del gas nel materiale, entrambi parametri dipendenti dal tipo di additivo.^(7,33)

5.2.3 Caratterizzazione termica: analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (*Thermogravimetric Analysis*) è condotta da una bilancia che misura come varia, nel tempo, il peso di un campione sottoposto a riscaldamento rispetto a un campione di riferimento (solitamente vuoto).

In pratica esso è costituito da una bilancia di precisione posta all'interno di una fornace ad atmosfera controllata; l'atmosfera può essere inerte (azoto) oppure ossidante (aria). Il campione viene posto sulla bilancia e viene riscaldato con velocità programmata (analisi dinamica) o mantenuto a temperatura costante (analisi isoterma). In Figura 5.10 si riporta un'immagine dello strumento impiegato nel presente studio, una TGA serie Q600.



Figura 5.10. TGA Q600

Dall'analisi TGA, ossia dall'andamento del peso residuo del campione sottoposto a riscaldamento, si possono ricavare numerose informazioni sul polimero in esame quali il contenuto di sostanze volatili, la temperatura a cui inizia a decomporsi (*onset*), il contenuto di sostanze inorganiche, l'efficacia dei ritardanti di fiamma, e così via.

La risoluzione della curva termogravimetrica è influenzata da diversi fattori, quali:

- la velocità di riscaldamento: aumentando la velocità di riscaldamento si ottengono infatti temperature di decomposizione più elevate, quindi velocità eccessive potrebbero portare ad ottenere risultati falsati;
- la massa e le dimensioni del campione: la massa e le dimensioni del campione non devono essere eccessive al fine di evitare problemi di trasporto del calore ma comunque sufficienti per essere rappresentative del campione;
- il flusso del gas di trasporto: deve essere sufficiente a garantire il rapido asporto dei prodotti volatili sviluppati in modo da evitare reazioni secondarie tra i gas o tra i gas ed il solido; d'altra parte il flusso di gas non deve essere eccessivo in modo da non causare disturbi al processo degradativo.

5.2.4 Caratterizzazione morfologica. Microscopio elettronico a scansione.

La caratterizzazione morfologica degli espansi viene eseguita utilizzando un microscopio elettronico a scansione (*Scanning Electron Microscope*, S.E.M.). Da un cannone elettrico viene emesso un fascio di elettroni che viene accelerato da un sistema di lenti magnetiche e quindi focalizzato sul campione in più scansioni successive. Dall'interazione tra gli elettroni e la materia costituente il campione si possono ottenere diversi tipi di segnale. Per l'analisi della superficie esterna di una sostanza il segnale più usato è quello fornito dagli elettroni secondari: questi ultimi provengono da una profondità di circa 10 nm e vanno a fornire delle immagini sullo schermo di un tubo a raggi catodici.

In Figura 5.11 si riporta lo schema di funzionamento del SEM.

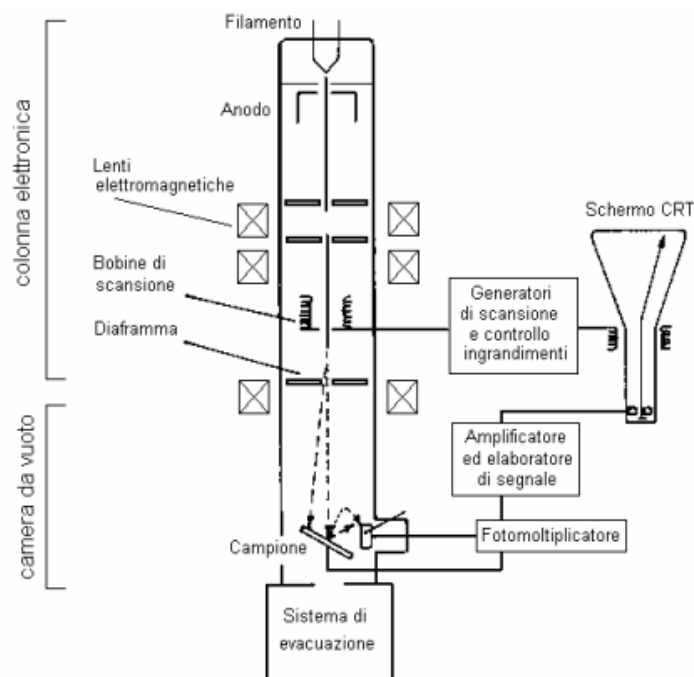


Figura 5.11. Rappresentazione schematica di un microscopio SEM.

Per quanto riguarda l'apparato sperimentale, il SEM è schematicamente costituito dai seguenti elementi:

- una colonna elettronica, dove viene creato il fascio di elettroni;
- una camera da vuoto, in cui il fascio elettronico interagisce con il campione;
- vari tipi di rivelatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio-campione e li trasferiscono agli elaboratori;
- uno schermo, in cui si ricostruisce l'immagine del campione in base ai segnali ricevuti.

Dall'analisi delle immagini degli espansi ottenute al SEM è possibile determinare la dimensione media delle celle; la conoscenza di questo parametro è estremamente importante dal momento che da esso influisce fortemente sul potere isolante di espansi cellulari. La determinazione del diametro medio di cella è complicata dal fatto che le celle presentano forma e dimensioni molteplici; va inoltre tenuto presente che la dimensione può variare anche localmente all'interno dello stesso espanso. Un metodo estremamente semplice per il calcolo della dimensione media di cella è quello proposto dalla norma ASTM D3576. Con tale metodo la dimensione media di cella viene determinata, dopo aver tracciato 5 linee orizzontali sulle immagini SEM degli espansi, contando il numero di intersezioni delle pareti di cella con le linee di riferimento. Poiché nella preparazione del provino il piano di taglio non passa per il centro della cella ma la interseca casualmente, le immagini forniscono un diametro medio di cella sottostimato; di conseguenza per ottenere il valore reale è necessario introdurre una correzione. La relazione tra la corda z , ottenuta dividendo la lunghezza della linea di riferimento per il numero di intersezioni, ed il diametro medio d' delle celle tagliate casualmente può essere ottenuta nel modo seguente. Il valore medio delle ordinate nel primo quadrante di un cerchio generico rappresentato da $x^2+y^2=r^2$ è dato da:

$$\bar{y} = \frac{1}{r} \int_0^r \sqrt{r^2 - x^2} \cdot dx = \frac{\pi r}{4}, \quad (5.11)$$

dove r è il raggio della cella nel piano di taglio mentre $\bar{y} = z/2$.

Di conseguenza si ha:

$$\frac{z}{2} = \frac{\pi r}{4}. \quad (5.12)$$

Poiché $r = d'/2$ vale:

$$z = \frac{\pi d'}{4}. \quad (5.13)$$

Dalla (4.4) si ottiene:

$$d' = \frac{z}{0.785} \quad (5.14)$$

Il diametro d' delle celle tagliate casualmente è legato al diametro reale di cella d_c nello stesso modo; quindi vale:

$$d = \frac{d'}{0.785} \quad (5.15)$$

cioè:

$$d = \frac{z}{(0.785)^2} = \frac{z}{0.616} \quad (5.16)$$

Un'altra tecnica che può essere utilizzata nella valutazione del diametro medio di cella è l'impiego di software per l'analisi d'immagini. L'identificazione delle pareti di cella, necessaria per misurare il diametro delle celle, viene fatta sfruttando la variazione del tono di grigio tra le pareti ed il resto della struttura. Prima della misurazione, il software viene calibrato tracciando un marker di dimensione nota sull'immagine (7).

PARTE SPERIMENTALE

Capitolo 6

Realizzazione della schiuma poliuretanicica rigida (PUR)

Questo Capitolo 6 (^{1,4,77,78}) si prefigge di documentare la preparazione degli espansi poliuretanicici rigidi, oggetto del presente lavoro di tesi. Nel § 6.1 si elencano le tipologie e le principali caratteristiche delle materie prime impiegate. Nel § 6.2 si riportano le procedure impiegate nella dispersione delle nanocariche nei formulati. Nel § 6.3 si descrivono i passaggi teorici necessari a determinare la formulazione dei poliuretanicici nonch  la procedura sperimentale per realizzarli in laboratorio. Infine nel § 6.4 si riassumono le formulazioni delle diverse schiume realizzate e sottoposte alle indagini sperimentali riportate nei capitoli successivi.

6.1 Materie prime

6.1.1 Polioli

Per la formazione del poliuretanicico espanso si impiega la miscela di due polioli poliesteri (*Isoexter 4530* ed *Isoexter 4537*) con un polietero (*Isoter 842G*) nella proporzione 2:2:1.

I prodotti *Isoexter* ed *Isoter* forniti da *Coim* sono molto compatibili pertanto   possibile formulare sistemi che uniscano le migliori propriet  delle due famiglie di prodotti.

Famiglia Isoexter

Isoexter   una famiglia di polioli poliesteri per la produzione di schiume rigide PU. La variet  di gradi permette di sfruttare la ben nota maggior resistenza al fuoco dei poliesteri rispetto ai polieteri. Le caratteristiche principali dei polioli *Isoexter* sono:

- funzionalit  da medie ad alte (da 2 a 4);
- viscosit  facili da trattare;
- valori OH primari o secondari da bassi ad alti (da 200 a 760);
- natura aromatica e alifatica con modifiche specifiche per ottenere la necessaria compatibilit  con i vari polioli e agenti espandenti.

Le caratteristiche chimico-fisiche del poliestere *Isoexter 4530* si riportano in Tabella 6.1.

Tabella 6.1 *Principali caratteristiche chimico-fisiche Isoexter 4530.*

Numero OH [mgKOH/g]	510
Viscosità a 25°C [cps]	11000
Contenuto d'acqua [%]	0.1
Peso specifico a 20°C [g/ml]	1.285

Si tratta di un poliestere caratterizzato da media funzionalità, alto numero OH e natura aromatica. Le caratteristiche chimico-fisiche del poliestere *Isoexter 4537* si riportano invece in Tabella 6.2.

Tabella 6.2 *Principali caratteristiche chimico-fisiche Isoexter 4537.*

Numero OH [mgKOH/g]	350
Viscosità a 25°C [cps]	49000
Contenuto d'acqua [%]	0.1
Peso specifico a 20°C [g/ml]	1.255

E' un poliestere caratterizzato da funzionalità media, medio numero OH, e natura alifatica.

Famiglia Isoter

I prodotti *Isoter* invece sono polioli ossipropilenici utilizzati nelle formulazioni di sistemi per la produzione di schiume rigide PU. L'ampia gamma di gradi disponibili permette di selezionare il tipo più adatto a seconda dei nuovi agenti espandenti utilizzati come alternativa agli HCFC. Questo è stato ottenuto grazie alla realizzazione di prodotti con peso molecolare e funzioni specifici.

Nel caso in esame si impiega l'*Isoter 842G* le cui caratteristiche chimico-fisiche si riportano in Tabella 6.3.

Tabella 6.3. *Principali caratteristiche chimico-fisiche polietere Isoter 842G.*

Numero OH [mgKOH/g]	160
Viscosità a 25°C [cps]	250
Contenuto d'acqua [%]	0.1
Peso specifico a 20°C [g/ml]	1.070

L'*Isoter 842G* è un poliolo polietere caratterizzato da una media funzionalità e basso numero di ossidrile.

6.1.2 Isocianato

Per la preparazione di espansi rigidi si è ritenuto adeguato avvalersi di *Voranate M 600*, un MDI oligomerico fornito da *Dow Chemical*. Le caratteristiche del prodotto si riportano in Tabella 6.4.

Tabella 6.4. *Principali caratteristiche funzionali isocianato Voranate M600*

Funzionalità media	2.85
% NCO (Indice NCO)	30,5
Viscosità a 25°C [mPa]	600

6.1.3 Catalizzatori

Per rendere adeguata la cinetica di polimerizzazione si sono aggiunti catalizzatori sia per la reazione di espansione che per accelerare la reazione tra isocianato e poliolo.

- *DMEA* (N,N dimetiletanol ammina). Catalizzatore di *blow*. Accelera la reazione fra acqua ed isocianato (cfr. §1.1) che accompagna la reazione di polimerizzazione al fine di costituire la struttura cellulare. L'espansione deriva sia dallo sviluppo di anidride carbonica (eq.1.1) che dall'evaporazione dell'espandente fisico per effetto dell'esotermicità della succitata reazione. Nella funzione espletata, la *DMEA* agisce sul tempo di *cream* (cfr § 6.3).
- *33LV* (1,4-diazabicyclo [2.2.2] ottano). Catalizzatore di *gel* per la reazione fra isocianato e polioli; in questa funzione agisce sui tempi di filo e sul tempo di fuori impronta (cfr. § 6.3).

6.1.4 Agenti espandenti

In tutte le schiume poliuretaniche prodotte s'impiegano un espandente chimico ed uno fisico. L'agente espandente fisico è una miscela di 1,1,1,3,3-pentafluorobutano e 1,1,1,2,3,3,3-eptafluoropropano (HFC 365/227); è fornito dalla *Solvay Solexis*; si tratta di idrofluorocarburi. L'espandente fisico è acqua; essa reagendo con l'isocianato porta alla formazione di anidride carbonica (eq. 1.1).

6.1.5 Tensioattivo

Per migliorare da una parte l'emulsione della miscela reagente, dall'altra stabilità e regolarità della struttura cellulare nella miscela di polioli risulta necessario aggiungere alla formulazione un opportuno tensioattivo.

Si impiega un silicone *NiAx Silicones L-6900*, un copolimero non idrolizzabile ottimale per la produzione di schiume poliuretaniche rigide.

6.1.6 Ritardanti di fiamma

Per migliorare il comportamento al fuoco degli espansi PUR è stata impiegata grafite espandibile.

Le grafite studiate durante l'attività di tesi sono state quattro e le caratteristiche tecniche sono riportate in Tabella 6.5.

Tabella 6.5. Caratteristiche principali delle grafite espandibili utilizzate

Nome Grafite	Min. Expansion rate [cm ³ /g]	Particle size	Onset Temperature
PX98HE	300	min 70% > 50 mesh	180 - 220 °C
PX95LT	200	min 70% > 50 mesh	140 - 170 °C
PX90	120	min 80% > 100 mesh	180 - 220 °C
PX95 P	180	min 70% > 50 mesh	160 - 190 °C

Le differenze tra le caratteristiche soprastanti nella produzione di espansi poliuretanicici sono state spiegate nel § 2.3.4.

La grafite PX95 P è l'unica delle quattro utilizzate ad essere stata intercalata con acido fosforico anziché acido solforico; il prodotto è stato fornito dall'azienda *LUH* ma è ancora in fase di sperimentazione. La sintesi di questo nuovo *filler* carbonioso è stata condotta con lo scopo di combinare le proprietà della grafite espandibile, ovvero di espandersi e creare un *char* protettivo che migliori l'intumescenza del materiale, con le proprietà dei composti fosforati che agiscono in fase solida e in fase gas per migliorare la reazione al fuoco (^{111,113}).

6.1.6 Cariche nano e microstrutturate

Le cariche nano e microstrutturate impiegate nella formulazione di poliuretani erano di due tipi:

- cariche carboniose: sono stati utilizzate grafite espandibili come ritardanti di fiamma mentre è stato utilizzato grafene come agente nucleante e per l'aumento dell'effetto barriera.
- cariche inerti eco-compatibili: sono state impiegate ceneri da inceneritore (*bottom ash*) per verificare se, a parità di proprietà fisico-meccaniche, permettessero un risparmio delle materie prime, riducendo quindi il loro smaltimento in discarica.

6.1.6.1 Caratteristiche delle bottom ash

Le ceneri di fondo di un inceneritore si presentano sotto forma di miscuglio eterogeneo grigio scuro di frammenti di metalli ferrosi e non ferrosi, di ceramiche, di vetri e di altri materiali incombusti.

Le proprietà delle ceneri di fondo si dividono sostanzialmente in:

- fisiche: distribuzione granulometrica, contenuto di umidità, densità resistenza a compressione, permeabilità, porosità;
- chimiche: composizione chimica, composti volatili, concentrazione di metalli pesanti e lisciviabilità, composti organici, contenuto di cloro.

Da un punto di vista fisico le ceneri di fondo sono caratterizzate da una composizione granulometrica in prevalenza rappresentata da quella di sabbie e ghiaie:

- frazione grossolana o breccia (granulometria maggiore di 5 mm): rappresenta circa il 45% delle scorie ed è costituita in buona parte da vetro, ossidi metallici e residui metallici semifusi, con scarse tracce di materiali incombusti;
- frazione intermedia (granulometria compresa tra 1 e 5 mm): rappresenta circa il 35% delle scorie ed è costituita principalmente da vetro e residui metallici semifusi con scarso tenore di carbonio incombusto;
- frazione fine (granulometria compresa tra 0.1 e 1 mm): è una sabbia fine che costituisce il 10% delle scorie e che contiene silicati di calcio, quarzo e solfati, un buon tenore di ferro e materiale organico incombusto pari a circa il 7%.
- frazione finissima e surnatante (granulometria inferiore a 0,1 mm): costituisce circa il 10% delle scorie ed è costituita da calcite, quarzo e silicato di calcio, sali di cloro, fosforo e bromo e un tenore elevato di composti organici (circa il 9%).

A livello mineralogico la composizione delle scorie, pur essendo variabile in relazione alle caratteristiche del rifiuto incenerito, è riconducibile ad una matrice prevalentemente costituita da silicoalluminati di calcio, magnesio e ferro, molto simile a quella di rocce eruttive come basalti e graniti, ma con concentrazioni decisamente superiori di metalli pesanti.

Rispetto ai granulati naturali, però, le scorie d'incenerimento possono assorbire più acqua.

La massa volumica apparente delle scorie da RU deferrizzate e frantumate è compresa tra 1100 e 1200 kg/m³, la massa volumica reale può raggiungere 2.500 kg/m³. Si tratta quindi di un materiale molto leggero in rapporto ai granulati naturali.

La frazione organica incombusta è concentrata principalmente nelle frazioni più fini ed è costituita per il 95% da lignina e cellulosa e per il restante 5% da composti solubili in solventi o in acqua (acidi carbossilici, alcani, steroidi, ftalati).

Per ciò che concerne la composizione chimica, gli elementi presenti in quantità maggiori sono: Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na e Cl. Inoltre SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O sono gli

ossidi maggiormente presenti nelle ceneri di fondo, in particolare SiO_2 è il composto più abbondante, raggiungendo una percentuale in peso di oltre il 49%.

L'analisi volta alla determinazione delle specie chimiche e delle loro quantità è in genere mirata all'individuazione dei metalli pesanti e degli elementi alogeni, responsabili della pericolosità del residuo solido della combustione di RSU. Cr, Cu, Hg, Ni, Cd, Zn e Pb sono i metalli pesanti più frequentemente trovati nelle ceneri di fondo e Zn e Pb quelli che presentano le concentrazioni maggiori.

Per ciò che concerne le ceneri di fondo di impianti di incenerimento queste potrebbero risultare pericolose sostanzialmente per due ragioni:

- per via del pH estremamente basico che fa loro attribuire la classe di pericolosità H8 (corrosivo) e/o H4 (irritante);
- per via delle concentrazioni elevate di metalli pesanti che farebbe attribuire alle scorie da incenerimento la caratteristica di pericolo “eco-tossico”.

Al fine di consentirne il riutilizzo, le scorie di termodistruzione devono essere preventivamente sottoposte a trattamenti di raffinazione, che permettano la separazione delle frazioni metalliche ferrose e non ferrose e la stabilizzazione o eliminazione delle frazioni inquinanti (organici ed inorganici).

I pretrattamenti delle ceneri pesanti vengono effettuati per migliorare le caratteristiche di lisciviabilità a breve e lungo termine e altre proprietà tecniche relative all'uso specifico cui sono destinate. Alcune sostanze presenti nelle scorie sono identificate come agenti contaminanti (Mo, Pb, Sb, Zn, cloruri e solfati). Quando il riutilizzo delle scorie non è praticabile per via di vincoli normativi o per ragioni economiche, il trattamento può essere utile per eliminare i contaminanti e per migliorare il comportamento ambientale. In tali casi lo scopo del trattamento è di accelerare il processo chimico e le trasformazioni mineralogiche che avvengono in discarica, al fine di favorire la formazione di un prodotto solido con un rilascio minimo di agenti inquinanti.

La scelta delle tecnologie di trattamento dovrebbe tener conto di tutti gli agenti contaminanti presenti e delle condizioni ambientali in cui andranno ad essere utilizzate o smaltite le scorie, in modo da evitare situazioni per cui viene ridotta la lisciviazione di alcuni elementi ed aumentata quella di altri.

I trattamenti più applicati vanno dal semplice recupero dei metalli in esse contenuti al riutilizzo del materiale inerte nei fondi stradali o come additivo nella produzione di cemento o di materiale da costruzione.

I trattamenti più utilizzati sono:

- la separazione fisica;
- la separazione chimica;
- l'invecchiamento e la stabilizzazione chimica;
- i trattamenti termici;

- la bonifica elettrocinetica.

Le bottom ash utilizzate durante l'attività di tesi sono state fornite dall'azienda *Iris Ambiente*.

Le fasi di trattamento subito dalle ceneri sono state:

- stoccaggio al chiuso per un periodo di 3-4 giorni, al fine di ridurne l'umidità fino ad un valore del 15-20% circa;
- vaglio a tamburo rotante che permette di separare un flusso di materiale fine, in cui si concentrano i contaminanti, ed uno di materiale grossolano. La linea relativa al materiale di maggiore granulometria è costituita, nell'ordine, da un'elettrocalamita per la separazione del ferro grossolano, un vibrovaglio, un secondo magnete per la separazione del ferro fine ed un separatore a correnti indotte per la rimozione dei metalli non ferrosi.
- Pulizia del materiale rimanente pulito mediante un processo manuale, durante il quale vengono rimossi i sassi di grosse dimensioni e l'acciaio non separato dai magneti. La linea relativa alla frazione a minore granulometria è costituita, nell'ordine, da una prima calamita per la rimozione dei metalli ferrosi, da una seconda calamita per la rimozione del materiale ferroso più fine e da un vaglio stellare che permette di separare le ceneri da inviare ai cementifici da un ghiaietto fine utilizzabile nelle attività di recupero ambientale.

In un'ulteriore fase finale, l'azienda ha provveduto a macinare le ceneri rimaste fino ad ottenere una granulometria attorno ai 10 μm affinché la carica avesse le dimensioni idonee per essere inserita come filler in nanocompositi polimerici (⁷⁹).

6.1.6.1 Caratteristiche del grafene

Il grafene impiegato durante l'attività di tesi è stato fornito da *Avanzare*. L'azienda ha garantito nella scheda tecnica che il prodotto è costituito principalmente da nanoparticelle di uno o due strati però non viene fornita la procedura industriale di esfoliazione nei dettagli.

Viene solo precisato che il processo ha visto nella prima fase un trattamento di ossidazione della grafite e successivamente un trattamento termomeccanico di disidratazione e separazione dei singoli strati.

La caratterizzazione di questo filler è stata, quindi, svolta durante l'attività di tesi e viene presentata in §7.2.

6.3 Preparazione dei poliuretani

Nella preparazione di una schiuma poliuretanicca le quantità di ciascun reagente devono rispettare precisi rapporti stechiometrici; in particolare in rapporto al contenuto di gruppi funzionali per unità di peso si determinano i contenuti di reagenti nella miscela di partenza. I gruppi isocianici reagiscono seguendo un rapporto unitario con i gruppi ossidrilici, la qual cosa significa che ciascun $-NCO$ reagisce ovviamente con un solo $-OH$. Le concentrazioni dei gruppi funzionali dei polioli e dell'isocianato si reperiscono nelle schede tecniche fornite dalle ditte produttrici di ciascun prodotto.

La quantità stechiometrica (in grammi) di isocianato necessaria per la reazione espressa dall'equazione (1.1) si può calcolare come segue. Si ricorda che il numero di ossidrilici è dato dall'equazione (1.8):

$$nOH = \frac{56100 * f}{PM} \quad (1.8)$$

dove f la funzionalità e PM è il peso molecolare [g/mol]. Poiché il peso equivalente (P_{eq}) si definisce secondo l'equazione (7.1):

$$P_{eq} = \frac{PM}{f}, \quad (6.1)$$

se si sostituisce l'equazione (1.8) nella (7.1) s'ottiene il peso equivalente dei gruppi ossidrilici:

$$P_{eq,OH} = \frac{56100}{nOH}. \quad (6.2)$$

Analogamente si può ottenere il peso equivalente dei gruppi cianato ($P_{eq,NCO}$) a partire dalle equazioni (1.10) e (7.1):

$$P_{eq,NCO} = \frac{42}{\%NCO}, \quad (6.3)$$

ove $\%NCO$ rappresenta l'indice NCO. Si definisce numero di equivalenti (n_{eq}) il seguente rapporto:

$$n_{eq} = \frac{g}{P_{eq}}, \quad (6.4)$$

ove g è il peso in grammi.

In riferimento alla chimica basata sugli equivalenti, i grammi di isocianato MDI (metano-difenil-diisocianato) risultano:

$$g_{MDI} = n_{eq} * P_{eq,NCO}. \quad (6.5)$$

Come già accennato, occorre imporre che i gruppi isocianici reagiscano seguendo un rapporto unitario con i gruppi ossidrilici. Perciò conviene esprimere la (7.3) in termini di equivalenti ossidrilici. Quindi, facendo riferimento ad un peso di 100 [g] e impiegando la (7.3), l'equazione (7.5) diventa:

$$g_{MDI} = \frac{100g_{OH}}{P_{eq,OH}} * \frac{42}{\%NCO}, \quad (6.6)$$

Usando la (7.2) ed esprimendo la percentuale indice NCO in termini frazionari ovvero:

$$\%NCO = \frac{NCO}{100}, \quad (6.7)$$

ove NCO risulta pari nel nostro caso a 30.5, si ottiene pertanto la (7.8).

$$g_{MDI} = 7.5 * \frac{n_{OH}}{NCO} = \frac{7.5}{30.5} * n_{OH}. \quad (6.8)$$

Va tenuto poi conto che si opera con una miscela di polioli a differente numero ossidrilico; inoltre si deve considerare anche l'aggiunta dell'acqua (espandente chimico), anch'essa caratterizzata da un proprio numero ossidrilico. n_{OH} nella (7.8) risulterà essere pertanto la media di tutti i numeri ossidrilici dei succitati reagenti pesata sulla frazione ponderale degli stessi. La (7.8) in tal modo diventa la (1.11); in particolare nel caso di studio, diventa la (6.9):

$$g_{MDI} = \frac{7.5}{30.5} * \left(\frac{g_{Isoexter\ 4530}}{100} * n_{OH,Isoexter\ 4530} + \frac{g_{Isoexter,4537}}{100} * n_{OH,Isoexter\ 4537} + \right. \\ \left. \frac{g_{Isoter\ 842\ G}}{100} * n_{OH,Isoter\ 842\ G} + \frac{g_{H_2O}}{100} * n_{OH,H_2O} \right) \quad (6.9)$$

ove n_{OH,H_2O} è pari a 6220 [mgKOH/g] mentre per i numeri ossidrilici dei polioli si rimanda alle tabelle 6.1 e seguenti. Per concludere occorre moltiplicare la (6.9) per l'indice di isocianato I definito dall'equazione (1.12). Infatti, come già accennato al §1.2.2, la quantità di isocianato usata differisce da quella stechiometrica; generalmente se ne utilizza una quantità maggiore per assicurare la completa reazione dei polioli. Nel presente lavoro $I = 1.2$.

La massa di HFC da aggiungere è stata invece calcolata nel modo seguente. La densità (ρ) della schiuma è data dal rapporto fra la massa totale della schiuma (m_{TOT}), somma della massa poliuretanicca (m_{PU}) e di quella di espandente ($m_{espandente}$), e il volume (V) dell'espanso.

$$\rho = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{m_{PU} + m_{espandente}}{V}. \quad (6.10)$$

Il volume V si può approssimare a quello del gas espandente (CO_2 e HFC) poiché il grado di vuoto dell'espanso risulta circa pari al 97 [%]. Impiegando l'equazione dei gas perfetti si può esprimere il volume V come:

$$V = \frac{mol * R * T}{P}, \quad (6.11)$$

ove mol è il numero di moli, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura e P la pressione. Il volume molare V_0 di un gas in condizioni standard (ovvero a temperatura T pari a 0 [°C] e a pressione P di 1 [atm]) risulta pari a (ponendo $P = 1$ [atm] e $mol = 1$ [mol]):

$$V_0 = R * T_0 = 22.414 \left[\frac{L}{mol} \right]. \quad (6.12)$$

Dal rapporto fra la (6.11) e la (6.12) si ricava facilmente che V risulta:

$$V = V_0 * mol * \frac{T_0}{T}, \quad (6.13)$$

dove mol nel caso di studio è rappresentato dalla somma delle moli degli espandenti impiegati (fisico ovvero HFC e chimico ovvero acqua).

Sostituendo la (6.13) nella (6.10) e ricordando la definizione di moli (n) s'ottiene:

$$d = \frac{m_{TOT}}{V} = \frac{(m_{PU} + m_{espandente})}{V_0 * \left(\frac{m_{espandente}}{PM_{espandente}} + \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} \right) * \frac{T}{T_0}} \quad (6.14)$$

ove il rapporto T/T_0 risulta compreso nell'intervallo 1.3÷1.5, $PM_{H_2O} = 18$ [Kg/m³] e $PM_{espandente} = 150$ [Kg/m³] (HFC 365). Arrangiando questo risultato si ottiene la massa di espandente necessaria ad ottenere la densità d desiderata:

$$m_{espandente} = \frac{m - \left(V_0 * \frac{T}{T_0} * \frac{m_{H_2O}}{PM_{H_2O}} * \rho \right)}{\left(\frac{V_0}{PM_{espandente}} * \frac{T}{T_0} * \rho - 1 \right)}. \quad (6.15)$$

Si osserva come risulti necessario un calcolo iterativo dal momento che m si computa per differenza fra la massa totale m_{TOT} e la stessa $m_{espandente}$.

Qualora la schiuma prodotta non presenti il valore di densità desiderato, occorre ricalcolare la massa di espandente correggendo il rapporto T/T_0 ; quest'ultimo si può ottenere come parametro di *fitting* nella formula (6.15) vincolando il valore della densità al dato effettivo misurato sperimentalmente.

Nel presente studio, tutte le schiume poliuretaniche si realizzano adottando una metodologia *one-shot* schematizzata in Figura 6.3.

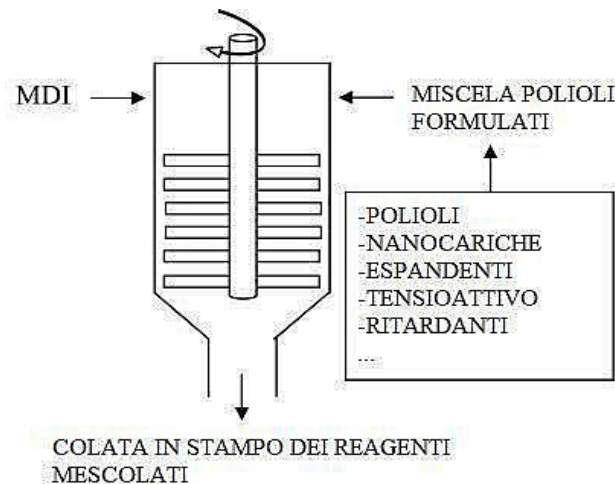


Figura 6.3. Rappresentazione schematica del processo one-shot ⁽³⁵⁾.

Nella pratica:

- Si introducono in una caraffa quantità pesate dei vari reagenti che compongono la miscela di partenza, ossia tutte le sostanze meno l'espandente HFC e l'isocianato. Il tutto si mescola una prima volta con un agitatore meccanico ad otto palette disposte radialmente, collegato ad un albero rotante ad elevata velocità. Il fine di questa operazione è ottenere un composto omogeneo.
- Viene quindi addizionato l'espandente HFC; tale operazione non si effettua prima in quanto essendo molto volatile verrebbe parzialmente rimosso durante il mescolamento dei reagenti precedentemente addizionati. Si mescola con l'accortezza di aggiungere successivamente l'espandente eventualmente volatilizzato durante la miscelazione.
- Si aggiunge la quantità necessaria di isocianato mescolando immediatamente per 15 secondi con lo stesso agitatore delle fasi precedenti. I tempi di miscelazione devono essere necessariamente brevi per evitare che la schiuma cominci a reagire prima di essere deposta nello stampo.
- Si colala miscela di reazione in uno stampo aperto di dimensioni 30x30x30cm.

La cinetica della reazione si può monitorare misurando i tempi di *cream*, di *filo* e di *fuori impronta*^(1,4,80).

- *Cream time*: corrisponde al momento in cui si assiste ad un viraggio di colore della schiuma che subisce uno schiarimento; in questo momento inizia l'espansione della schiuma.
- *Gel time o tempo di filo*: è l'istante in cui il polimero comincia a gelificare ovvero a costituire il *network* del polimero attraverso la formazione dei legami uretanici ed ureici nonché tramite la reticolazione e la ramificazione dell'alofanato e del biuretto rispettivamente. E' il tempo al quale il contatto della schiuma con un oggetto ne

determina l'adesione; allontanando l'oggetto si viene a produrre un filamento polimerico.

- *Tack free time o tempo di fuori impronta*: la reazione si completa per circa il 70-80% e la schiuma raggiunge un grado di indurimento tale che, toccandone la superficie con un oggetto, non vi rimane più l'impronta.

e. L'espanso così formato si introduce in stufa a 70°C per circa 24 ore al fine di favorire il completamento delle reazioni all'interno dell'espanso già formato.

6.4 Formulazione dei poliuretani

In questo paragrafo si descrivo le formulazioni impiegate per la realizzazione degli espansi poliuretanic. In particolare, gli espansi che verranno descritti in seguito sono stati divisi in tre gruppi:

- Espansi caricati con grafite espandibile (in cui si distinguono gli espansi caricati al 10% e gli espansi caricati al 20%).
- Espansi caricati con Bottom ash.
- Espansi caricati con grafene.

In Tabella 6.6 sono mostrate le formulazioni degli espansi del primo gruppo; oltre al nome dei reagenti utilizzati sono stati annotati i tre tempi caratteristici della reticolazione del polimero e la densità di ciascuno.

Per quanto riguarda la catalisi, per l'utilizzo di due grafiti si sono scelte quantità diverse rispetto alla formulazione standard di partenza:

- i. Per la grafite PX90 si è ridotta la quantità di catalizzatore 33LV perché dai primi test i tempi di filo e fine impronta risultavano troppo corti, tuttavia sulla schiuma al 20% di grafite questo comportamento non è stato così accentuato.

Le inadeguate proprietà dell'espanso (LOI e conducibilità termica iniziale) hanno spinto a non approfondire la formulazione con questo filler.

- ii. Per la grafite PX95 P, invece, sono state aumentate le quantità di entrambi i catalizzatori a causa dei tempi eccessivamente lunghi verificatisi nelle prime schiume realizzate. La catalisi troppo lunga della grafite contenente fosforo è dovuta, probabilmente, alla presenza di acido fosforico libero all'interno della grafite che, reagendo con i gruppi amminici dei catalizzatori, rallenta il corso normale delle reazioni di reticolazione.

Come accennato in precedenza, questo tipo di grafite è in fase sperimentale di conseguenza la sua sintesi ed, in particolare, l'intercalazione degli agenti intercalanti non è ancora ottimale per uno studio approfondito a diversi gradi di concentrazione.

Tabella 6.6. Formulazione degli espansi poliuretani realizzati caricati con grafite espandibile.

	Riferimento	10% PX98HE	10% PX95LT	10% PX90	10% PX95 P	20% PX98HE	20% PX95LT	20% PX90	20% PX95 P
Isoext. 4537 [g]	40.00	40.0	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
Isoext. 4530 [g]	40.00	40.0	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
Isoet. 842G [g]	20.00	20.0	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
Catalizz. DMCEA [g]	0.80	0.80	0.80	0.80	1.12	0.80	0.80	0.80	1.12
Catalizz. 33 LV [g]	1.10	1.10	1.10	0.90	1.54	1.10	1.10	0.90	1.54
Tensioattivo [g]	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Espandente HFC [g]	10.30	14.30	14.30	14.20	13.20	18.10	18.10	18.0	16.80
Espandente H ₂ O [g]	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
Isocianato MDI [g]	138.48	138.48	138.48	138.48	138.48	138.48	138.48	138.48	138.48
PX98HE [g]	0	28.80				65.70			
PX95LT [g]			28.80				65.70		
PX90 [g]			28.80					65.70	
PX95 P [g]				28.8					65.70
Tempo cream	24	27	34	28	21	29	31	40	46
Tempo filo	28	36	50	38	28	41	40	59	61
Tempo tft	46	45	67	52	43	59	54	115	95
Densità [kg/m ³]	47.5	44.8	42.3	46	48.8	46.4	50.5	41.8	51

In Tabella 6.7 sono presentate le formulazioni degli espansi poliuretanicici contenenti il grafene; sono state prodotte solo due formulazioni a 0.3% e 0.5% di grafene perché concentrazioni maggiori avrebbero portato ad un aumento eccessivo della viscosità, rendendo difficoltosa la miscelazione dei vari reagenti. Per questo motivo, la schiuma contenente grafene e grafite è stata realizzata ponendo il primo filler nei polioli mentre il secondo *filler* è stato posto all'interno dell'isocianato; in questo modo la miscelazione è avvenuta separatamente per omogeneizzare le varie specie chimiche e per evitare una macinatura eccessiva dei reagenti.

Tabella 6.7. Formulazione degli espansi poliuretanicici realizzati caricati con grafene.

	Riferimento	0.3% Grafene	0.5% Grafene	0.3% Grafene +10%PX98HE	0.3% Grafene MW
Isoext. 4537 [g]	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
Isoext. 4530 [g]	40.00	40.00	40.00	40.00	20.00
Isoet. 842G [g]	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
Catalizz. DMCEA [g]	0.80	0.80	0.70	0.80	0.80
Catalizz. 33 LV [g]	1.10	1.10	1.00	1.10	1.10
Tensioattivo [g]	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Espandente HFC [g]	10.30	10.30	10.40	13.20	10.30
Espandente H ₂ O [g]	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
Isocianato MDI [g]	138.50	138.50	138.50	138.50	138.50
PX98HE [g]				28.50	
Grafene [g]		0.77	1.27	0.86	0.77
Tempo cream	24	26	30	27	26
Tempo filo	28	31	38	38	31
Tempo tft	46	44	52	53	44
Densità	47.5	55.4	54.0	45	55.4

In Tabella 6.8 sono presentate le formulazioni degli espansi caricati con bottom ash, le quali sono state tenute in forno per 24 ore ad una temperatura di 110 °C per eliminare l'eventuale l'umidità interna.

Tabella 6.8. Formulazione degli espansi poliuretanicici realizzati caricati con Bottom ash.

	Riferimento	10% Bottom	10% Bottom + 10% PX98HE	20% Bottom	20% Bottom+ 10% PX98HE
Isoext. 4537 [g]	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
Isoext. 4530 [g]	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
Isoet. 842G [g]	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
Catalizz. DMCEA [g]	0.80	0.80	0.8	0.8	0.80
Catalizz. 33 LV [g]	1.10	1.10	1.1	1.1	1.10
Tensioattivo [g]	3.00	3.00	3.00	3.0	3.00
Espandente HFC [g]	10.30	13.10	16.70	16.7	21.50
Espandente H ₂ O [g]	1.50	1.50	1.50	1.5	1.50
Isocianato MDI [g]	138.50	138.50	138.50	138.5	138.50
PX98HE [g]			32.70		76.10
Bottom ash [g]		26.70	32.70	65.40	38.10
Tempo cream	24	21	28	26	37
Tempo filo	28	32	40	34	46
Tempo tft	46	40	65	50	72
Densità	47.5	49.6	48.3	56.3	49.4

Capitolo 7

Caratterizzazione del grafene prodotto mediante microonde

In questo Capitolo 7 si presentano i risultati ottenuti nella caratterizzazione dei campioni di grafene prodotti; ciascun campione viene descritto tramite Spettroscopia Raman e, per quelli più significativi, tramite analisi Microscopia di Forza Atomica (AFM) e Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM).

I fenomeni fisici su cui si fonda la spettroscopia Raman sono stati illustrati nel § 4.2. Questa tecnica risulta essere immediata, non invasiva ed univoca nell'individuazione del grafene; per tale motivo viene largamente impiegata per affiancare ed integrare le altre analisi.

Il riconoscimento del monostrato di grafene e la determinazione del numero di strati avviene attraverso la combinazione di una serie di proprietà dello spettro Raman riguardanti principalmente il picco 2D che rappresenta la caratteristica principale del grafene, come sarà chiarito meglio in seguito. Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando un laser di lunghezza d'onda pari a 532 nm, impiegando una potenza di 0.5 mW, esponendo il campione due volte per 30 secondi, impiegando un'apertura pinhole di 25 micron e obiettivo 100x.

Nell'analisi AFM, invece, le immagini ottenute riproducono una rappresentazione tridimensionale del materiale ottenuto; in questo modo è possibile ricavare l'altezza media delle particelle ottenute, ricavando il numero di strati di carbonio e le dimensioni medie delle particelle. I campioni studiati mediante AFM in modalità contatto (*contact mode*) sono stati depositi su un wafer di silicio tramite la tecnica dell'*elettrospray* e dello *spin coating* impiegando soluzioni di grafene in solvente (1mg/ml) anche se la prima tecnica è stata preferita nella maggior parte dei campioni perché garantiva una deposizione maggiore di particelle. La Microscopia Elettronica a Trasmissione fornisce delle immagini che raggiungono gradi di risoluzione fino a 0.2 nm; questo permette di contare gli strati di grafene ai margini delle nanoparticelle dove i piani si presentano spesso sfalsati e quindi distinguibili uno dall'altro⁽⁸¹⁾. Le soluzioni di grafene in solvente di concentrazioni pari a 1 mg/mL sono state deposte su grids da 400 mesh, *carbon-coated*, ed osservate con un microscopio FEI Tecnai G2 alla tensione di 100 kV.

Le prime due caratterizzazioni riportate nel seguito riguardano la grafite usata (PX98HE della LUH) e il grafene commerciale (*graphene 1-2 layers Avanzare*); successivamente si propone un confronto dei diversi campioni di materiale trattato mediante microonde e/o ultrasuoni individuando volta per volta il parametro di processo ottimale.

7.1 Grafite PX98HE

La grafite PX98 HE è stata analizzata solo attraverso la spettroscopia Raman. L'analisi AFM non è stata condotta perché questo materiale ha spessori superiori a 10-15 μm ⁽⁸²⁻⁸⁴⁾.

Lo spettro Raman tipico della grafite in questione è rappresentato in Figura 7.1

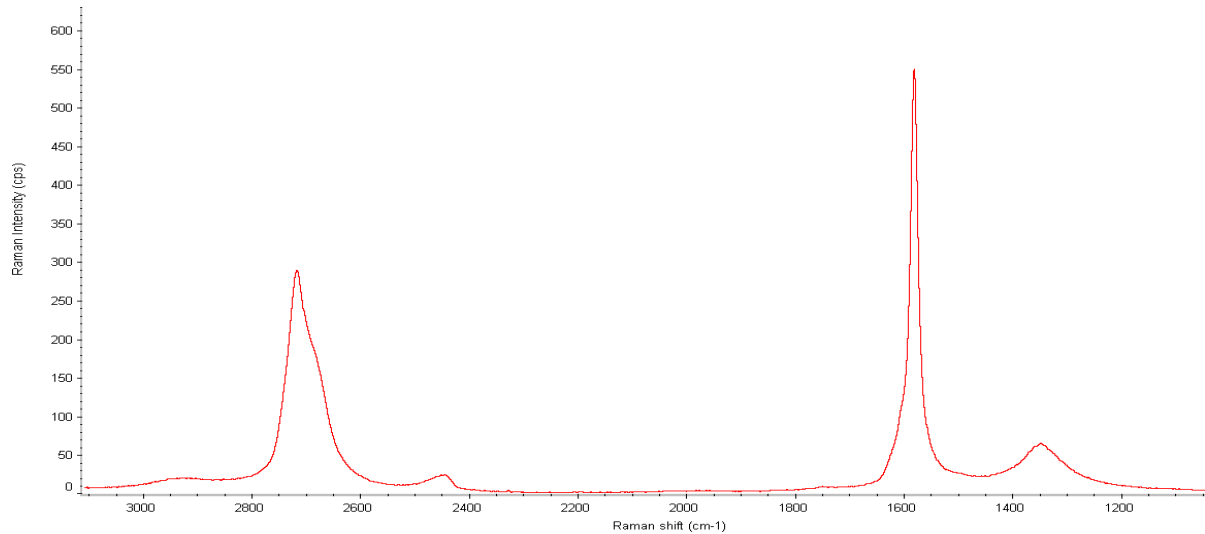


Figura 7.1. Spettro Raman della grafite PX98HE.

Le tre bande principali dello spettro sono ⁽⁸⁵⁻⁸⁸⁾:

- banda G: $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$, rappresenta la configurazione planare sp^2 dei legami carbonio-carbonio che costituiscono il grafene. La posizione della banda è piuttosto indipendente rispetto alla frequenza del laser incidente rendendola diversa dalle altre bande mentre varia in funzione dell'altezza del grafene analizzato: più sono gli strati, infatti, più il picco si sposta a livelli più bassi di energia rappresentando un "ammorbimento" dei legami. Si deve inoltre considerare che la posizione della banda G è piuttosto sensibile al *doping* chimico e allo stress fisico dei campioni.
- Banda D: $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, rappresenta la vibrazione modale degli anelli aromatici sp^2 di carbonio, seppure gli anelli debbano essere adiacenti ai bordi o ai difetti per essere attivi. La banda è tipicamente poco accentuata per la grafite e per il grafene di alta qualità; quando è pronunciata significa che il materiale contiene un grande numero di difetti sia di tipo chimico (presenza di gruppi funzionali estranei alla struttura grafiteica) sia di tipo fisico. La banda D mostra un comportamento dispersivo, poiché è causata da un'ampia varietà di moti vibrazionali, di conseguenza la posizione e la forma del picco possono variare significativamente in funzione della frequenza del laser incidente.
- Banda 2D: $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, chiamata anche G', è dovuta al processo vibrazionale e alla conseguente emissione di due fononi del reticolo ma a differenza della banda D non deve essere attivata in prossimità dei difetti. La forma e la posizione di questo picco sono gli aspetti maggiormente studiati per l'individuazione dell'altezza del grafene.

E' stato dimostrato che più il materiale possiede più strati, maggiore è il numero d'onda caratteristico mentre la forma del picco assume una forma "spallata" tipica della grafite dato che la banda non è più costituita da un unico componente come nel *monolayer*. Come la banda D, il picco 2D ha un comportamento fortemente dispersivo tale per cui posizione e forma variano anche in funzione della frequenza del laser incidente.

7.2 Grafene Avanzare

Il *graphene Avanzare* è il grafene commerciale considerato in questa attività di tesi; l'azienda non ha fornito informazioni dettagliate sul processo con cui è stato prodotto, limitandosi ad affermare nella scheda tecnica che la metodologia è di tipo chimico nella prima fase e termomeccanica nella seconda fase.

I campioni di cui è stata svolta la caratterizzazione sono stati preparati tramite dispersione in dimetilformammide (DMF) con concentrazioni di 1mg/mL dopo sonicazione ad alta frequenza⁽³⁴⁾. Per le analisi necessarie (Raman e FT-IR) i campioni sono stati anche essiccati fino a completa evaporazione del solvente.

7.2.1 Graphene Avanzare analizzato con spettroscopia Raman

In Figura 7.2 è mostrato uno spettro Raman del *Graphene Avanzare*;

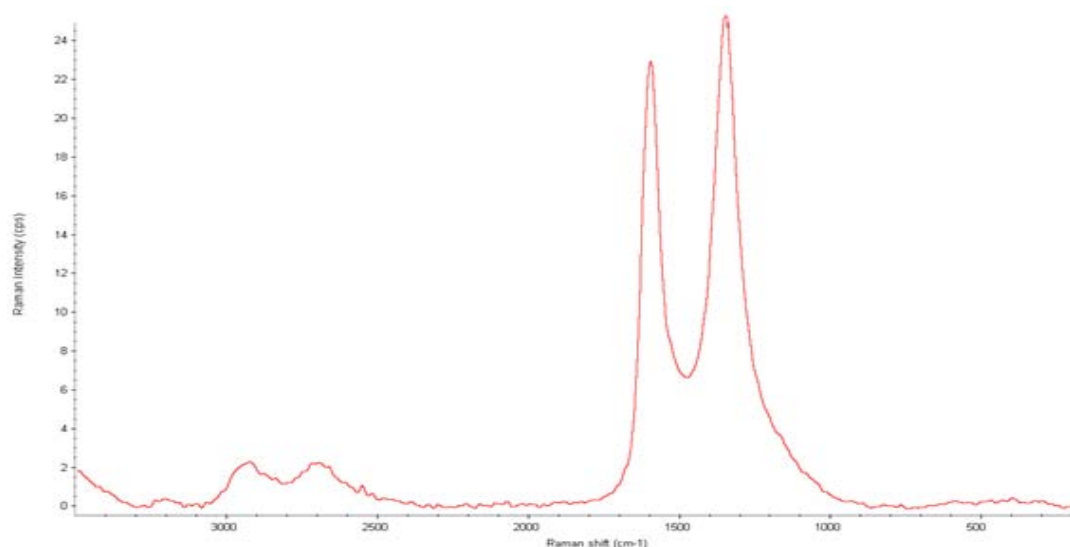


Figura 7.2. Spettro Raman del "Graphene Avanzare 1-2 layers".

Le caratteristiche dello spettro Raman del *Graphene Avanzare* sono:

- banda 2D poco pronunciata (rispetto al G) con picco intorno ai 2690 cm^{-1} ;
- banda D molto pronunciata;
- presenza della banda D+G (di cui esistono pochi esempi in letteratura) attorno ai 2900 cm^{-1} .

Queste caratteristiche mostrano che il *graphene Avanzare* è costituito principalmente da grafene con uno o due strati, la cui struttura, però, è ricca di difetti strutturali (⁸⁹⁻⁹⁰), che possono essere di tipo fisico e/o chimico.

A conferma di ciò si pone in Figura 7.3 uno spettro Raman presente in letteratura (⁸¹), di un campione monolayer; si fa notare che spettri di questo tipo, con banda 2D più alta della banda G e picco D praticamente assente, si possono avere solo per grafene ottenuto tramite processi come scotch-tape o CVD.

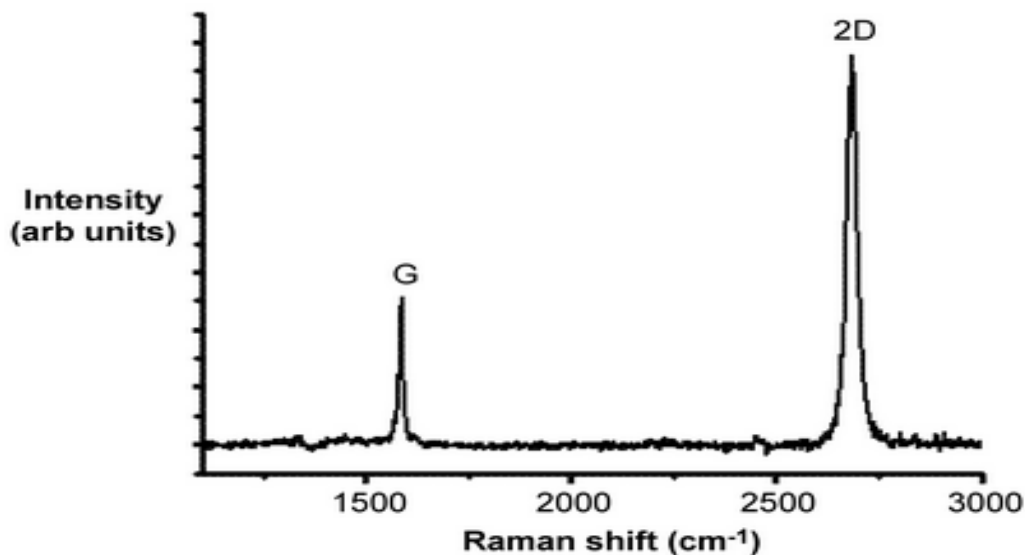


Figura 7.3. Spettro Raman di grafene monolayer ottenuto tramite scotch tape⁽⁸⁶⁾.

7.2.2 Graphene Avanzare analizzato al TEM

Le considerazioni espresse nel paragrafo precedente sono confermate anche dalle immagini effettuate al TEM, visibili in Figura 7.4.

Si nota, infatti, tramite il conteggio degli strati ai bordi delle particelle (*edge counting*) che effettivamente il grafene ha spessori ridotti; i fogli si presentano molto piegati e senza la distensione planare tipica dei campioni prodotti tramite “scotch tape” o CVD (⁸¹), ossia presentano un grado elevato di difettosità “fisica”.

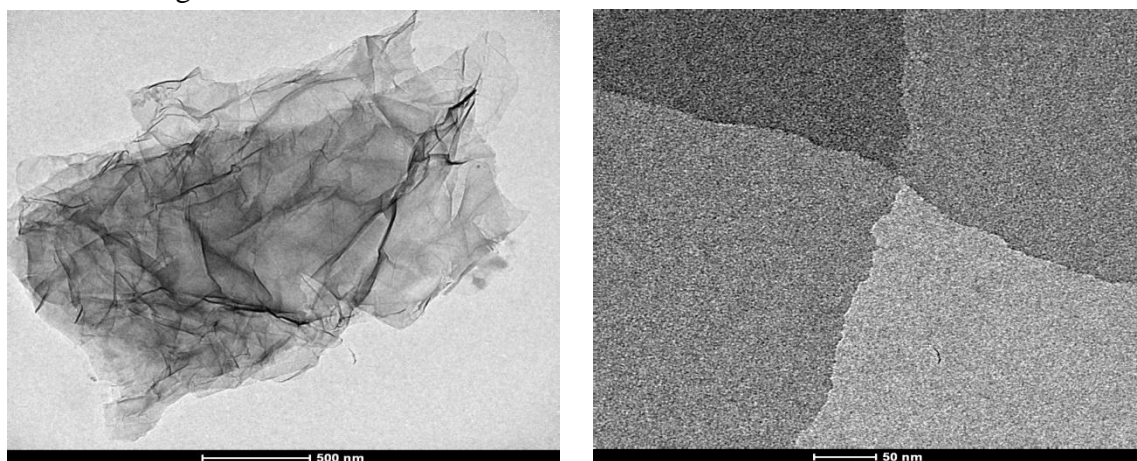


Figura 7.4. Immagini al TEM di un particella di “Graphene Avanzare 1-2 layers”(a sinistra); dettaglio del bordo della particella (a destra).

7.2.3 Graphene Avanzare analizzato all'AFM

In Figura 7.5 si mostra un'immagine di alcune particelle di *Graphene Avanzare* tramite Microscopia a Forza Atomica (AFM).

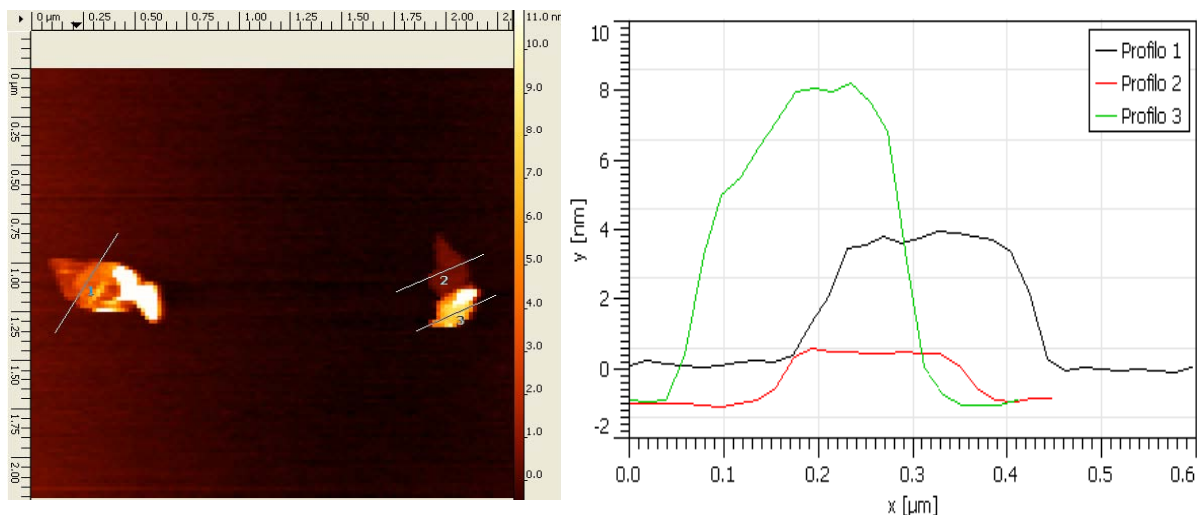


Figura 7.5. Immagine 2D di particelle di *Graphene Avanzare* (a sinistra). Profili in altezza delle particelle (a destra).

Seppure l'altezza del monostrato di grafene sia di circa 0.35 nm, le analisi AFM mostrano profili che variano da 2 a 8 nm per le particelle più piccole; questo è dovuto a diverse cause (^{14,91-94}):

- offset strumentale che solitamente parte da valori intorno allo 0.8 nm;
- presenza di difetti strutturali e gruppi chimici che dilatano le distanze interplanari tra gli strati di grafene;
- impossibilità pratica di riuscire a isolare particella per particella di grafene tramite i metodi di deposizione usati e quindi inevitabile formazione di agglomerati con più particelle sovrapposte.

Per i motivi suddetti è fondamentale, almeno per i campioni più significativi, che la caratterizzazione del grafene sia più completa possibile, facendo uso di tecniche come la spettroscopia Raman, l'analisi al TEM, la diffrazione a raggi X (XRD) e altre tecniche come FT-IR e Spettroscopia raggi X (XPS) che danno informazioni qualitative sugli eventuali difetti chimici in possesso dei campioni.

Ipotizzando, quindi, un valore indicativo tra gli 0,6-1 nm di spessore per singolo strato si può affermare come realisticamente il *graphene Avanzare* sia costituito da pochissimi layer. Si nota inoltre che le particelle presentano una dimensione media di circa 200-400nm.

7.2.4 Graphene Avanzare analizzato all' FT-IR

Il campione di *Graphene Avanzare* è stato analizzato anche tramite Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FT-IR). Lo spettro è stato ottenuto in trasmissione utilizzando una

pastiglia di KBr. Lo spettro risultante, in Figura 7.6, è caratterizzato da un forte rumore di fondo dovuto alla presenza di umidità.

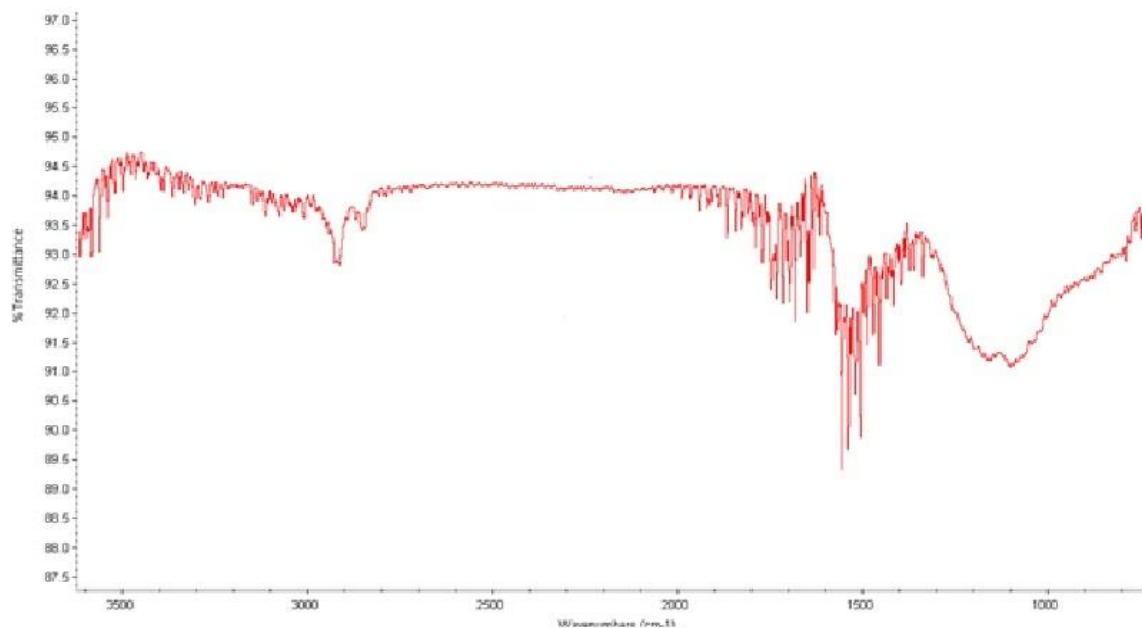


Figura 7.6. Spettro del campione di *Graphene Avanzare* tramite FT-IR.

Si notano a 1600 cm^{-1} gli assorbimenti relativi a vibrazioni di reticolo dei domini grafiteici ma anche la presenza di gruppi OH (circa 3400 cm^{-1} , *stretching* vibrazionale), C=O (1720 cm^{-1}), C-OH (1220 cm^{-1} *stretching* vibrazionale) e C-O (1060 cm^{-1} *stretching* vibrazionale).

Dallo spettro FTIR, quindi, si conferma la presenza di diversi difetti (in questo caso di tipo chimico) all'interno del *Graphene Avanzare* (⁹⁵).

7.3 Grafene prodotto mediante microonde

Nel seguente paragrafo si tratterà delle metodologie e degli strumenti utilizzati nel processo di sintesi del grafene effettuato durante l'attività di laboratorio, in particolare si è partiti dalle conoscenze di letteratura, di cui è discusso nel § 2.3.4, per poi sviluppare un nuovo metodo facendo uso di un reattore a microonde per espandere la grafite espandibile, aspetto che fino ad ora non è stato sviluppato da altri gruppi di ricerca.

Il procedimento utilizzato per la sintesi del grafene è composto da diverse fasi, ciascuna caratterizzata da modalità specifiche che sono state variate per ottenere la concentrazione finale di grafene più alta e di miglior qualità. Le variabili ottimizzate durante il processo sono quelle di cui si è discuterà nei paragrafi successivi.

In Figura 7.7 viene rappresentato uno schema degli step svolti:

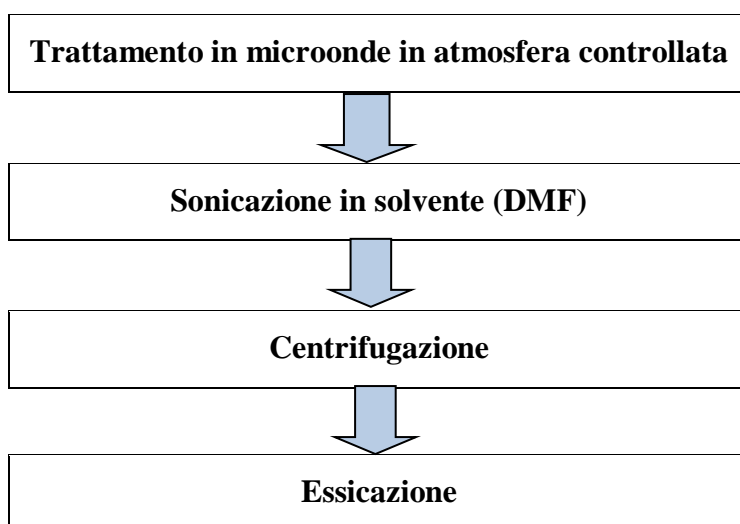


Figura 7.7. Rappresentazione schematica delle fasi nella sintesi del grafene.

La materia prima usata durante l'attività di laboratorio è stata grafite espandibile *PX 98HE* forniti da *LUH*; il motivo di tale scelta risiede nel fatto che tale grafite risulta essere la più efficiente per la reazione al fuoco della schiuma poliuretanic (cfr. § 8.1) e si è preferito continuare con la stessa.

In letteratura, sono presenti studi di sintesi del grafene a partire da grafite espandibile; nella maggior parte dei casi questo primo passaggio è costituito da un riscaldamento termico (spinto fino a 900-1000 °C) per garantire la completa espansione della materia prima. In entrambi i casi, il raggiungimento di alte temperature conduce alla decomposizione degli agenti intercalanti presenti all'interno della struttura grafiteica e, in particolare, alla fuoriuscita di gas costituiti principalmente da biossido e triossido di zolfo. A questo punto le forze presenti tra i piani di carbonio s'indeboliscono e il materiale assume la forma vermicellare, tipica della grafite espansa (vedi Figura 7.8).

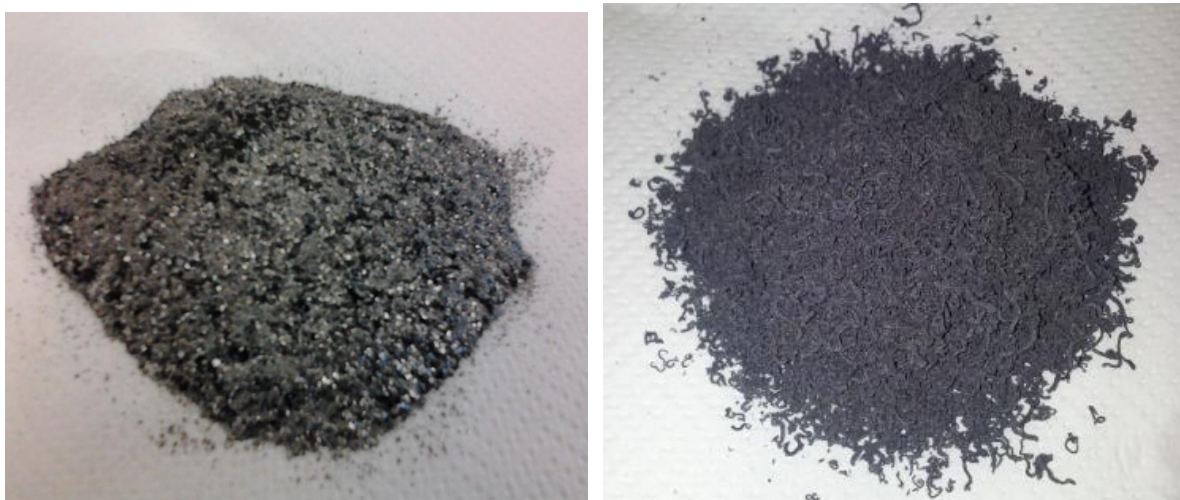


Figura 7.8. Immagine della grafite *PX98HE* (a sinistra) e della grafite trattata in microonde (a destra).

In questa prima fase è opportuno sottolineare i due aspetti che rendono questo procedimento originale rispetto a gran parte degli studi presenti in letteratura:

- trattamento in azoto.
- utilizzo delle microonde.

Di seguito verrà proposta una descrizione dei parametri analizzati per la definizione del processo di cui si è riferito precedentemente.

7.3.1 Effetto della potenza e del tempo del trattamento microonde

I primi parametri definiti nel processo di sintesi sono stati la potenza e il tempo di esposizione nel reattore a microonde.

Come descritto in §7.1, è stata studiata la forma e la posizione del picco 2D nello spettro Raman per discriminare preliminarmente quali campioni preferire, scegliendo per ciascun campione gli spettri Raman più significativi. Gli studi precedenti presenti in letteratura hanno concluso che la precisa posizione del picco 2D è importante fino a quando il campione possiede 4-5 *layers*, spostandosi da 2690 cm^{-1} ai 2710 cm^{-1} . Quando il numero di strati è maggiore, una loro quantificazione può avvenire studiando l'aspetto della banda 2D, in particolare considerando la presenza, marcata o meno, della spalla a destra del picco⁽⁸⁶⁻⁸⁸⁾.

In primo luogo è stata definita la potenza del reattore a microonde; per questo motivo, in un tempo uguale di 35 secondi la grafite è stata trattata a potenza di 350 W e 1000 W con fasi di post-trattamento identiche. I picchi caratteristici ottenuti sono disponibili in Figura 7.9.

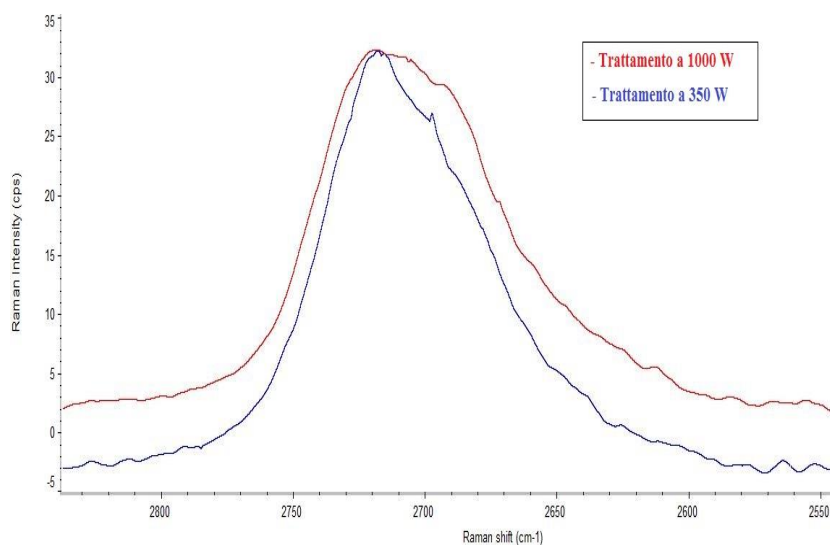


Figura 7.9 Immagine della banda 2D di grafite trattata in microonde a due potenze diverse: 350 W (linea sotto); 1000 W (linea sopra).

Gli spettri ottenuti sono stati leggermente sfalsati per avere un confronto visivo migliore; ciò che si evince è che il trattamento a 1000 W conduce a una banda 2D sensibilmente più

arrotondata, seppure il picco sia a numeri d'onda molto vicini ($\sim 2715 \text{ cm}^{-1}$). Fisicamente questo si spiega con il fatto che la grafite, esposta a una radiazione a maggior potenza, riesce ad espandersi di più e in minor tempo rispetto al trattamento a 350 W.

Analogamente sono stati confrontati due campioni con una potenza uguale (1000 W) ma tempi di esposizione diversa, ovvero a 35 e 75 secondi mantenendo per entrambi identiche fasi di post-trattamento. In Figura 7.10 sono visibili i rispettivi spettri Raman.

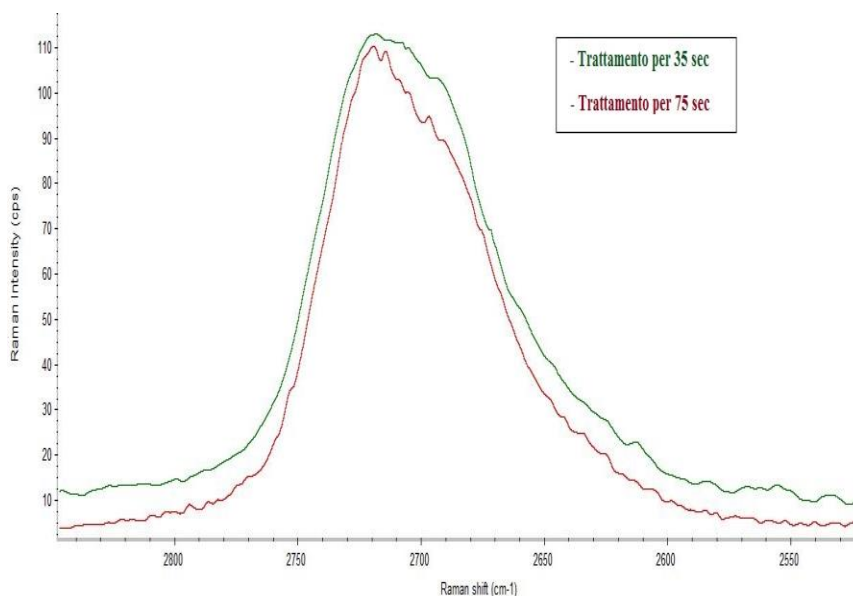


Figura 7.10. Immagine della banda 2D di grafite trattata in microonde a tempi diversi: 75 s (linea sotto); 35 s W (linea sopra).

Dall'immagine sopra si può vedere che il trattamento a 1000 W per 75 secondi risulta peggiore a causa di una forma della banda 2D in cui la spalla alla sua destra è sensibilmente pronunciata. Le cause di questo motivo sono da indagare in futuro; probabilmente ciò è dovuto ad un'esposizione eccessiva al microonde che ha rovinato la struttura carboniosa della grafite danneggiando la sua forma lamellare esfoliata.

Decisi il tempo e la potenza dell'esposizione nel forno a microonde (1000 W a 35 s), si è provato a ripetere il procedimento anche per un diverso numero di volte ma dalle analisi al Raman non si è visto un miglioramento sensibile.

7.3.2 Effetto del solvente

I solventi utilizzati durante l'attività di tesi (DMF e NMP) sono i più citati negli articoli di letteratura riguardante l'esfoliazione in solvente, questa scelta ha basi teoriche di tipo termodinamico ed è stata verificata da diverse prove sperimentali (^{44,52,53}).

Sono stati provati, comunque, solventi acquosi con tensioattivi (SDBS e Triton[®]), i quali, però, presentavano gradi di dispersione così bassi da essere stati esclusi a priori dato che una buona dispersione è condizione necessaria per la successiva esfoliazione della grafite.

In Figura 7.11 viene proposto un'immagine di un campione disperso in acqua e Triton[®] accanto ad un campione disperso in DMF, dopo sonicazione ad alta frequenza per 10 minuti e un tempo d'attesa di 24 ore.



Figura 7.11. Immagine di un campione acquoso (a sinistra) e di un campione in DMF, a parità di sonicazione e tempo di sedimentazione.

Si è quindi svolto un confronto tra un campione di grafite espansa dispersa in NMP e uno in DMF e alle stesse condizioni operative:

- Espansione della grafite in ambiente ricco d'azoto sotto trattamento microonde a 1000 W per 35 secondi;
- dispersione tramite bagno ultrasuoni per 10 minuti.

In figura 7.12 si presentano delle immagini AFM del campione esfoliato in NMP; come si può notare dai profili di destra le altezze delle particelle variano in un range di 15- 30 nm.

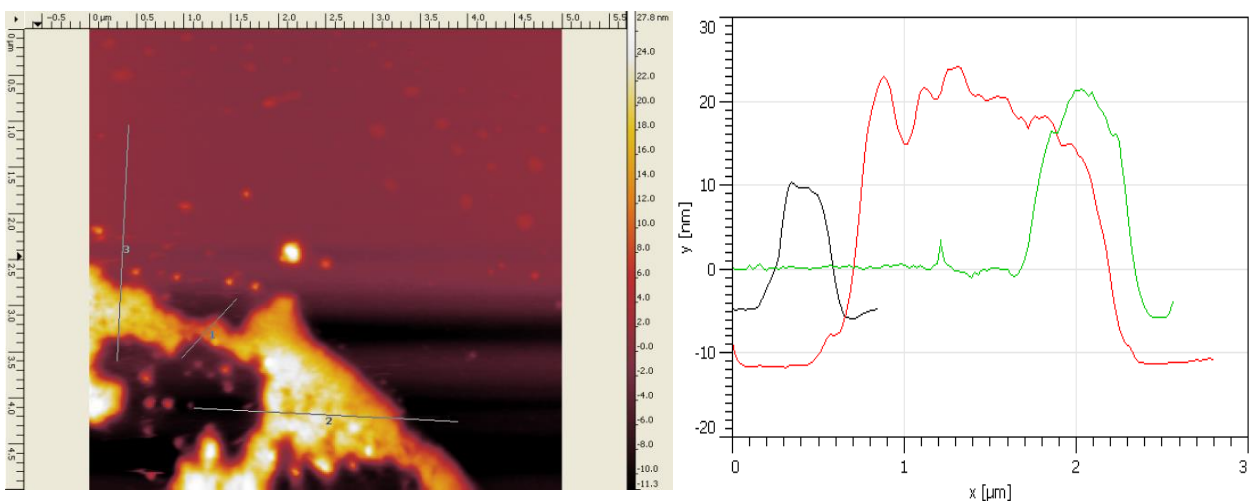


Figura 7.12. Immagine 2D del campione di grafene esfoliato in NMP (a sinistra); profili delle altezze tipiche del campione (a destra).

Analogamente, utilizzando un campione di grafite espansa alle stesse condizioni ma disperso in DMF, si sono ottenute delle immagini AFM come in Figura 7.13.

Le figure precedenti evidenziano che il grafene ottenuto in DMF mantiene una struttura lamellare più ordinata e regolare di quella in NMP; inoltre il range delle altezze delle particelle è leggermente più basso, tra i 5 e i 12 nm. Questi risultati ed il fatto che l’NMP presenti un punto di ebollizione 50 °C più alto della DMF hanno fatto escludere l’uso del primo solvente organico in ulteriori approfondimenti sperimentali.

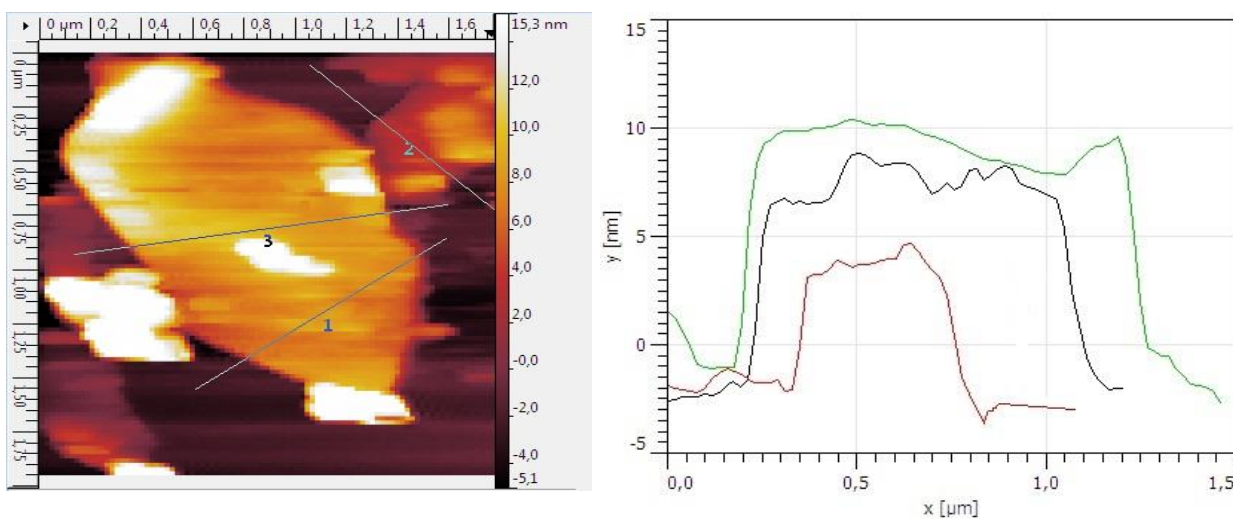


Figura 7.13. Immagine 2D del campione di grafene esfoliato in DMF (a sinistra); profili delle altezze tipiche del campione (a destra).

7.3.3 Effetto dell’ambiente gassoso durante l’espansione

L’espansione della grafite in microonde è stata provata in quattro ambienti diversi:

- aria
- azoto
- anidride carbonica
- acido lattico.

Tutti i campioni citati nel seguente paragrafo sono stati ottenuti attraverso un’espansione tramite radiazione a microonde ad una potenza nominale di 1000 W per 35 secondi.

Il trattamento con gli ultimi due gas è stato sperimentato per verificare se le molecole di queste specie chimiche riuscissero ad essere assorbite all’interno dei piani grafiteici, aiutando l’allontanamento di questi ultimi durante l’espansione nel forno a microonde. Poiché non sono presenti studi approfonditi sull’assorbimento di gas da parte della grafite, tali gas sono stati scelti sulla base di articoli riguardanti i carboni attivi (⁹⁶).

Il trattamento con CO₂ e N₂ è stato effettuato facendo fluire il gas per circa 5 minuti prima dell’espansione in microonde in una beuta contenente la grafite. Sono stati svolti alcuni test preliminari in cui il trattamento è stato ripetuto un maggior numero di volte; poiché non si

sono osservate variazioni significative nei campioni prodotti, si è deciso di non ripetere il procedimento.

Il trattamento con acido lattico, invece, è stato svolto ponendo in un essiccatore sottovuoto (a circa 120 mmHg), sul cui fondo era presente acido lattico, un becker di grafite espansa.

Il trattamento è stato effettuato mantenendo l'essiccatore per quattro giorni in un forno a 150 °C e prevedendo una seconda espansione della grafite al terzo giorno.

Come spiegato precedentemente, uno degli aspetti con cui si valuta la qualità del grafene multistrato è la forma del picco 2D; in Figura 7.14 si mostra un confronto tra campioni precedentemente citati.

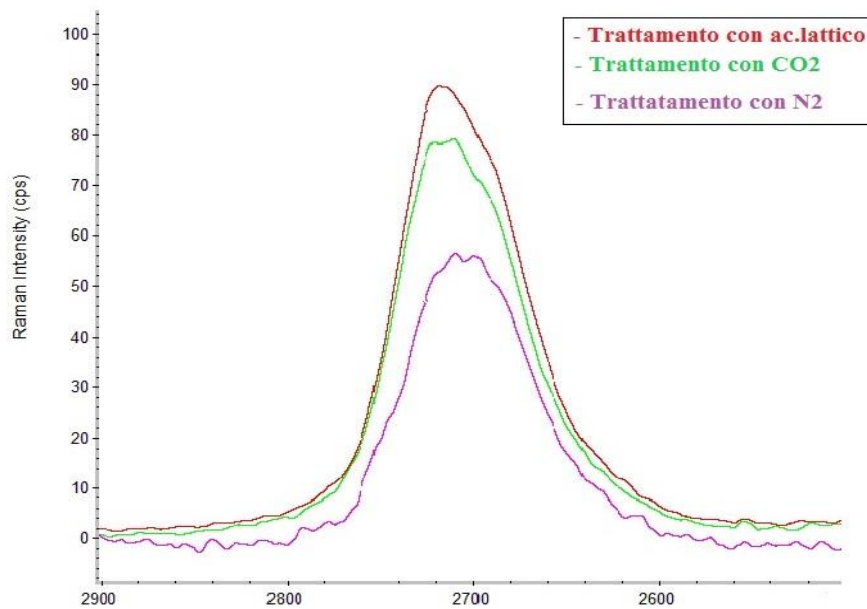


Figura 7.14. Spettro Raman di campioni trattati nelle stesse condizioni operative ma in ambienti gassosi diversi.

Il trattamento in azoto conduce a campioni con uno spettro Raman più simile a quello del grafene: presenta, infatti, un picco 2D ad un numero d'onda inferiore (2709 cm^{-1}) e con una forma nettamente più arrotondata.

Per confermare la considerazione precedente, è stata svolta anche un'analisi tramite Microscopia Forza Atomica dei campioni trattati con acido lattico, visibile in Figura 8.13, che possono essere confrontati con quelli trattati con azoto, visibile nella Figura 7.15.

Le analisi AFM danno risultati simili a quelli avuti con il trattamento in azoto tuttavia quest'ultimo ha fornito risultati migliori tramite la spettroscopia Raman ed è una risorsa eco-sostenibile e notevolmente più economica. Per questo motivo, il trattamento in azoto è stato preferito nel corso delle analisi successive.

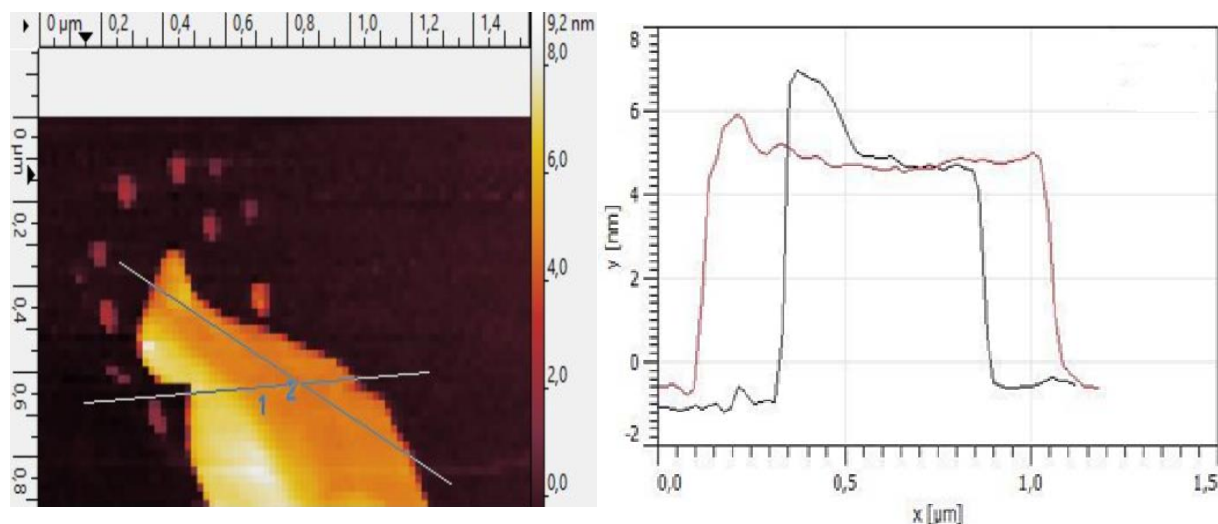


Figura 7.15. Immagine 2D del campione di grafene esfoliato dopo espansione in acido lattico (a sinistra); profili delle altezze tipiche del campione (a destra).

In Figura 7.16, invece, viene confrontato il picco 2D per grafite trattata in aria o azoto: in questo caso sia l'aspetto sia la posizione del picco hanno portato fin da subito a non considerare il primo ambiente gassoso per l'espansione in microonde.

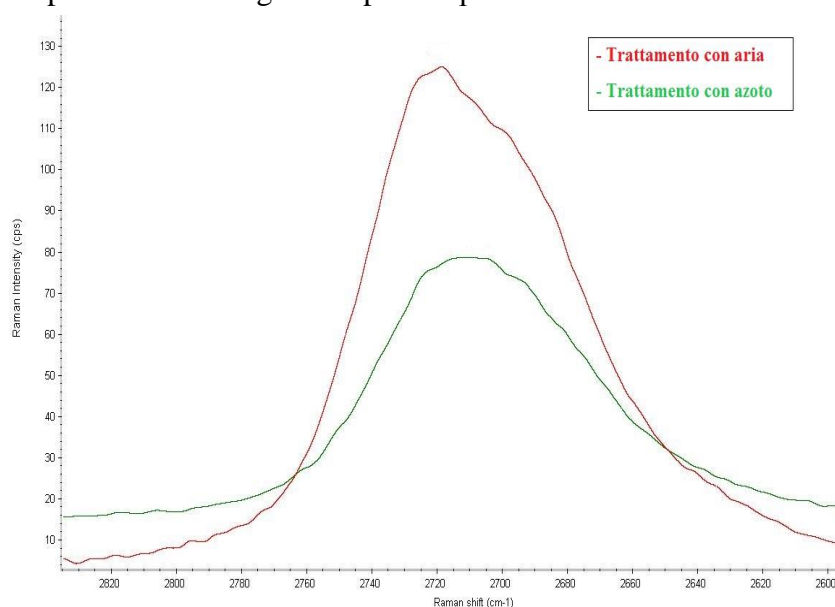


Figura 7.16. Spettro Raman di campioni di grafene esfoliato dopo espansione in aria o azoto.

Del campione espanso in ambiente d'azoto si porta, in Figura 7.17, un'immagine 3D che corrisponde alla visione 2D presente in Figura 8.9. Come si può notare larga parte del campione ha una forma planare e un'altezza piuttosto ridotta, tuttavia i fogli di grafene tendono sempre a piegarsi nei margini motivo per cui le altezze dei campioni all' AFM risultano spesso più alti di quelli reali.

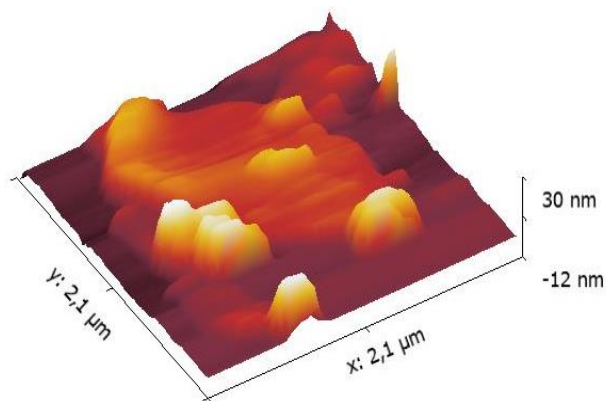


Figura 7.17. Immagine 3D del campione "Grafene_MW".

Il motivo per cui sono stati utilizzati gas diversi dall'aria proviene da altri studi presenti in letteratura per l'ottenimento dei nanotubi a partire da grafite. ^(97,98).

In questi ultimi casi, i nanotubi sono prodotti tramite scarica ad arco ad alto voltaggio e la massima resa è ottenuta in ambiente inerte d'azoto a bassa pressione che riesce a garantire un ottimo raffreddamento tra le pareti incandescenti degli elettrodi ed il gas circostante (*cooling effect*) ^(99,100).

In analogia, si è cercato di riprodurre un fenomeno simile in cui utilizzare le microonde per esfoliare i piani di grafene che caratterizzano la grafite. Nel caso studiato, partendo da grafite espandibile, si facilita il processo perché, da un lato, si ha la liberazione in fase gas degli agenti intercalanti e, dall'altro lato, la grande polarizzabilità degli strati grafiteici permette che la radiazione microonde scaldi il materiale fino ad altissime temperature ($T > 1000$ °C) e in breve tempo. Questo aumento di temperatura causa una dilatazione in senso longitudinale dei piani grafiteici interni mentre i fogli di grafene più superficiali a contatto con il gas inerte si contraggono facilitando l'esfoliazione. L'azoto, inoltre, mantiene un'atmosfera inerte evitando che si possano presentare reazioni di ossidazione che sarebbero inevitabili a temperature così alte in aria ^(98,101,102). Per una rappresentazione schematica del fenomeno si veda la Figura 7.18.

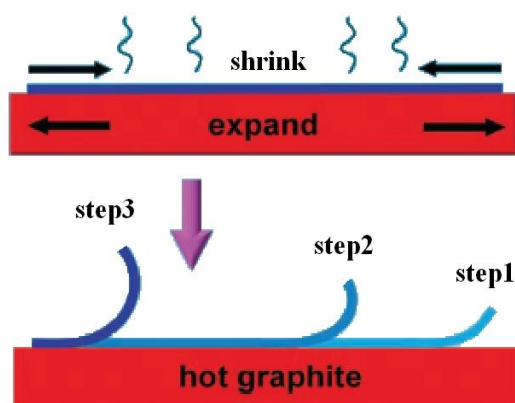


Figura 7.18. Rappresentazione schematica del processo di esfoliazione con trattamento in microonde ⁽¹⁰²⁾.

7.3.4 Effetto della sonicazione nell'esfoliazione

Nei processi principali di esfoliazione del grafene da grafite la metodologia più usata è la sonicazione della grafite in solvente (cfr. § 3.2.4).

La sonicazione viene effettuata per frammentare i fogli di grafite espansa i quali, dopo il trattamento delle microonde, hanno forze di van der Waals molto più deboli tra i piani, condizione che permette l'effettiva esfoliazione della grafite in grafene.

La sonicazione è la fase più delicata del processo perché dipende da diverse variabili, portando a campioni le cui caratteristiche sono molto diverse tra loro.

In primo luogo i tipi di sonicatori possibili da usare sono:

- Bagno ad ultrasuoni: garantisce un prodotto di qualità migliore per quanto riguarda l'esfoliazione *layer by layer* ma richiede tempi eccessivamente lunghi (non meno di 100 ore); inoltre presenta dei problemi di riproducibilità: il campione infatti è sensibile a variazioni del livello d'acqua, della posizione nel bagno, dal volume della dispersione e dalla forma del recipiente.
- Sonicatore ad alta frequenza: garantisce tempi notevolmente più brevi, a parità di energia trasferita, e possiede un'interfaccia da cui si può regolare la potenza trasferita dal puntale tramite la regolazione dell'*amplitude* delle sue vibrazioni. Dall'altro lato una potenza eccessiva porta a una frammentazione eccessiva della grafite espansa, le cui dimensioni nel piano risultano essere nanometriche (^{103,104}).

Durante l'attività di tesi, questa considerazione è stata verificata sperimentalmente e sono state svolte in successione le seguenti prove:

- a) sonicazione al 40% amplitude per 30 minuti con il sonicatore ad alta potenza (*tip sonicator*)
- b) sonicazione al 40 % di amplitude per 15 minuti con il *tip sonicator* +60 minuti nel bagno ultrasuoni
- c) sonicazione combinata: 20% amplitude per 30 minuti + 60 minuti nel bagno ultrasuoni + 20% amplitude per 30 minuti.

Il primo campione era visibilmente macinato tanto da non essere riusciti a fare una separazione di fase durante la centrifugazione; per il secondo campione si mostra lo spettro Raman corrispondente, in Figura 7.19.

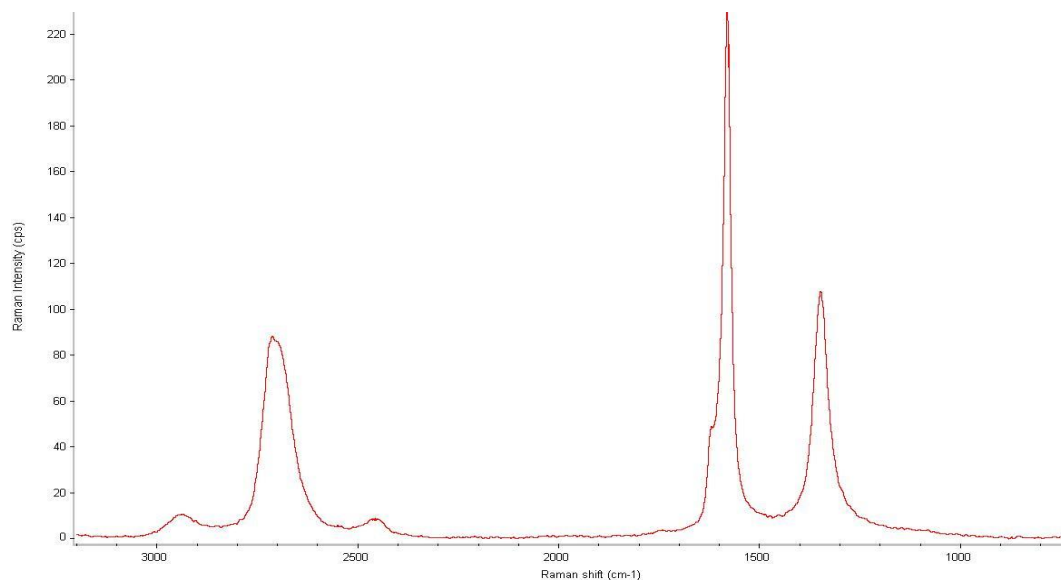


Figura 7.19. Spettro Raman di un campione di grafene esfoliato a termine del processo scelto.

Come si può vedere dalla figura precedente, lo spettro Raman presenta caratteristiche simili a quelle di un grafene con pochi strati; in particolare è presente il picco 2D risulta essere vicino alla lunghezza di 2700 cm^{-1} ed ha una forma arrotondata, senza la spalla tipica della grafite. Per utilizzare questa procedura tramite sonicazione, senza ridurre eccessivamente la *size* del materiale, si è affinato tale processo sfruttando una sonicazione in tre step, chiamata “*TBT sonication*” per la combinazione nell’uso in serie del *tip*, *bath* e ancora *tip sonicator* a cui si riferisce il caso c).

In Figura 7.20, si riportano i grafici con cui è stata calcolata la retta d’interpolazione che esprime la crescita di temperatura in funzione del tempo per ciascuna modalità di sonicazione

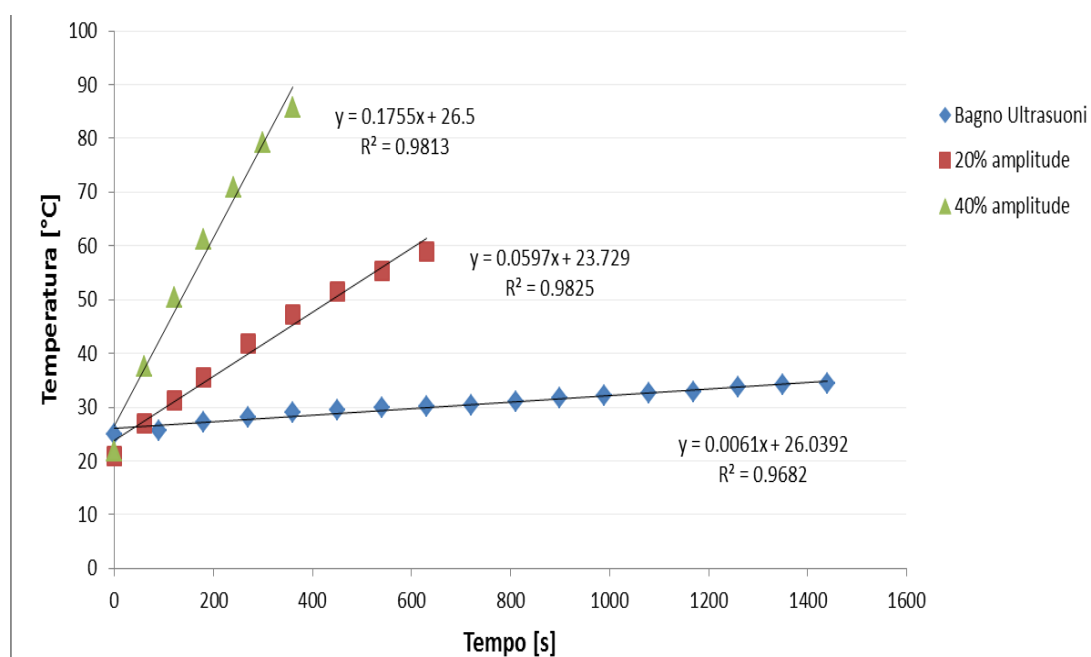


Figura 7.20. Aumento della temperatura dei campioni in funzione del tipo di sonicazione utilizzato.

Il coefficiente angolare, K , di ciascuna retta esprime l'aumento di temperatura per unità di tempo [$^{\circ}\text{C}/\text{s}$]. In questo modo, si può calcolare la potenza specifica, cioè la potenza assorbita per unità di massa (W/kg), per ciascun campione attraverso la 7.1:

$$P' = K * c_p \quad (7.1)$$

dove m è la massa del campione (in kg) e c_p il calore specifico del solvente (in $\text{J}/\text{kg}^{\circ}\text{K}$). Analogamente per calcolare l'energia specifica è sufficiente moltiplicare la potenza specifica per il tempo trascorso, Δt :

$$E' = P' * \Delta t \quad (7.2)$$

Utilizzando lo stesso tipo di solvente e uguale quantità, si può notare che la potenza assorbita dalla sonicazione al 40% di *amplitude* corrisponde circa a 3 volte la sonicazione al 20% di *amplitude* e circa 30 volte a quella data dal bagno a ultrasuoni.

Per quanto riguarda le tre prove citate, avendo preparato campioni con 40 mL di soluzione di DMF con c_p di $2.03 \text{ J}/\text{kg}^{\circ}\text{K}$, le energie assorbite sono state di circa:

- $E' = 625.6 \text{ kJ}/\text{kg}$
- $E' = 356.4 \text{ kJ}/\text{kg}$
- $E' = 328.1 \text{ kJ}/\text{kg}$

Dalle immagini AFM, presenti in Figura 7.21, si nota che l'altezza dei campioni è stata notevolmente ridotta ma analogamente si assiste ad una netta diminuzione delle dimensioni nel piano delle particelle.

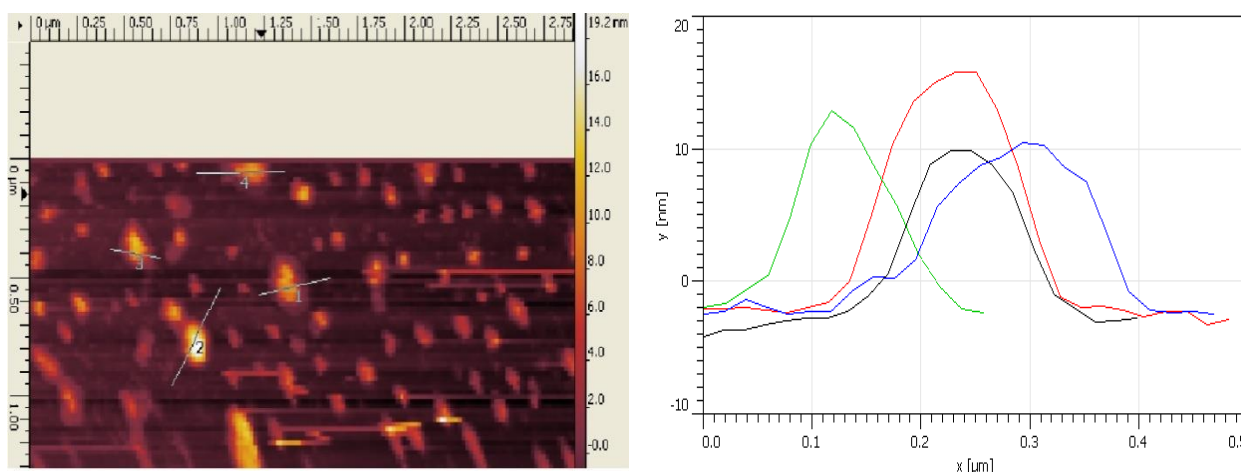


Figura 7.21. Immagine 2D del campione di grafene esfoliato tramite procedura TBT (a sinistra); profili delle altezze tipiche del campione (a destra).

In Figura 7.22, è visibile un'immagine 3D del campione che sottolinea la considerazione precedente e a causa della quale si è preferito sfruttare la sonicazione solo come un mezzo di dispersione del materiale nel solvente solo dopo l'espansione della grafite in microonde.

In questo modo, ad un inferiore consumo energetico, si riescono ad ottenere particelle con dimensioni maggiori.

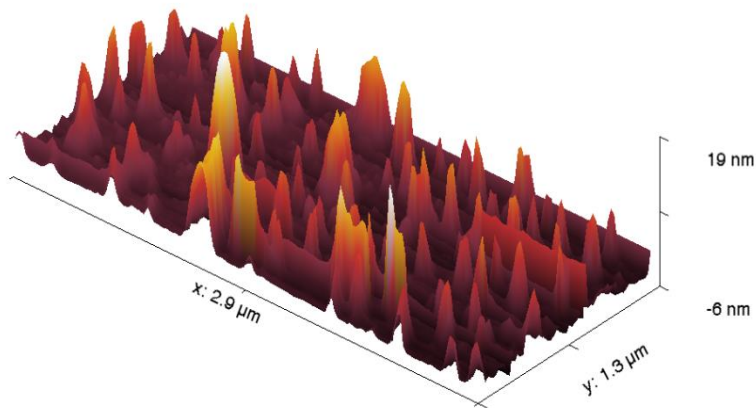


Figura 7.22. Immagine 3D del campione di grafene esfoliato tramite procedura TBT.

7.3.5 Ottimizzazione finale del processo produttivo

Sulla base delle considerazioni svolte nei paragrafi precedenti è stato perfezionato ulteriormente il processo produttivo, al fine di migliorare la qualità del grafene prodotto minimizzando i costi energetici.

Per quanto riguarda la sonicazione, con l'obiettivo di evitare un'eccessiva frammentazione della grafite (cfr §8.3.4), si è preferito effettuare una sonicazione multistep a frequenza crescente caratterizzata dalle seguenti fasi:

- a. 15 minuti nel bagno al ultrasuoni.
- b. 15 minuti al 20% di *amplitude* nel sonicatore ad alta frequenza.
- c. 10 minuti al 40 % di *amplitude* nel sonicatore ad alta frequenza.

Sfruttando le considerazioni svolte nel § 7.5 e supponendo che la potenza erogata dallo strumento sia costante mentre quella assorbita decresca linearmente con la massa del solvente, l'equazione (7.2) fornisce i valori di densità di energia assorbita per ciascun campione:

- a. $E' = 8.06 \text{ kJ/kg}$
- b. $E' = 78.80 \text{ kJ/kg}$
- c. $E' = 154.44 \text{ kJ/kg}$

La densità di energia assorbita totale quindi è di 241.3 kJ/kg, circa il 25% in meno rispetto al caso c) del metodo *TBT* che si è sperimentato in precedenza onde evitare l'eccessiva macinazione visibile in Figura 7.20.

Per quanto riguarda la centrifugazione, le dispersioni, ottenute dopo la fase di sonicazione, sono state versate in provette da 50 mL, per la preparazione dell'ultima fase del processo, ovvero la centrifugazione.

Lo scopo della fase di centrifugazione è la separazione degli aggregati grafiteici più pesanti da quelli più leggeri, ovvero i fogli di grafene multistrato; per questo motivo, seguendo altri esempi presenti in letteratura⁽¹⁰⁵⁻¹⁰⁷⁾, si è eseguita una centrifugazione in due step:

- 1) Centrifugazione a 800 rpm per 10 minuti, dopo la quale viene separato il fondo contenente la grafite poco esfoliata che rappresenta circa il 25% in volume nelle provetta;
- 2) Centrifugazione a 5000 rpm per 20 minuti, dopo il quale si estraeva l'80 % in volume di ciascuna provetta che venivano caratterizzati con le tecniche del § 8.2.

Per quanto riguarda l'essiccazione, si è previsto una prima fase in cui far evaporare gran parte del solvente alla rispettiva temperatura di ebollizione (152 °C per la DMF).

In seguito, il campione ancora ricco di solvente veniva posto su un vetrino da orologio e quest'ultimo in un essicatore sottovuoto in stufa a 120°C; in questo modo si è riusciti a effettuare un'essiccazione spinta del prodotto eliminando la presenza del solvente che potrebbe essere dannosa per le applicazioni future del materiale.

Il prodotto ottenuto a fine dell'essiccazione, tuttavia, si è presentato molto agglomerato. Quest'aspetto ha reso difficile la dispersione del *filler* all'interno della matrice polimerica e rappresenta uno dei motivi per cui l'espanso con "Grafene_MW" non aveva le stesse caratteristiche performanti del campione con grafene commerciale (cfr. §9.2.2).

Questo aspetto ha influenzato le proprietà del nanocomposito; tuttavia è opportuno precisare che i *filler* carboniosi ottenuti hanno uno spessore fino a 1000 volte più piccolo rispetto al materiale di partenza. Ciò è evidente confrontando la banda 2D dei rispettivi spettri Raman, visibile in Figura 7.23.

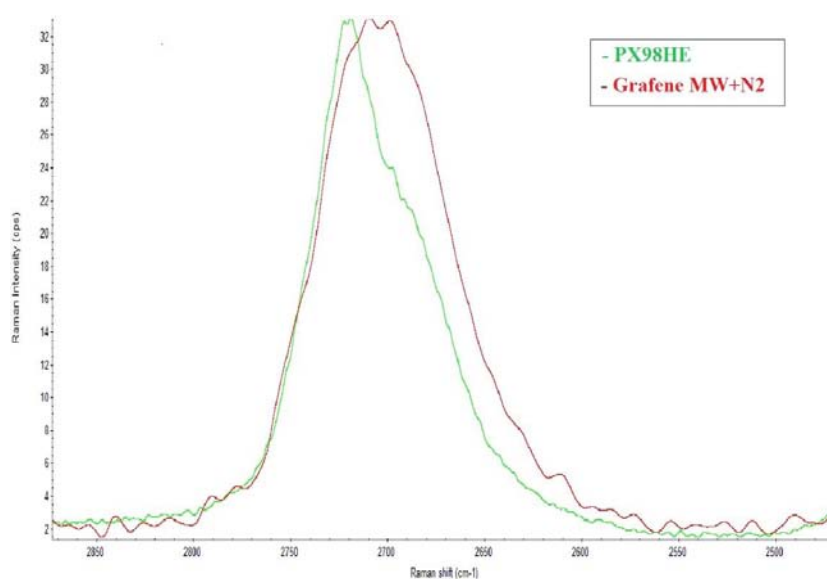


Figura 7.23. Confronto dei picchi 2D tra grafite PX98HE e "Grafene_MW".

La grafite PX98HE presenta una banda 2D in cui la spalla è molto più accentuata; inoltre lo spettro del campione "Grafene_MW", oltre ad avere una forma più arrotondata, ha una

posizione del picco spostata più a destra (ovvero ad un numero d'onda di circa 2709 cm^{-1} rispetto ai 2719 cm^{-1} della grafite).

In Figura 7.24, infine, si mostrano delle immagini effettuate con Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM) del “Grafene_MW”.

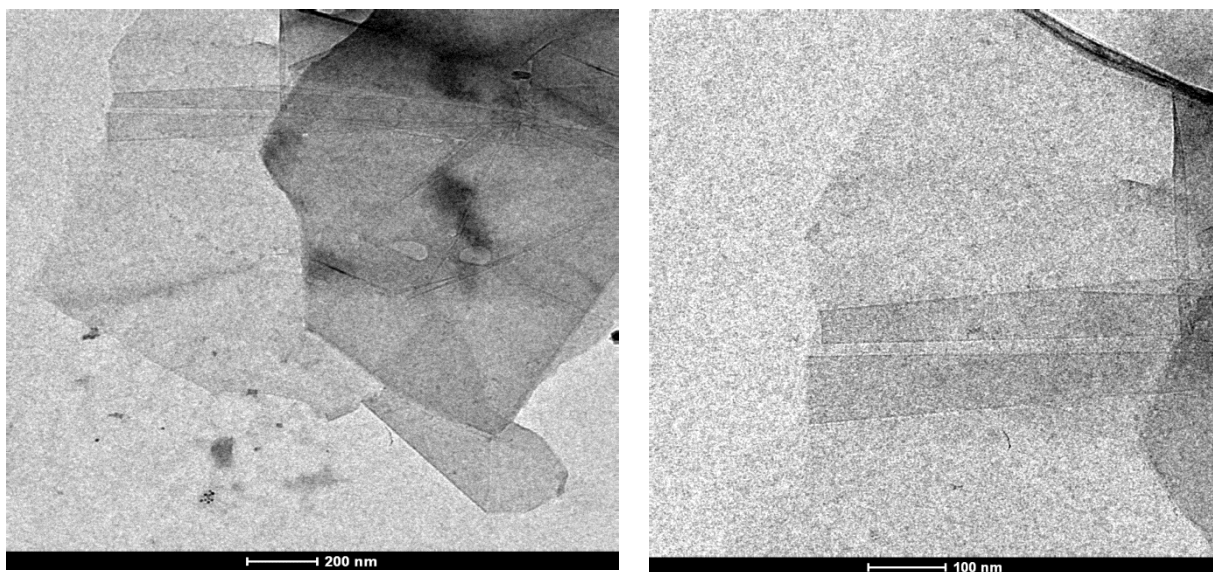


Figura 7.24. Immagini al TEM del campione “Grafene_MW”

In appendice A sono presenti altre immagini al TEM del campione: in tutte le analisi si può notare che le particelle non si presentano ben distese sul piano però possiedono un basso numero di strati visibile analizzando il contrasto di colore ai bordi (*edge counting*).

Capitolo 8

Reazione al fuoco e stabilità termica degli espansi

In questo capitolo si presentano i risultati ottenuti per l'indice di ossigeno, test per valutare la reazione al fuoco degli espansi poliuretanicici realizzati, e le analisi in termogravimetria (TGA) di ciascun campione. Per la presentazione dei risultati i campioni sono stati divisi in 4 gruppi, in modo da rendere il confronto dei valori ottenuti più significativo e coerente:

- Espansi caricati con 10% di grafite espandibile.
- Espansi caricati con 20% di grafite espandibile.
- Espansi caricati con bottom ash.
- Espansi caricati con grafene.

8.1 Indice di ossigeno (LOI)

In Tabella 9.1 si presentano i valori ottenuti per l'indice di ossigeno (LOI, *Limiting Oxygen Index*) degli espansi preparati, eseguito secondo la norma ASTM D 2863.

Tabella 8.1 Valori del LOI per gli espansi poliuretanicici realizzati.

	Nome espanso	LOI [%] (Errore $\pm 0.5\%$)
	Riferimento	21
Espansi al 10% di grafite	PX98HE	29.8
	PX95LT	29.1
	PX90	22.4
	PX95 P	25.5
Espansi al 20% di grafite	PX98HE	40.0
	PX95LT	37.3
	PX90	24.9
	PX95 P	29.1
Espansi con grafene	0.3% Grafene	21.2
	0.5% Grafene	21.3
	0.3% Grafene + 10% PX98HE	29.7
	0.3% Grafene_MW	21.2
Espansi con bottom ash	10% Bottom Ash	21.5
	20% Bottom Ash	21.9
	10% Bottom+10% 98HE	31.6
	20% Bottom+10% 98HE	32.2

Occorre evidenziare che il test dell'indice di ossigeno fornisce informazioni soprattutto sulla fase iniziale dell'incendio, ovvero l'ignizione, di conseguenza maggiore è il LOI minore è la probabilità che l'espanso in questione sia l'elemento scatenante dell'incendio stesso.

In Figura 9.1, attraverso una rappresentazione in istogrammi, sono illustrati i risultati ottenuti per gli espansi caricati con grafite espandibile.

Tramite il test dell'Indice di ossigeno è possibile avere indicazioni sull'azione della grafite all'interno del polimero; all'inizio della combustione, infatti, la grafite presente in superficie si espande a causa della liberazione in fase gas dell'acido intercalato nella sua struttura secondo l'equazione (9.1) di tipo redox:



Nella forma di grafite espansa, si presenta in una forma “vermicellare” che occupa molto più spazio rispetto a quella originale in modo tale da riuscire a creare un *char* intumescente che funge da barriera al trasferimento di calore e di ossigeno evitando la decomposizione del polimero (¹⁰⁸⁻¹¹⁰).

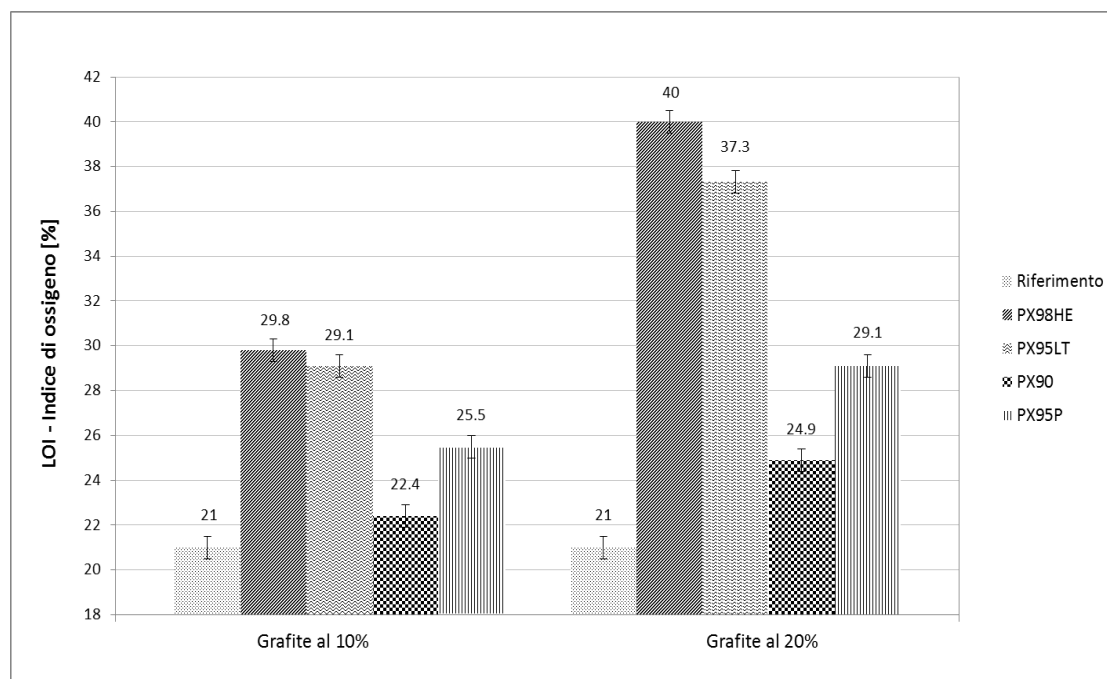


Figura 8.1 Indice di ossigeno degli espansi caricati con grafite espandibile

Le conclusioni che si possono trarre sono:

- Grafite PX90 è il filler meno efficace come ritardante di fiamma mentre la grafite PX95LT e la PX98HE sono le più efficaci, arrivando ad avere valori di LOI di circa 10 e 20 punti% in più rispetto all'espanso non caricato.
- Grafite PX95 P (ovvero la grafite intercalata con acido fosforico) presenta dei valori intermedi rispetto a quelle precedenti sia per la carica al 10% sia al 20%.

La spiegazione del primo punto risiede nel fatto che la prima grafite presenta una dimensione e un rapporto di espansione notevolmente più piccoli, come si vede dalla Tabella 6.5 in cui la *mesh* è l'unità di misura delle particelle granulari. Nello specifico, 50 mesh equivalgono a 297 μm mentre 100 mesh sono 149 μm .

La grafite PX90 risulta, quindi, un filler poco idoneo se impiegato come ritardante di fiamma; la grafite PX98HE, avendo riportato i valori del LOI per entrambe le percentuali considerate, è stata preferita in tutti gli utilizzi successivi, sia da sola sia in combinazione con le altre cariche.

Analogamente la PX95 P non ha soddisfatto le attese poiché avrebbe dovuto combinare sia le caratteristiche di reazione dei composti fosforati (in fase gas e in fase solida) sia la creazione di un *char* protettivo tipico della grafite (¹¹³). Sperimentalmente, inoltre, si è osservato che la grafite fosforata liberava molto acido che quindi non rimaneva intercalato nella struttura carboniosa. Tuttavia si deve precisare che la grafite è stata fornita da *LUH* come prodotto sperimentale quindi è possibile che l'azienda preveda ancora un lavoro di ricerca e sviluppo affinché gli aspetti negativi appena enunciati vengano superati nel processo chimico di produzione.

In Figura 8.2 sono presentati invece i risultati degli espansi caricati con solo grafene e con grafene e grafite.

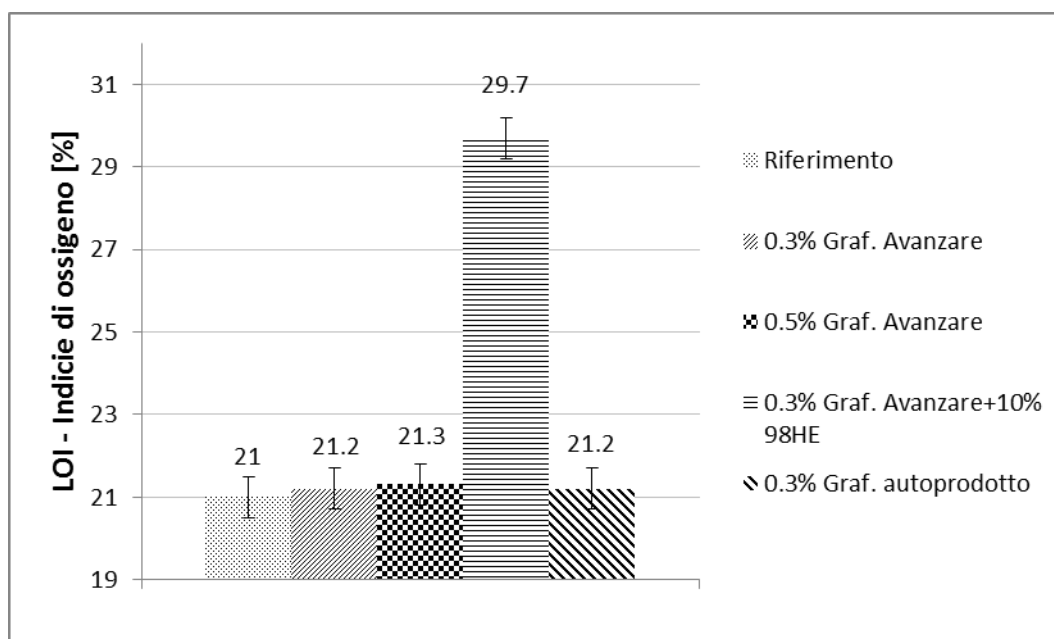


Figura 8.2. *Indice di ossigeno degli espansi caricati con grafene.*

Dato l'alto costo e l'aumento di viscosità che comporta l'utilizzo del grafene, le schiume prodotte non sono state caricate con più dello 0.5% rispetto alla massa totale.

I valori del LOI degli espansi caricati con solo grafene non si discostano sensibilmente da quello di Riferimento, quindi il grafene (a queste concentrazioni) non si può considerare un ritardante di fiamma efficace, almeno per quanto concerne il LOI; analogamente, la schiuma caricata con i due filler carboniosi mantiene un valore simile a quella precedente caricata con 10% di PX98HE.

La scarsa efficacia del grafene è dovuto al fatto che la sua struttura è caratterizzata da pochissimi layer senza intercalanti, di conseguenza il *filler* non ha la possibilità di espandersi e occupare volume che faccia da ostacolo alla diffusione del gas comburente.

Al termine del paragrafo, in Figura 8.3, si presenta il grafico dei valori del LOI riferite alle schiume caricate con *Bottom Ash*.

Si può notare che le *bottom ash* aumentano il valore del LOI ma non in maniera marcata; il dato più interessante risulta essere quello della schiuma caricata al 10% di grafite e 10% di *bottom ash*. In questo caso, infatti, il LOI è maggiore rispetto a quello calcolato come semplice contributo dei due filler; analogamente a quanto verrà riportato per le analisi termogravimetriche (cfr §8.2.4) Tale risultato è dovuto ad un effetto sinergico nella reazione al fuoco tra le due cariche che al momento non è noto.

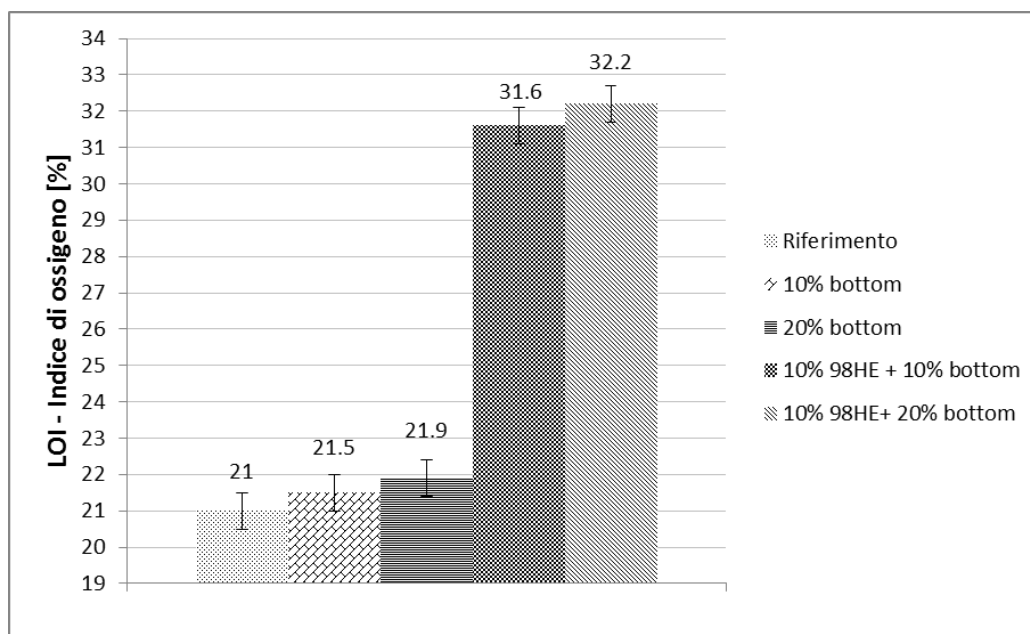


Figura 8.3 Indice di ossigeno degli espansi caricati con bottom ash.

8.2 Caratterizzazione termica. Analisi termogravimetrica (TGA)

Le analisi termogravimetriche si effettuano impiegando uno strumento *TA Instrument Q600*.

I campioni pesano solitamente pochi milligrammi e sono posti dentro un'apposita capsula di allumina; vengono poi analizzati, sia in atmosfera ossidante (aria) sia in atmosfera inerte (azoto), riscaldandoli con una velocità di 20 °C/min, da temperatura ambiente a 900 °C.

Si considera che la temperatura corrispondente ad una perdita in peso del 5% sia la temperatura d'inizio degradazione del polimero⁽¹¹⁾. Inoltre si fa presente che l'errore sulla misura del peso residuo da parte dello strumento si attesta all'1%.

8.2.1 Campione di riferimento

In Figura 9.4 viene presentato un confronto tra le analisi in aria e in azoto dell'espanso di riferimento, ovvero al polimero senza alcuna carica.

Dall'analisi termogravimetrica svolta in aria si nota come la decomposizione avvenga in due stadi distinti; il primo comincia sopra i 200 °C, l'altro a temperature vicine a i 500 °C. Il primo di questi due stadi corrisponde principalmente alla depolimerizzazione della catena polimerica, ovvero alla rottura dei legami uretanici e delle catene dei polioli a formare aldeidi, chetoni, anidride carbonica ed acqua. Il secondo stadio invece corrisponde alla decomposizione ossidativa dei prodotti tipicamente più stabili, come gli anelli aromatici provenienti prevalentemente dall' MDI oligomero e dai polioli⁽¹¹⁾.

Questo tipo di degradazione non avviene per l'analisi in azoto dove viene a mancare il secondo stadio di decomposizione.

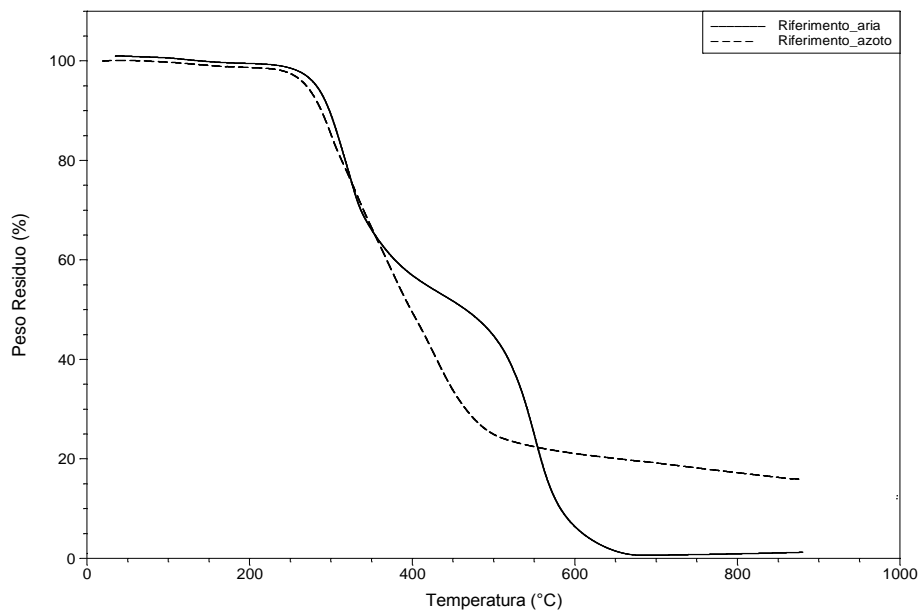


Figura 8.4. Confronto fra TGA in azoto e in aria del campione Riferimento.

Si può notare che nell'intervallo 350-550 °C il campione in aria risulta più stabile rispetto a quello in azoto. Questo comportamento è dovuto alla comparsa di una reazione competitiva alla combustione, ovvero alla parziale ossidazione delle specie poliaromatiche condensate che si formano nel secondo stadio e che costituiscono il *char* carbonioso. A temperature più elevate viene favorita la combustione e pertanto il *char* carbonioso viene completamente ossidato.

8.2.2 Campioni caricati con 10% di grafite espandibile

In Figura 9.5 si riporta il termogramma in aria degli espansi caricati al 10% di grafite confrontati con la schiuma di riferimento.

Dall'analisi delle curve TGA si evince come la degradazione di tutti i campioni inizi intorno ai 265 °C. A 900°C due campioni contenenti grafite espandibile (quelli con PX98HE e PX95LT) hanno residui trascurabili mentre gli altri due presentano residui tra il 4,5 e il 7,5%, quantità, comunque, piuttosto basse che denotano un'ossidazione quasi completa. È interessante notare che i campioni con residuo quasi nullo presentano una curva con un ulteriore flesso intorno ai 700 °C: ciò è dovuto, probabilmente, all'ossidazione del *char* protettivo⁽¹¹²⁾.

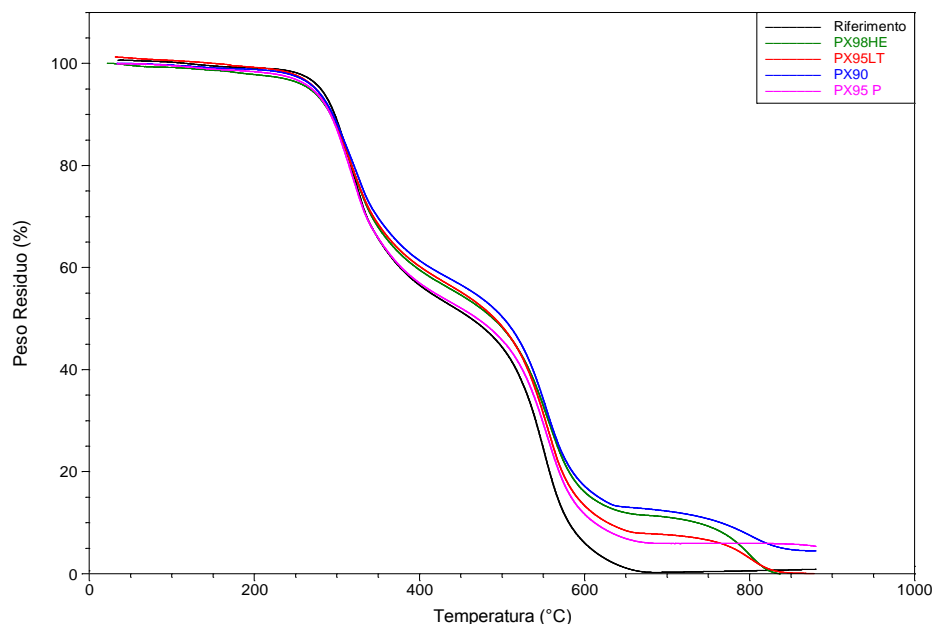


Figura 8.5. TGA in aria degli espansi caricati con 10% di grafite.

In Figura 8.6 si presentano le curve dei campioni precedenti in atmosfera inerte.

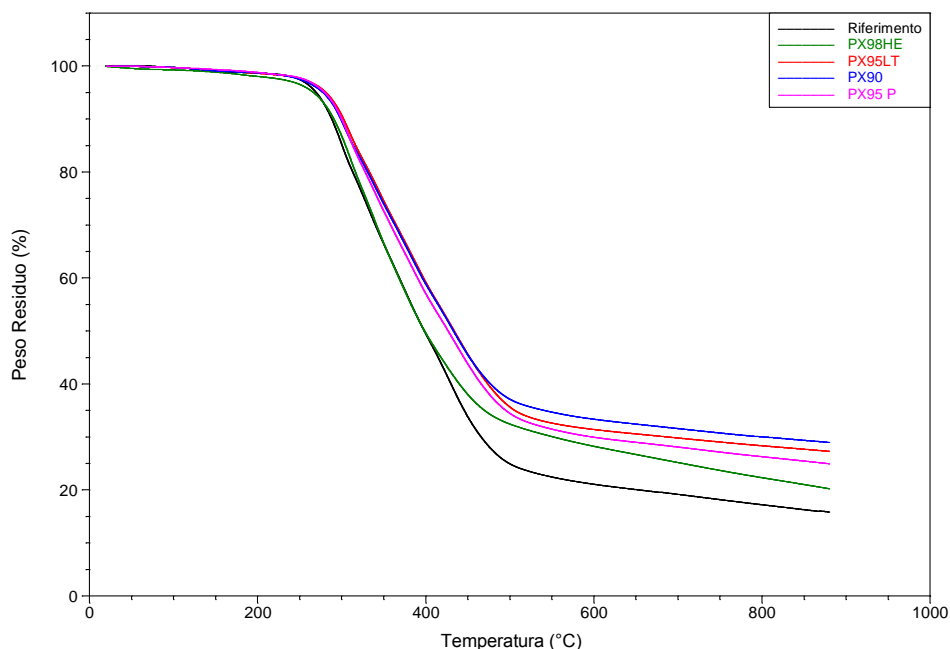


Figura 8.6. TGA in azoto degli espansi caricati con 10% di grafite.

La degradazione inizia per tutti gli espansi analizzati a 270 °C e si completa in un unico stadio, venendo a mancare l'ossidazione dovuta alla presenza di ossigeno (presente nell'aria). In questo caso è evidente la differenza tra il riferimento e gli espansi caricati: il primo presenta un residuo del 15.5 % mentre gli altri hanno valori superiori, in particolare l'espanso caricato con grafite PX90 a 900°C presenta un residuo attorno al 28.5%. Tale comportamento è dovuto al fatto che quest'ultima grafite possiede dimensioni più piccole e un minor rapporto

di espansione per cui espandendosi meno genera un char intumescente meno efficace; d'altra parte probabilmente sia ha la formazione di un char molto compatto che può fungere efficacemente da barriera fisica nei confronti della diffusione dei prodotti di combustione verso la fase gas (dove si ha la propagazione di fiamma); ciò si traduce in un ritardo nella degradazione, ossia in una curva termogravimetrica spostata verso destra, ovvero di un materiale che, a parità di temperatura d'esposizione, possiede un peso residuo maggiore per tutta l'analisi (^{108,113}).

8.2.3 Campioni caricati con 20% di grafite espandibile

In Figura 8.7 si riporta il termogramma in aria degli espansi caricati al 20% di grafite confrontati con la schiuma di riferimento. Per i quattro campioni caricati la decomposizione termica inizia a circa 270 °C, ovvero a 5°C in più rispetto a quelli caricati al 10% (Figura 8.4).

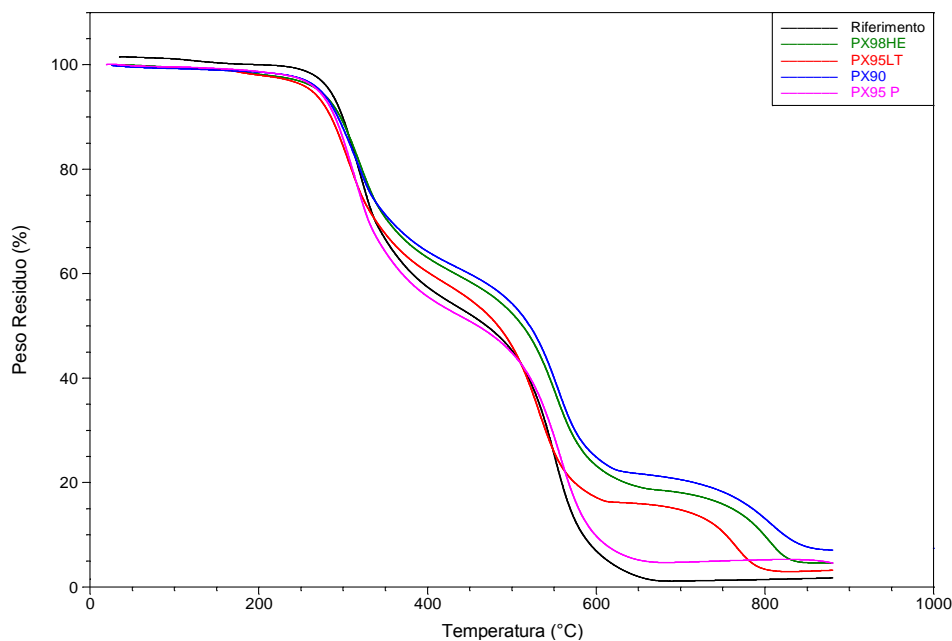


Figura 8.7. TGA in aria di espansi caricati con 20% di grafite.

Rispetto all'analisi condotta con gli espansi caricati al 10% di grafite si osserva:

- un andamento simile nella successione dei due step principali di degradazione e un maggior residuo alla temperatura finale.
- un terzo step (stavolta spostato intorno ai 730 °C) per i campioni contenenti grafite intercalata con acido solforico.
- l'eccezione della grafite additivata fosforo sul terzo step di degradazione: questo comportamento, probabilmente, è dovuto all'azione sinergica dei composti fosforati che, agendo in fase solida, mantengono intatto il *char* intatto anche oltre i 700 °C(¹¹⁴).

In Figura 9.8 si riporta il termogramma in azoto degli espansi caricati al 20% di grafite confrontati con la schiuma di riferimento.

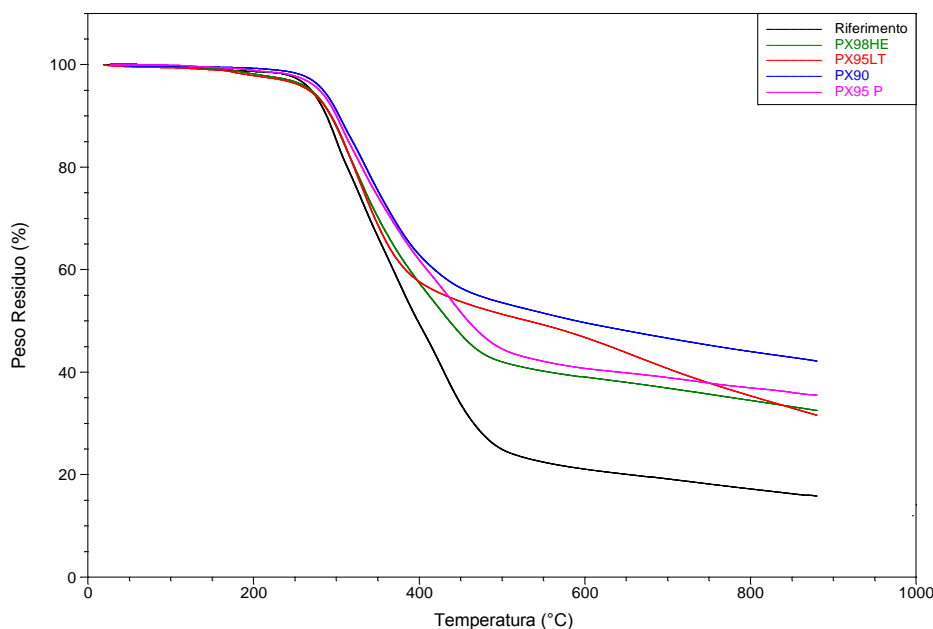


Figura 8.8. TGA in azoto di espansi caricati con 20% di grafite.

Rispetto all'analisi condotta con gli espansi caricati al 10% di grafite si osserva:

- un incremento dell'effetto barriera del *char* con tutte le curve termogravimetriche spostate a destra rispetto al riferimento e quindi a valori di temperatura maggiori a parità di residuo.
- un incremento del peso residuo finale per tutti i campioni di circa il 10%, in un range tra il 32,5% e 42,2% di residuo finale; in particolare l'espanso con grafite PX90 è il polimero con maggior residuo, per le motivazioni già espresse in §9.2.1.

8.2.4 Campioni caricati con grafene

In Figura 8.9 si riporta il termogramma in aria degli espansi caricati con grafene confrontati con la schiuma di riferimento.

I risultati principali di questa analisi termogravimetrica in aria sono:

- L'inizio della decomposizione termo-ossidativa dei campioni caricati è attorno ai 278 °C.
- La curva rappresentante l'espanso caricato con entrambi i *filler* carboniosi si mantiene la più spostata a destra, indice di un maggior compattezza del *char*, il quale si degrada a circa 700 °C (cfr § 10.2.1) con un residuo finale nullo. Il terzo step è particolarmente evidente poichè è stata scelta la grafite con il rapporto d'espansione più elevato (300 cm³/g).
- L'espanso caricato con 0,5% di grafene possiede un residuo finale del 7,5 %, mentre quello caricato con 0,3% di grafene presenta circa il 3% di residuo. Questa differenza nei pesi residui è visibile sono a temperature superiori a 550°C, quando la maggiore

quantità di carica svolge una funzione di barriera all'ossigeno, rallentando il processo di combustione.

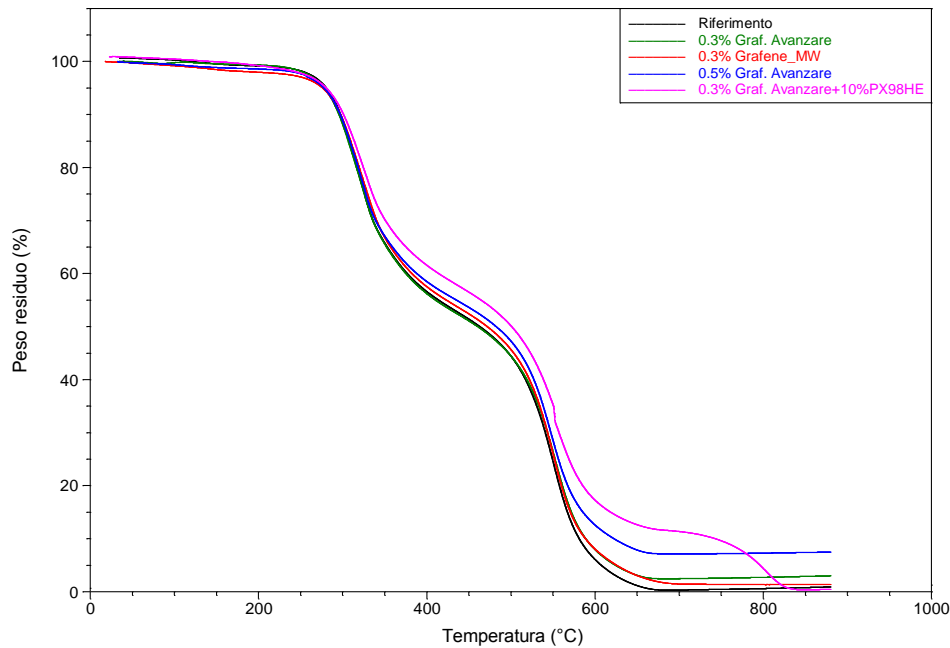


Figura 8.9. TGA in aria degli espansi caricati con grafene.

In Figura 8.10 si riporta il termogramma in azoto degli espansi caricati con grafene confrontati con la schiuma di riferimento.

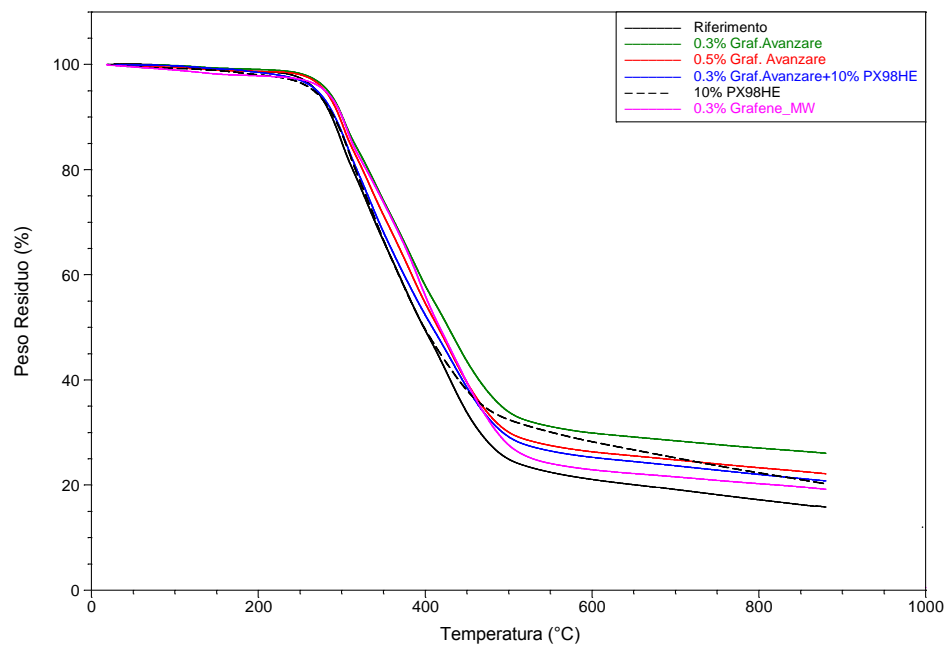


Figura 8.10. TGA in azoto degli espansi caricati con grafene.

Le caratteristiche principali degli espansi caricati con grafene sono:

- Temperatura d'inizio decomposizione termica attorno ai 280 °C
- Spostamento a destra delle curve termogravimetriche, conseguenza della creazione di un *char* protettivo, e peso del residuo finale superiore al Riferimento

- Anomalia nel comportamento termico tra le diverse schiume caricate con grafene.

Riguardo quest'ultimo punto, si fa notare che seppur tutti gli espansi con grafene portino tutti ad un aumento del residuo finale, ciò non avviene in modo lineare con l'incremento della carica complessiva. A 900 °C, infatti, la schiuma con lo 0.3% di grafene arriva ad un residuo di circa il 26.1% del peso iniziale; la schiuma con lo 0.5% di grafene ad un residuo del 22.2%; la schiuma con grafene e grafite ad un residuo del 20.9% (come l'espanso caricato con sola grafite). Queste differenze si spiegano con la constatazione che il grafene ha aumentato notevolmente la viscosità del formulato di partenza tanto da rendere l'omogeneizzazione meccanica per il secondo ed il terzo campione molto difficile; a causa degli elevati sforzi di taglio che si sono dovuti esercitare sul formulato per la miscelazione, è molto probabile che abbia avuto luogo una macinazione dei rispettivi *filler* carboniosi. Tale spiegazione è avvalorata anche da considerazioni svolte in seguito sui test di resistenza a compressione e di valori di conducibilità iniziale (cfr cap. 9) in cui l'espanso con meno carica risulta migliore.

8.2.5 Campioni caricati con Bottom Ash

In Figura 8.11 si riporta il termogramma in aria degli espansi caricati con bottom ash confrontati con la schiuma di riferimento.

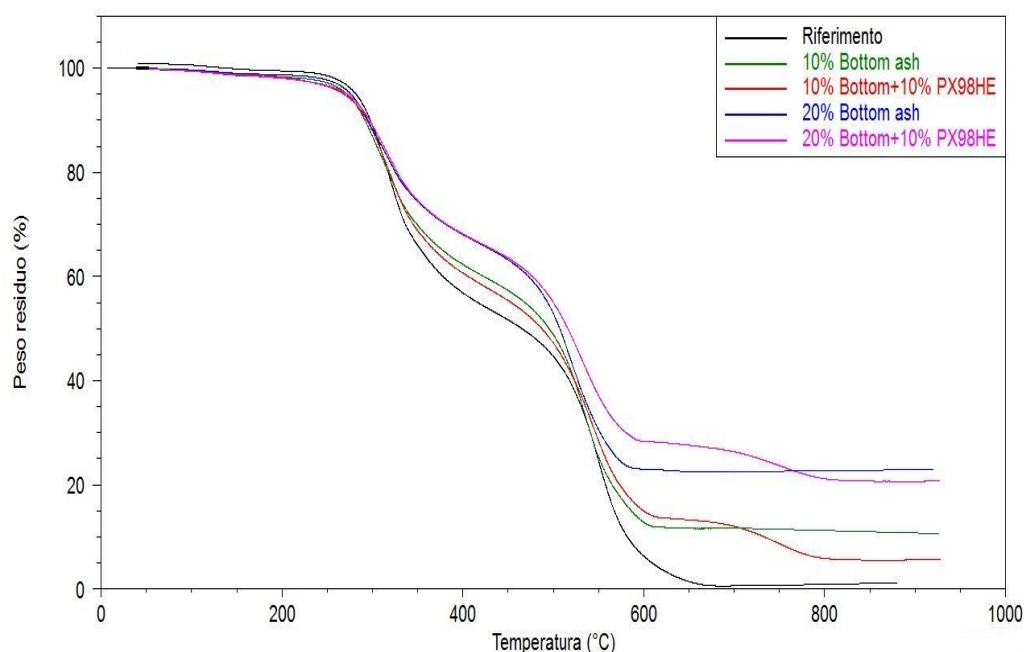


Figura 8.11. TGA in aria degli espansi caricati con bottom ash.

Le caratteristiche che si possono notare da queste curve termogravimetriche sono:

- Temperatura d'inizio decomposizione è intorno ai 270 °C.
- Maggior stabilità termica degli espansi caricati con 20% di bottom ash, dovuto all'incremento della parte inorganica.

- Presenza del terzo *step* di degradazione a 700 °C in caso di presenza della grafite PX98HE.

In Figura 8.12 si riporta il termogramma in azoto degli espansi caricati con *bottom ash* confrontati con la schiuma di riferimento.

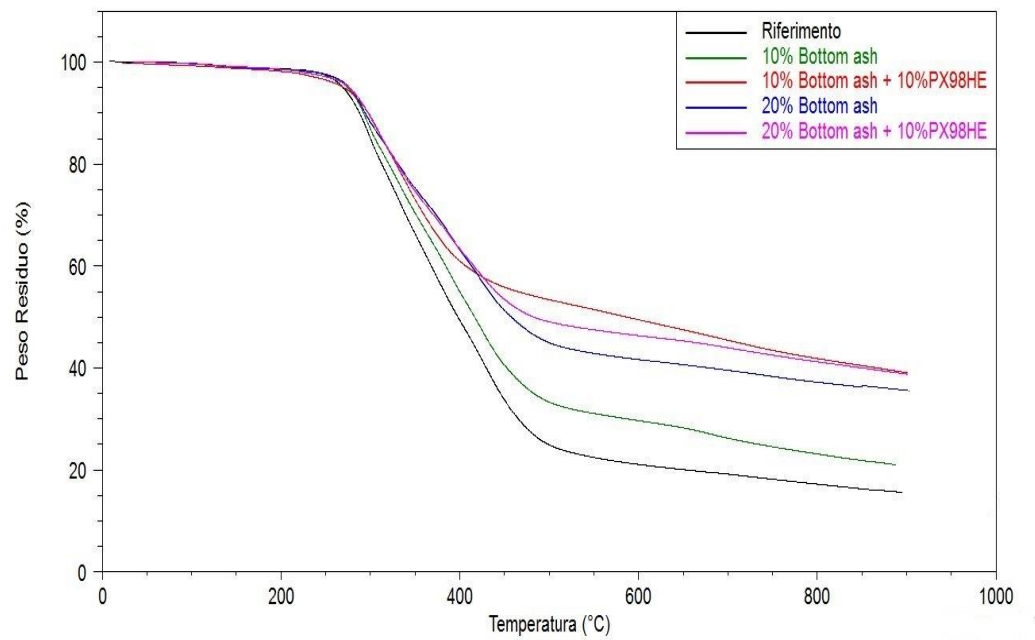


Figura 8.12. TGA in azoto degli espansi caricati con *bottom ash*.

L'analisi TGA di queste schiume ha mostrato una peculiarità per il campione con 10% di grafite e 10% di *bottom ash*: calcolando, infatti, i singoli contributi del polimero e dei due *filler* si nota un peso residuo maggiore dell'espanso reale rispetto a quello teorico.

In Figura 8.13 vengono rappresentate le due curve appena citate; in particolare, si nota che per l'espanso teorico si ha un peso residuo finale attorno al 28.5% mentre per quello prodotto si ha un residuo dell' 39.6%.

L'effetto sinergico dei due *filler* porta, quindi, un incremento di circa 11% in più nel residuo finale.

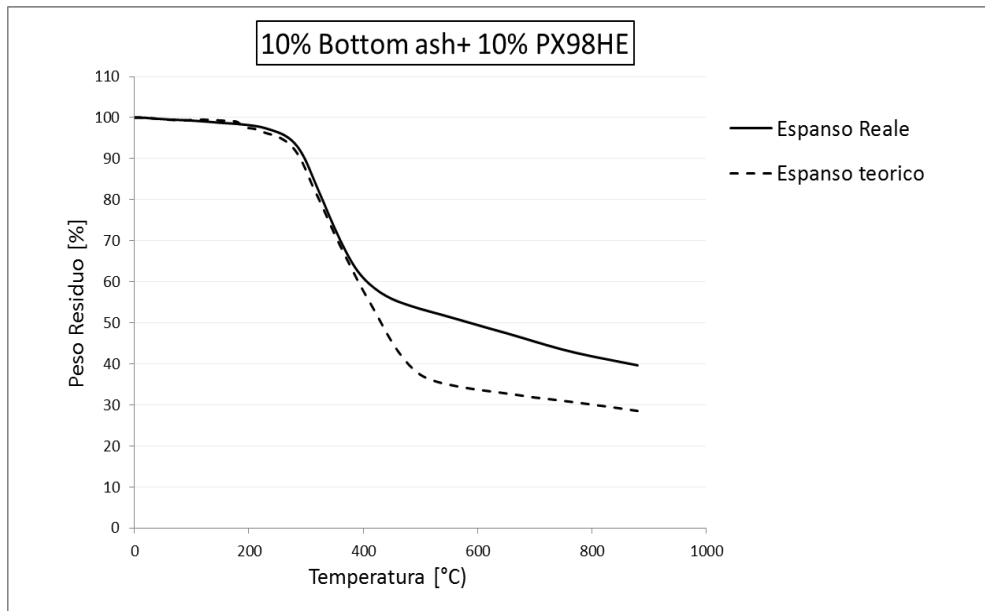


Figura 8.13. Confronto tra TGA in azoto degli espansi caricati con bottom ash.

In Figura 8.14, sono stati confrontati le curve degli espansi con Bottom ash con quelli caricati con grafite PX98HE.

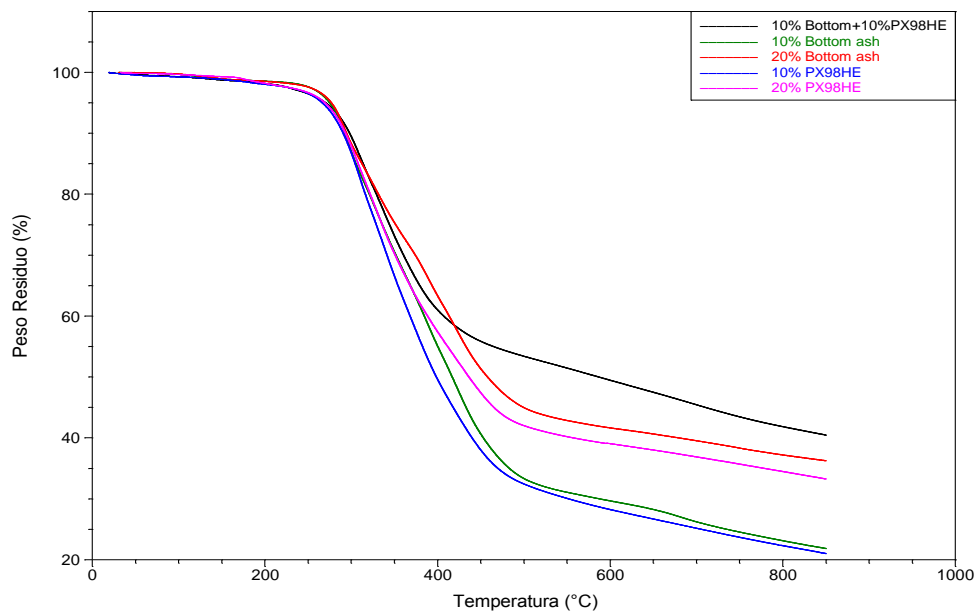


Figura 8.14. Confronto tra TGA in azoto degli espansi caricati con bottom ash e grafite.

Si può notare che il grafico del campione “10%PX98HE” ha un andamento e un residuo simile al “10%Bottom ash”, analogamente, il campione “20%PX98HE” ha un andamento e un residuo simile al “20%Bottom ash”. A parità di carica totale, invece, l’espanso caricato con *bottom ash* e grafite presenta un residuo finale superiore ai precedenti.

Quest’aspetto è meritevole di un approfondimento futuro.

Capitolo 9

Risultati della caratterizzazione meccanica e fisica

In questo capitolo si presentano le misure di resistenza a compressione e conducibilità termica degli espansi realizzati. Come avvenuto nel capitolo precedente, si è preferito dividere i campioni realizzati in quattro gruppi, in base alla concentrazione e al tipo di carica in modo da rendere più facilmente confrontabili i risultati.

9.1 Caratterizzazione meccanica. Prove a compressione

Le prove sono state effettuate secondo la norma UNI 6350 su almeno cinque provini cubici di lato pari a 5 [cm], posti tra due superfici che si muovono a velocità costante di 5 [mm/min] attraverso un dinamometro SUN 2500. Occorre ricordare che gli espansi poliuretanicici sono materiali anisotropi, ovvero le proprietà fisiche dipendono dalla direzione lungo la quale vengono considerate. Pertanto è necessario condurre le misure sulle proprietà meccaniche sia in direzione parallela al verso di crescita della schiuma sia lungo la direzione ad esso perpendicolare; il rapporto tra i due valori viene nominato FII, *Foam Isotropy Index*. Ovviamente maggiore è l'anisotropia del materiale, maggiore sarà la differenza fra la resistenza a compressione parallela alla direzione di crescita e quella perpendicolare⁽⁷⁾.

Dai grafici sforzo vs deformazione risultanti si ricava il valore della resistenza a compressione medio, espresso in [kPa], ottenuto dividendo il carico massimo applicato per la superficie iniziale. Se la curva sforzo-deformazione non presenta massimo si utilizza il valore del carico al 10% di deformazione.

9.1.1 Prove a compressione per espansi caricati con grafite espandibile

I risultati dei test per il riferimento e per gli espansi caricati al 10% di grafite sono mostrati in Tabella 9.1. e in forma grafica nella Figura 9.1.

Tabella 9.1 Risultati delle prove a compressione per le schiume caricate con 10% di grafite.

		Riferimento	PX98HE	PX95LT	PX90	PX95 P
//	Densità [kg/m ³]	47.5	44.8	42.3	46	48.8
	Sollecitazione [KPa]	342.1	249.6	196.6	228	241.1
	Dev. standard	13.8	9.1	8.7	15.8	18.6
⊥	Sollecitazione [KPa]	193.2	80.3	108.6	104.2	119.4
	Dev. standard	7.6	1.1	1.5	15.9	12.9
F II		1.77	3.11	1.74	2.19	2.02

Tutti gli espansi caricati presentano valori di resistenza a compressione inferiori rispetto al riferimento. I risultati delle prove a compressione degli espansi al 10% di grafite mostrano un comportamento particolare per la grafite PX98HE che risulta essere la migliore per le prove di sollecitazione in direzione parallela ma la peggiore in direzione perpendicolare; ciò è evidente calcolando il FII che è molto più elevato rispetto al riferimento e agli altri espansi caricati. La grafite, infatti, deforma la struttura polimerica andando a disporsi solitamente sulle pareti delle celle in direzione del verso di crescita, a causa delle dimensioni troppo elevate che non ne permettono una collocazione nei nodi di cella; questo comporta in generale un peggioramento delle proprietà meccaniche (¹⁰⁸). D'altra parte, poiché il *filler* tale e quale presenta un modulo di resistenza a compressione molto elevato (~ 100 MPa)³, si ha una parziale azione di rinforzo, e quindi un peggioramento meno netto in direzione parallela mentre si ha un peggioramento più visibile in direzione perpendicolare.

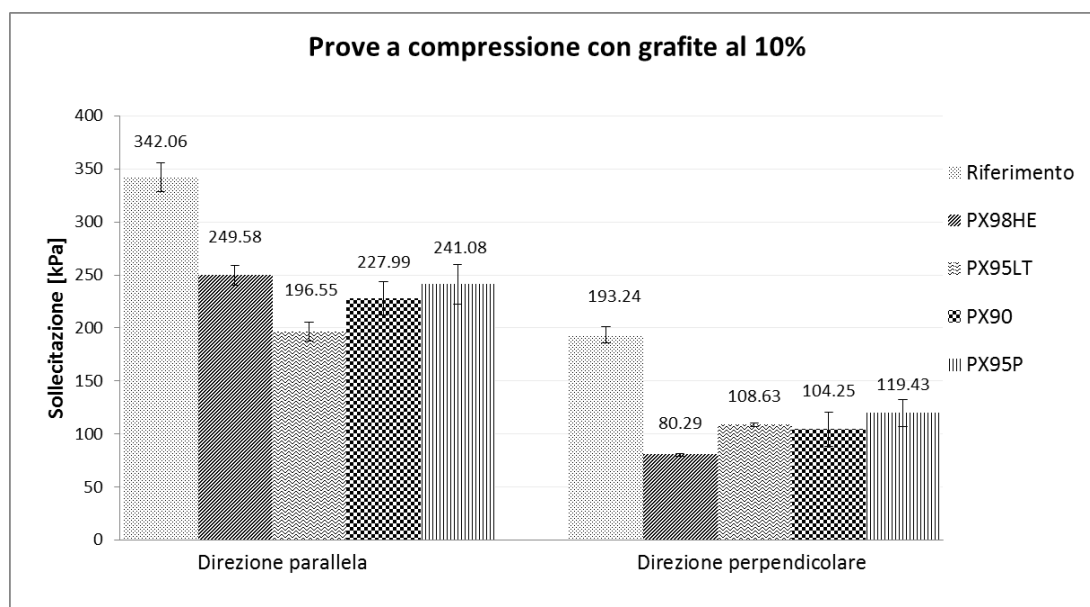


Figura 9.1. Confronto delle misure per le prove a compressione degli espansi con 10% di grafite.

³ Fonte: <https://www.entegris.com/resources/assets/6205-7329-0513.pdf>

I risultati dei test per il riferimento e per gli espansi caricati al 20% di grafite sono mostrati in Tabella 9.2.

Tabella 9.2. Risultati delle prove a compressione per le schiume caricate con 20% di grafite.

		Riferimento	PX98HE	PX95LT	PX90	PX95 P
//	Densità [kg/m ³]	47.5	44.8	42.3	46	48.8
	Sollecitazione [KPa]	342.1	222.8	188.8	161	218.6
	Dev. standard	13.8	19.1	18.9	14.1	6.9
⊥	Sollecitazione [KPa]	193.2	74.6	90.9	90.1	107.7
	Dev. standard	7.6	7.6	9.1	5.2	5.16
F II		1.77	2.99	2.16	1.79	2.03

In Figura 9.2 sono riportati i grafici, in forma d'istogrammi, dei risultati precedenti.

Si nota che in direzione perpendicolare gli espansi manifestano caratteristiche simile a quelli caricati al 10%, mentre in direzione parallela la schiuma con la grafite PX90 presenta caratteristiche peggiori.

Analogamente a quanto avvenuto con gli espansi caricati al 10% si nota che la grafite scelta nel processo di esfoliazione (PX98HE) presenta un elevato valore per l'indice di Isotropia causato principalmente da una diminuzione della resistenza a compressione in direzione perpendicolare.

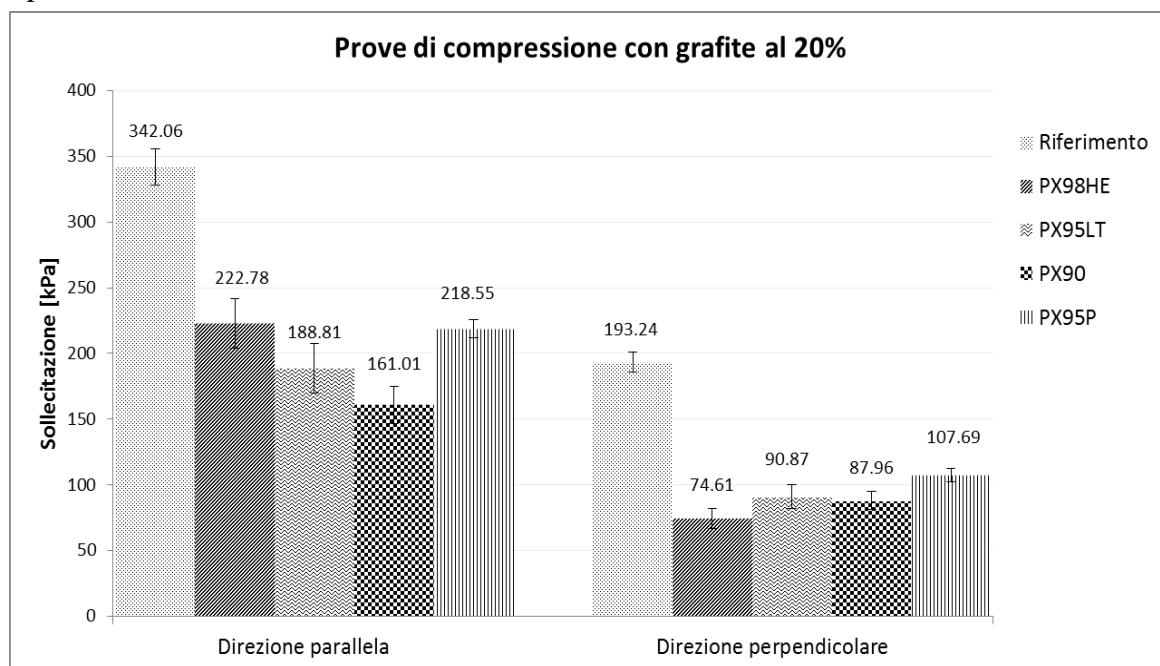


Figura 9.2. Confronto delle misure per le prove a compressione degli espansi con 20% di grafite.

9.1.2 Prove a compressione per espansi caricati con grafene

I risultati dei test per il riferimento e per gli espansi caricati con grafene sono mostrati in Tabella 9.3.

Tabella 9.3. Risultati delle prove a compressione per le schiume caricate con grafene.

		Riferimento	0.3% Graf. Avanzare	0.5% Graf. Avanzare	0.3%Avanzare +10%PX98HE	0.3% Grafene_ MW
//	Densità [kg/m³]	47.5	55.4	54	45	51.8
	Sollecitazione [KPa]	342.1	373.5	313.5	230.7	347.9
	Dev. standard	13.8	6.8	9.8	6.4	11.4
⊥	Sollecitazione [KPa]	193.2	230.9	243.4	123.1	184.9
	Dev. standard	7.6	4.4	8.9	11.9	14.2
	F II	1.77	1.62	1.29	1.87	1.88

I valori ottenuti per l'espanso caricato con lo 0.3% di grafene mostrano un miglioramento della resistenza a compressione rispetto al riferimento sia in direzione sia perpendicolare. Questo comportamento è dovuto al fatto che i fogli di grafene si collocano sia sui nodi sia sulle pareti delle celle polimeriche in questo modo il nanocomposito gode delle migliorate proprietà meccaniche del grafene che, a differenza di quanto accade per la grafite, non possiede grandi dimensioni da poter disturbare la regolarità della struttura cellulare (^{108,115}).

Per l'espanso caricato con 0.5% di grafene e il campione "0.3% Graf.Avanzare+10% PX98HE", la resistenza a compressione migliora solo in direzione perpendicolare rispetto al riferimento. Quest'aspetto è dovuto al sensibile aumento di viscosità determinato dall'inserimento di entrambi i *filler* carboniosi che ha reso difficile l'omogeneizzazione delle cariche con conseguente presenza di agglomerati mal dispersi all'interno del formulato.

Il campione con lo 0.3% di grafene prodotto mediante microonde, infine, presenta dei valori di resistenza attorno a quelli del Riferimento; anche in questo caso si ritiene che non si sia riusciti ad ottenere una dispersione ottimale del filler, con la conseguenza di non rilevare effetti significativi del filler sulla proprietà. A scopo esemplificativo si propongono le immagini dell'espanso caricato con 0.3% di grafene avanzare e 0.3% di grafene prodotto mediante microonde (Figura 9.3). Come si può notare nel primo caso è evidente una colorazione omogenea grigia e non si presentano agglomerati, segno quindi di una dispersione ottimale, mentre nel secondo caso non si nota variazione del colore dell'espanso e si evidenzia la presenza di agglomerati.



Figura 9.3. Immagine dell'espanso caricato con "Graphene Avanzare" (a sinistra) e dell'espanso caricato con "Grafene_MW"

Una rappresentazione grafica dei dati descritti in Tabella 9.3 è presente in Figura 9.4.

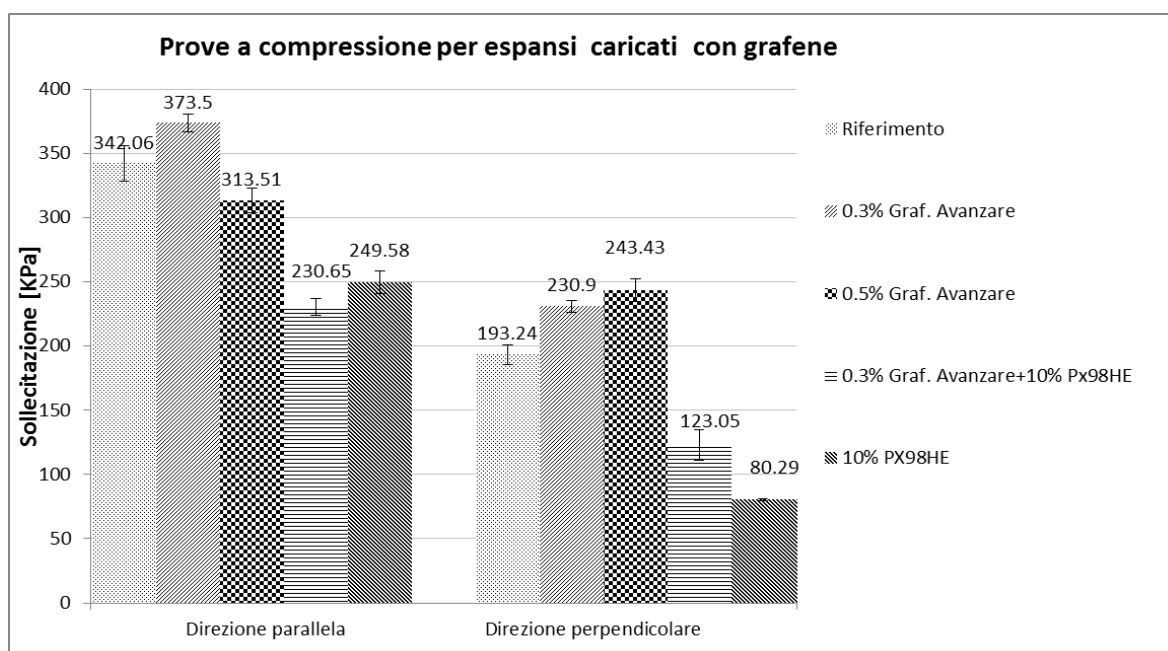


Figura 9.4. Confronto delle misure per le prove a compressione degli espansi con grafene.

9.1.3 Prove a compressione per espansi caricati con Bottom ash

I risultati dei test per il riferimento e per gli espansi caricati con *bottom ash* sono mostrati in Tabella 9.4.

Tabella 9.4. Risultati delle prove a compressione per le schiume caricate con bottom ash.

		Riferimento	10% Bottom	10%Bottom + 10% PX98HE	20% Bottom	20% Bottom + 10% PX98HE
//	Densità [kg/m ³]	47.5	49.6	48.3	56	49.4
	Sollecitazione [kPa]	342.1	318.7	208.3	312.6	155.3
	Dev. standard	13.8	9.5	17.9	4.3	8.0
⊥	Sollecitazione [kPa]	193.2	184.2	90.1	172.9	62.4
	Dev. standard	7.6	13.7	11.3	7.7	8.8
F II		1.77	1.73	2.31	1.81	2.49

I valori ottenuti mostrano un peggioramento delle proprietà meccaniche da parte degli espansi caricati con *bottom ash*. La differenza tuttavia non è marcata come avviene con la grafite infatti, considerando l'intervallo della deviazione standard, i valori della resistenza a compressione si sovrappongono; ciò è visibile in Figura 9.5 confrontando i risultati ottenuti tra la schiuma caricata al 10% e al 20% di *bottom ash* che presentano poco più di 6 kPa di differenza.

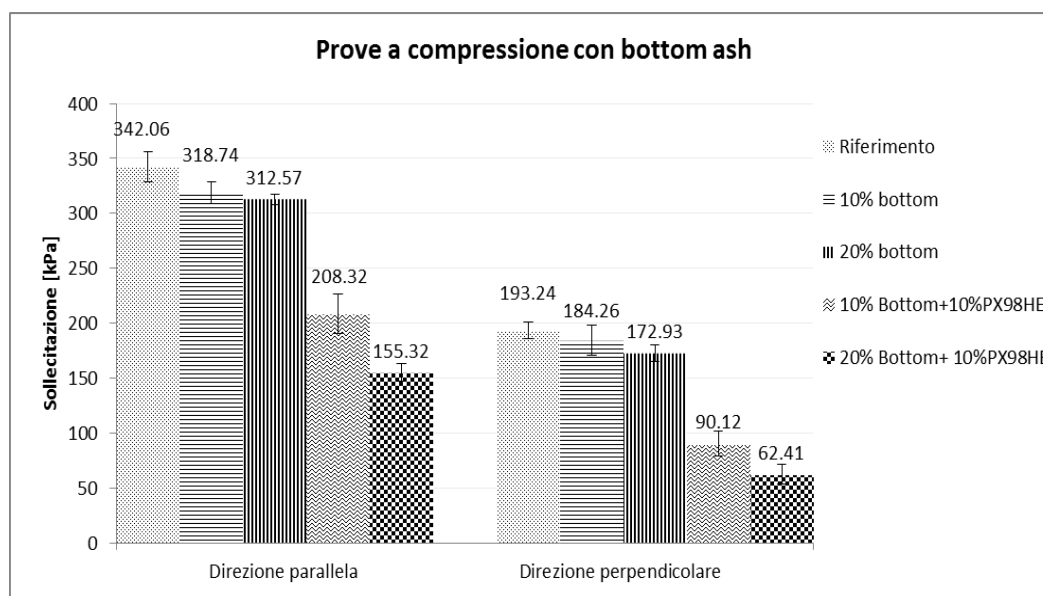


Figura 9.5. Confronto delle misure per le prove a compressione degli espansi con bottom ash.

Al contrario gli espansi caricati con grafite e *bottom ash* insieme presentano una perdita sensibile delle proprietà meccaniche a causa prevalentemente della presenza del *filler*

carbonioso; tuttavia il valore FII risulta ridotto per questi tipi di espansi, conseguenza del fatto che è la grafite a disturbare maggiormente la struttura cellulare.

Dalla Figura 9.6 si ha una rappresentazione grafica del confronto tra i campioni caricati con PX98HE e l'espanso contenente il 10% di entrambi i *filler*.

Quest'ultimo presenta una resistenza a compressione peggiore in direzione parallela ma migliore in direzione perpendicolare rispetto ai campioni caricati con grafite.

Le differenze ottenute ricadono, comunque, all'interno della deviazione standard dei campioni quindi non è possibile affermare se le *bottom ash* migliorino (o peggiorino) le proprietà meccaniche.

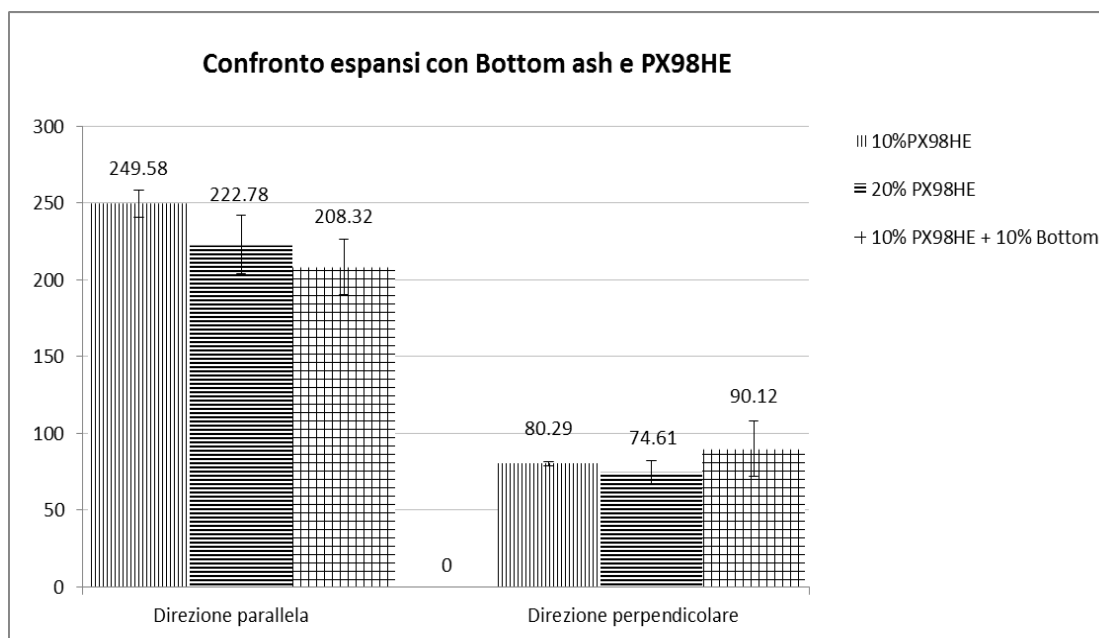


Figura 9.6. Confronto di prove compressione di espansi bottom ash e PX98HE.

9.2 Caratterizzazione fisica. Conducibilità termica

Le misure di conducibilità termica permettono di valutare gli effetti degli additivi ritardanti o nanocariche sul potere isolante del materiale. Come già discusso in § 6.2.2 risulta necessario misurare la conducibilità termica sia al primo giorno di vita della schiuma sia nelle settimane seguenti.

9.2.1 Conducibilità termica iniziale

I valori di conducibilità raccolti nel primo giorno di vita, a parità di espandente impiegato sono strettamente connessi al diametro medio cellulare se l'espanso è caratterizzato da una struttura a celle chiuse (nel caso in cui l'espanso sia essenzialmente a celle aperte il valore iniziale è già molto elevato e si mantiene circa costante nel tempo).

All'aumentare del diametro cellulare aumenta, infatti, il contributo radiativo (k_r) e la conducibilità termica secondo la relazione (6.6). L'aumento del diametro cellulare risulta

legato alle dimensioni ed alla dispersione delle particelle di cariche additivate pertanto, al fine di interpretare le misure della conducibilità termica al primo giorno occorre accoppiarle con i valori del diametro medio cellulare misurati secondo la norma ASTM D3576, facendo ricorso ad immagini acquisite con l'ESEM. (cfr § 9.3)

In tabella 9.5 si riporta il valore della conducibilità termica iniziale a 23 °C e 10 °C; si precisa che l'errore strumentale sul valore della conducibilità è dello 0.5 [mW/m*K].

Tabella 9.5. Conducibilità termiche iniziali (k) e diametro medio cellulare (d_c) degli espansi

	Nome espanso	$k_{23\text{ °C}}$ [mW/m*K]	$k_{10\text{ °C}}$ [mW/m*K]
	Riferimento	23.9	22.9
Espansi al 10% di grafite	PX98HE	25.7	24.7
	PX95LT	25.0	23.9
	PX90	25.7	24.7
	PX95 P	25.1	24.0
Espansi al 20% di grafite	PX98HE	26.9	25.7
	PX95LT	26.4	25.2
	PX90	33.7	32.2
	PX95 P	36.6	35.6
Espansi con grafene	0.3% Grafene	23.4	22.5
	0.5% Grafene	24.3	23.1
	0.3% Grafene + 10% PX98HE	24.8	23.7
	0.3% Grafene_MW	23.5	22.7
Espansi con bottom ash	10% Bottom Ash	24.0	23.1
	20% Bottom Ash	24.1	23.7
	10% Bottom+10% 98HE	25.6	25.0
	20% Bottom+10% 98HE	26.2	25.7

9.2.1.2 Conducibilità termica degli espansi caricati con grafite espandibile

In Figura 9.6 sono rappresentate tramite istogrammi i valori delle conducibilità termiche iniziali degli espansi caricati con grafite espandibile a 23 °C e a 10 °C.

Le considerazioni che si possono fare per i campioni caricati al 10% sono:

- Peggioramento generale di tutti i campioni rispetto al Riferimento.
- Conducibilità termiche simili per gli espansi con PX95LT e PX95 P, ovvero una conducibilità attorno ai 25 mW/m*K per la misura a 23 °C e 24 mW/m*K per la misura a 10 °C.
- Conducibilità maggiori di circa 0.5 mW/m*K per gli espansi con PX98HE e PX90 rispetto alle grafite citate in precedenza.

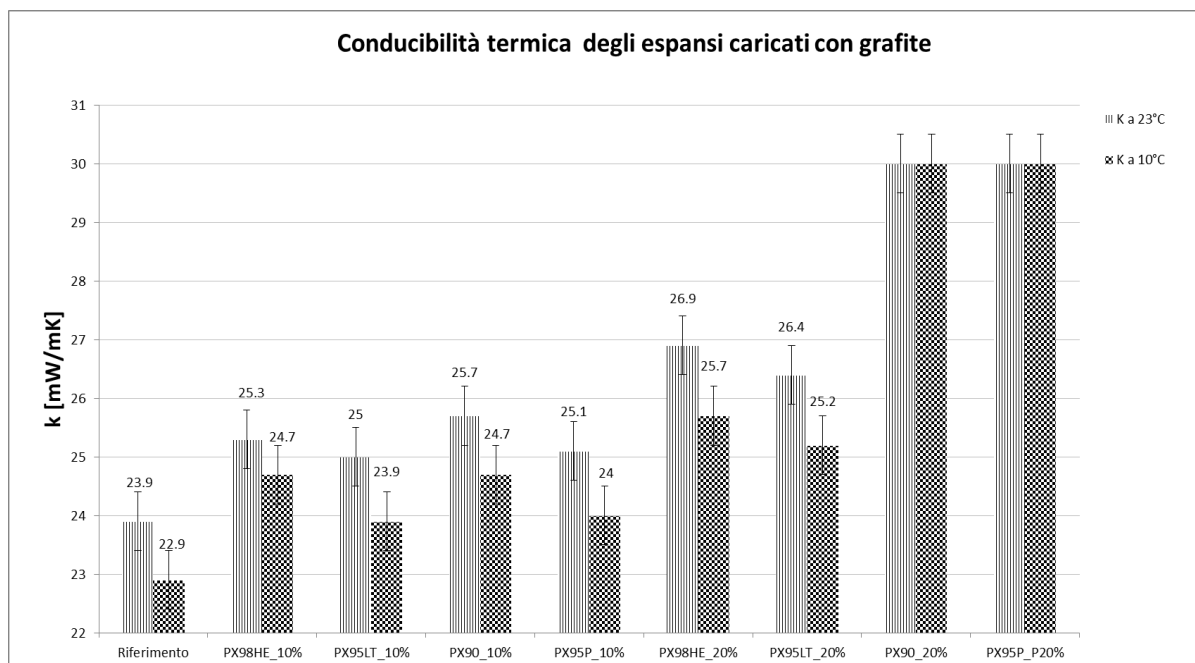


Figura 9.6. Conducibilità termiche degli espansi caricati con grafite a due diverse temperature.

Per gli espansi realizzati con il 20 % di carica, invece, si è osservato che:

- È presente un peggioramento delle conducibilità termiche rispetto al Riferimento.
- I campioni contenenti PX98HE e PX95LT hanno fornito i risultati migliori, in particolare la seconda grafite ha dato valori di 26.4 mW/m*K e 25.2 mW/m*K rispettivamente a 23°C e 10°C.
- I due espansi caricati con PX90 e PX95P hanno dato valori di conducibilità superiori ai 30 mW/m*K. I motivi di questi risultati risiedono, nel primo caso, nella difficoltà di omogeneizzare il formulato di partenza (notevolmente più viscoso a causa delle dimensioni ridotte del filler carbonioso) e, nel secondo caso, nell'acido libero della grafite intercalata fosforo. Come espresso in §8.1, durante la realizzazione della schiuma, in fase di miscelazione, si è notata una evidente liberazione di vapori i quali fanno supporre che la grafite contenga acido fosforico non intercalato stabilmente all'interno della struttura che ha effetti negativi sulla catalisi delle reazioni, portando quindi all'ottenimento di una struttura cellulare non ottimale.

9.2.1.3 Conducibilità termica degli espansi caricati con Graphene Avanzare

In Figura 9.7 sono rappresentati, tramite istogrammi, i valori delle conducibilità termiche iniziali degli espansi caricati con *graphene Avanzare* a 23 °C e a 10 °C.

Dai risultati del grafico precedente si può concludere che:

- Il grafene svolge, probabilmente, una funzione nucleante abbassando di circa 0.5 mW/m*K la conducibilità iniziale. Ciò è visibile confrontando i valori del Riferimento con la schiuma caricata allo 0.3% di grafene e confrontando i valori del campione caricato al 10% di PX98HE con la schiuma caricata con grafene e grafite insieme

- Il campione caricato con lo 0.5% di grafene ha una conducibilità maggiore rispetto al riferimento. Questo è giustificato dal diametro medio cellulare maggiore (vedi §9.3), dovuto probabilmente ad un'omogeneizzazione non perfetta in fase di miscelazione (cfr §8.2.2 e 9.1.2).

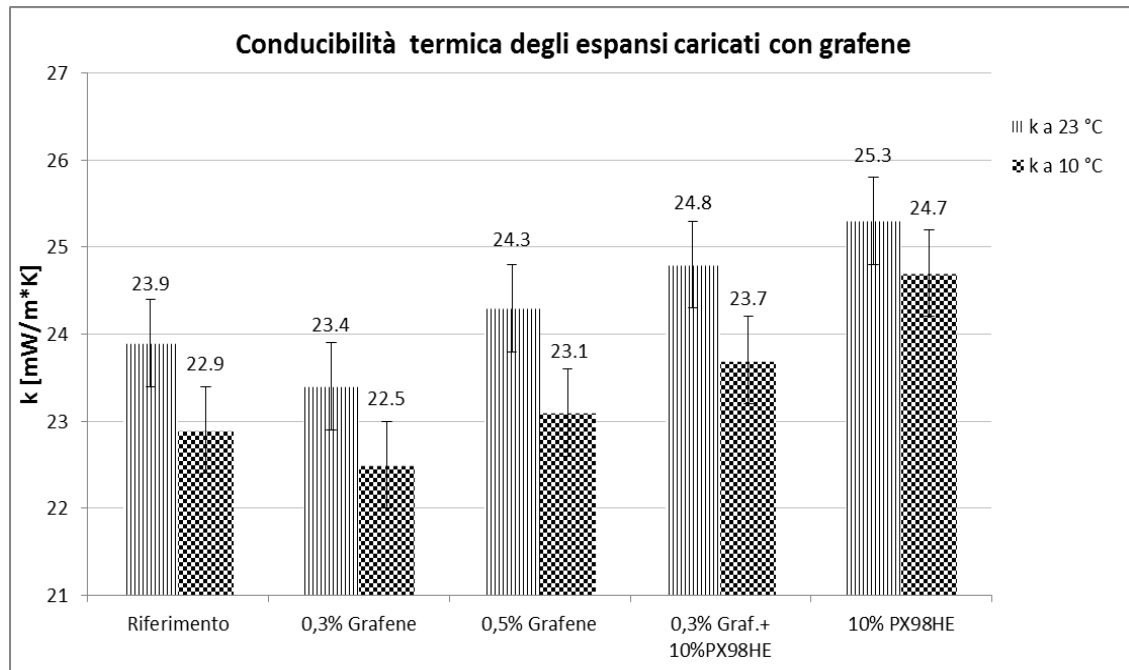


Figura 9.7. Conducibilità termiche degli espansi caricati con grafene.

9.2.1.4 Conducibilità termica degli espansi caricati con *bottom ash*

In figura 9.8 è presente una rappresentazione in istogrammi dei valori di conducibilità termica iniziale degli espansi caricati con *bottom ash*.

Dai risultati del grafico precedenti si può concludere che:

- Le *bottom ash* non peggiorano la conducibilità termica: gli espansi caricati al 10% e 20% hanno, infatti, una conducibilità iniziale di 0.3 e 0.2 mW/m*K inferiore rispetto al Riferimento mentre l'espanso "10%Bottom+10%PX98HE" ha una conducibilità termica di 0,3 mW/m*K superiore all'espanso ottenuto con solo grafite.
- L'espanso caricato al "20%Bottom+10%PX98HE" ha una conducibilità termica iniziale di 0.9 mW/m*K più alta rispetto al campione con sola grafite. Questa formulazione, in seguito anche alle constatazioni in §11.1.3, sembra avere proprietà inadeguate a causa di una quantità eccessiva di carica che va a deformare la struttura cellulare del polimero.

Per quanto riguarda il primo punto, è opportuno precisare che tali miglioramenti (o peggioramenti per l'espanso con entrambi i tipi di carica) rientrano, comunque, all'interno dell'errore strumentale quindi non sono sufficienti per affermare un eventuale ruolo di agente nucleante del *filler*.

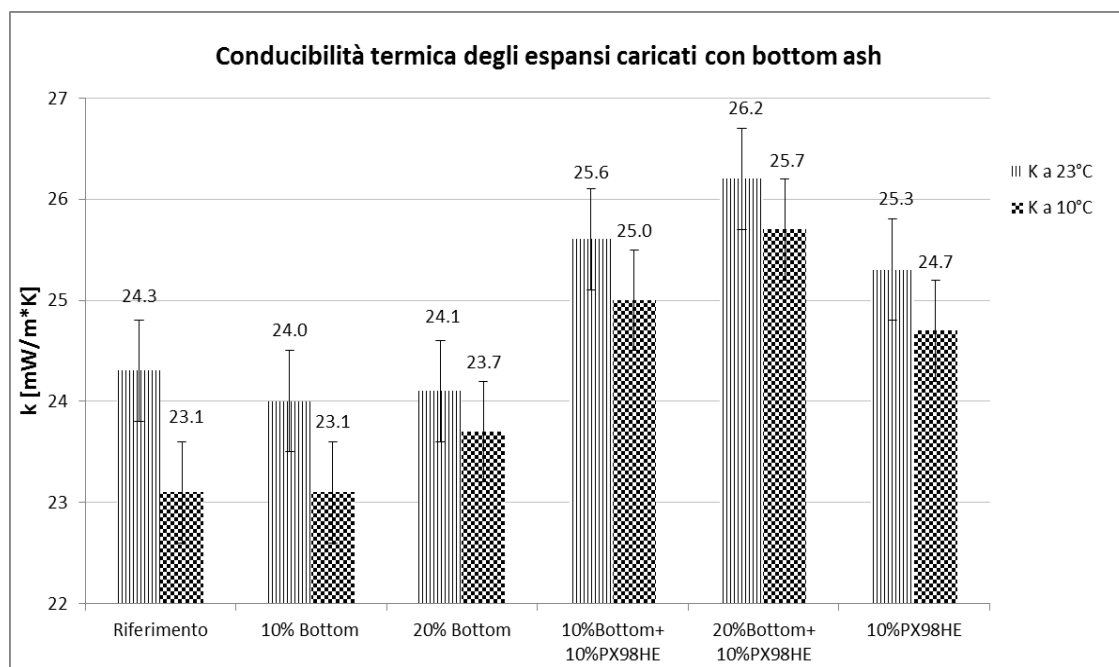


Figura 9.7. Conducibilità termiche degli espansi caricati con bottom ash.

9.2.2 Invecchiamento termico

I valori di conducibilità misurati nelle settimane seguenti alla prima misura permettono di valutare l'invecchiamento termico. Questo fenomeno risulta legato alla diffusività dei gas attraverso il materiale e al numero di celle chiuse; entrambi questi fattori sono influenzati dall'additivo introdotto nella formulazione.

In Figura 9.8 si raccolgono i dati delle conducibilità termiche dell'espanso Riferimento confrontato con gli espansi caricati con *Graphene Avanzare* a concentrazioni diverse, in un arco temporale di 28 giorni.

Le considerazioni che si possono fare sono:

- Il campione Riferimento invecchia velocemente, aumentando la sua conducibilità termica di 3.1 mW/m²K.
- Il campione con 0.5% di grafene presenta un valore di conducibilità termica iniziale più alto a causa di una struttura polimerica con diametro medio cellulare superiore rispetto agli altri; tuttavia a termine del test ha aumentato la sua conducibilità di solo 1.5 mW/m²K.
- Il campione con 0.3% di grafene presenta un valore di conducibilità termica iniziale più basso dovuto ad un diametro medio di cella inferiore ma ha una velocità d'invecchiamento intermedia rispetto ai campioni precedenti, aumentando la sua conducibilità termica di 2.2 mW/m²K.

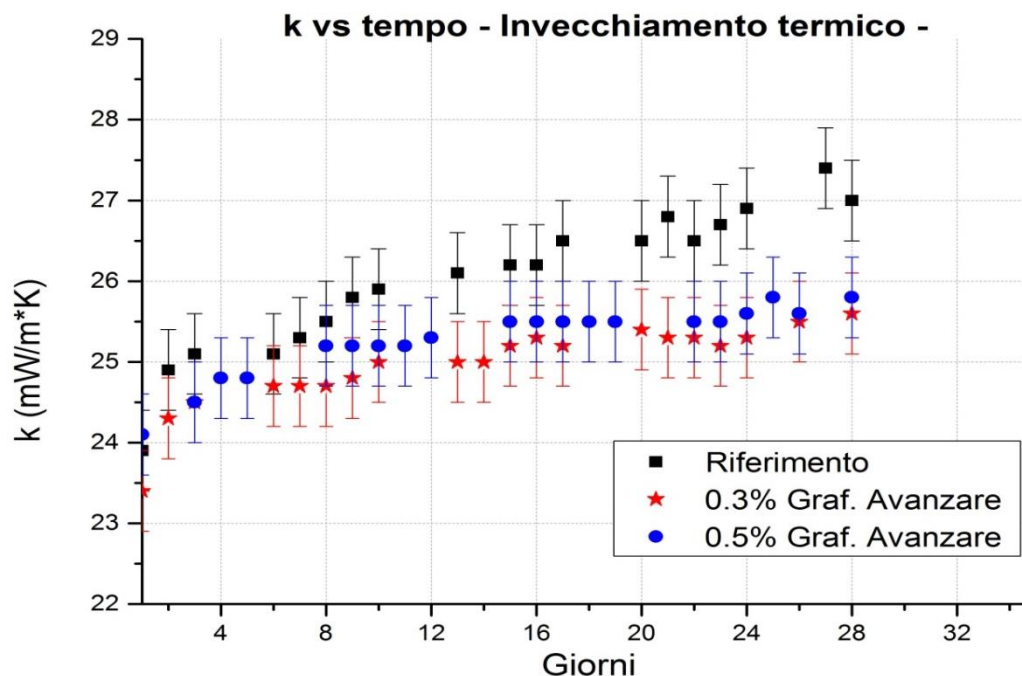


Figura 9.8. Invecchiamento termico degli espansi caricati solo con grafene.

In conseguenza a questi risultati, si può affermare che il grafene svolge un notevole effetto barriera all'interno dell'espanso poliuretano; in particolare, grazie alla sua forma lamellare di spessore nanometrico, riesce a limitare la diffusione del gas espandente, che presenta bassa conducibilità termica, creando un percorso tortuoso attraverso le pareti delle celle, rallentando così l'invecchiamento della schiuma in maniera sensibile (⁶⁴).

Il test svolto in precedenza è stato ripetuto per gli espansi caricati con grafite, verificando, quindi, l'invecchiamento termico di un espanso con il 10% di grafite PX98HE e quello con una carica ulteriore dello 0.3% di grafene.

In Figura 9.9 sono mostrati i risultati del test suddetto. Le considerazioni svolte a termine di quest'analisi sono in linea con quelle enunciate in precedenza per i campioni non caricati con grafite espandibile. Il grafene, oltre a svolgere un ruolo di nucleante, abbassando la conducibilità termica iniziale, rallenta il processo d'invecchiamento termico.

L'espanso caricato con solo il 10% di grafite, infatti, ha aumentato il valore della sua conducibilità termica di 5.5 mW/m*K in 28 giorni mentre l'espanso contenente anche lo 0.3% di grafene ha aumentato la conducibilità termica di 5 mW/m*K.

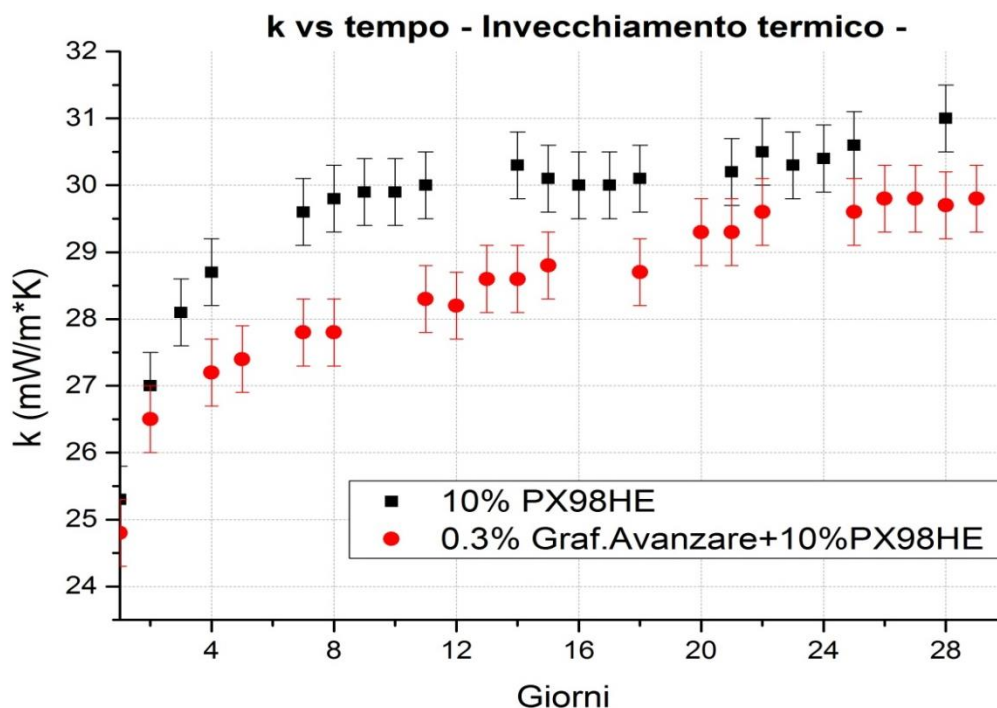


Figura 9.9. Invecchiamento termico degli espansi caricati con grafite e grafene.

Si deve precisare che nel lungo arco di tempo i campioni arrivano a un valore di conducibilità termica finale piuttosto simile, questo perché la conducibilità dell'espanso dipende dalla fase solida, dalla fase gas e da un termine di radiazione, funzione del diametro di cella.

A tempi d'invecchiamento lunghi i primi due addendi risultano uguali dato che l'espandente fisico è fuoriuscito dalla celle mentre il termine di radiazione incide solo in piccola parte.

Il test d'invecchiamento svolto rappresenta un test accelerato rispetto alle condizioni dei pannelli poliuretanicici in commercio, i quali sono sempre rivestiti con fogli in vetro o di un altro polimero per rallentare l'uscita dell'espandente in fase gas.

In particolare, si nota che, dopo dieci giorni, l'espanso "10%PX98HE" ha aumentato la sua conducibilità termica di 4.7 mentre l'espanso caricato con 0.3% di grafene ha una conducibilità di soli 3.6 mW/m*K rispetto a quella iniziale.

Ciò significa che l'effetto barriera del *filler* nanometrico è maggiore nel primo periodo mentre nel secondo periodo, per i motivi suddetti, le curve tendono ad avvicinarsi.

Infine, è stato analizzato l'invecchiamento termico con lo 0.3% di Grafene prodotto per esfoliazione in microonde da grafite. I risultati ottenuti sono posti in Figura 9.10.

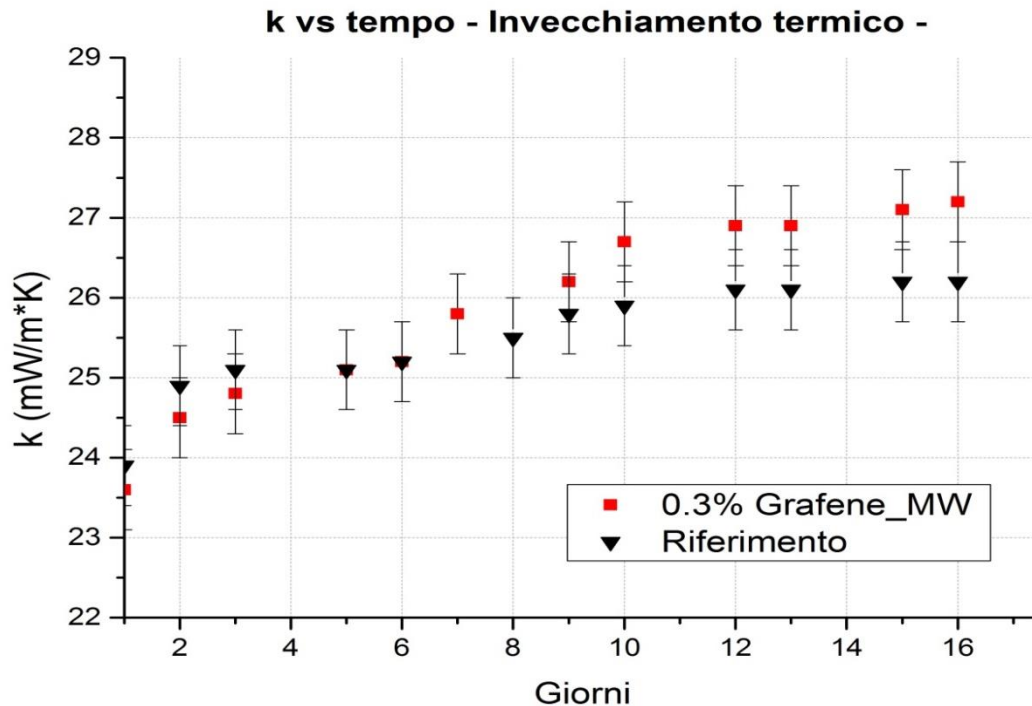


Figura 9.10. Invecchiamento termico dell'espanso "Grafene_MW" e del Riferimento.

Come si può notare dal grafico soprastante, la curva d'invecchiamento dell'espanso prodotto con grafene ottenuto mediante microonde ha una conducibilità termica iniziale poco inferiore rispetto a quella del riferimento però ha una velocità d'invecchiamento superiore. Questo è dovuto al fatto che il processo di esfoliazione ha una resa piuttosto bassa che non ha permesso di sintetizzare, nel tempo utile, una quantità di grafene sufficiente a produrre un espanso con dimensioni 20x20x5cm ma un campione di dimensioni 10x10x3 cm, ovvero le minime per coprire lo area di misura al conduttimetro.

Si è avuto quindi un invecchiamento accelerato a causa di uno spessore ridotto del campione che ha aiutato la fuoriuscita del gas espandente, a causa di una dispersione non omogenea (cfr.§9.1.2) e a causa di un "effetto bordi" durante la misura dato che l'espanso copriva esattamente l'area di misura dello strumento ma questo si è visto non è sufficiente per evitare l'"effetto bordi" ossia che parte del flusso termico generato dallo strumento "sfugga" e non attraversi il campione, andando quindi a falsare il valore di conducibilità termica ottenuto.

Per confermare queste considerazioni è stato eseguito un campione delle stesse dimensioni con la medesima procedura; i valori di conducibilità misurati sono disponibili in Tabella 9.6.

Tabella 11.6 Misure d' invecchiamento termico di "0.3% Graf.Avanzare" con dimensioni ridotte.

Giorno	k (mW/m*K)
1	32
2	32.9
5	33.6
9	33.9
12	34.3

9.3 Morfologia degli espansi. Analisi all' ESEM.

La morfologia degli espansi realizzati è stata analizzata mediante microscopio elettronico a scansione ambientale (ESEM) in basso vuoto in modo da consentire l'analisi di materiale non conduttivo (come i PU) allo stato naturale e senza bisogno di metallizzazione che lo renda conduttivo. I campioni vengono tagliati con una lama affilata e successivamente sottoposti ad analisi ESEM in direzione parallela al verso di crescita della schiume impiegando un voltaggio accelerante pari a 20 [kV].

Si riportano tutte le immagini catturate al ESEM in Appendice A. In tabella 9.5 sono indicate le dimensioni dei diametri medi cellulari degli espansi maggiormente studiati durante il lavoro di tesi. I valori sono stati misurati secondo la norma ASTM D3576 come già indicato al §4.2.

Tabella 9.5. Diametro medio cellulare (d_c) degli espansi poliuretanicici più studiati.

Nome espanso	Diametro cellulare, d_c (μm)
Riferimento	210 ± 14
0.3% Graf. Avanzare	152 ± 13
0.5% Graf. Avanzare	220 ± 19
0.3% Graf. Avanzare+10%PX98HE	231 ± 16
10% PX98HE	246 ± 18
0.3% Grafene_MW	206 ± 18

Si può notare che i valori dei diametri medi cellulari siano in accordo con le indicazioni ottenute dalle conducibilità termiche iniziali; in ordine crescente di diametro medio (e quindi conducibilità) si ottiene: 0.3% Graf.Avanzare, 0.3% Grafene_MW, Riferimento, 0.5% Graf. Avanzare, 0.3% Graf. Avanzare+10%PX98HE e 10% PX98HE.

In Figura 9.11 vengono presentati le immagini del campione Riferimento. L'immagine ESEM evidenzia la caratteristica struttura cellulare dell'espanso ove le linee bianche sono le pareti

cellulari. All'interno delle celle si trova l'espandente che conferisce al poliuretano le caratteristiche di ridotta conducibilità termica. Le celle risultano allungate lungo la direzione di espansione e sono prevalentemente chiuse, condizione necessaria per una buona conducibilità termica. Si notano diversi strati di celle; le celle negli strati superficiali sono rotte a causa del taglio operato in fase di preparazione dei provini con la lama.

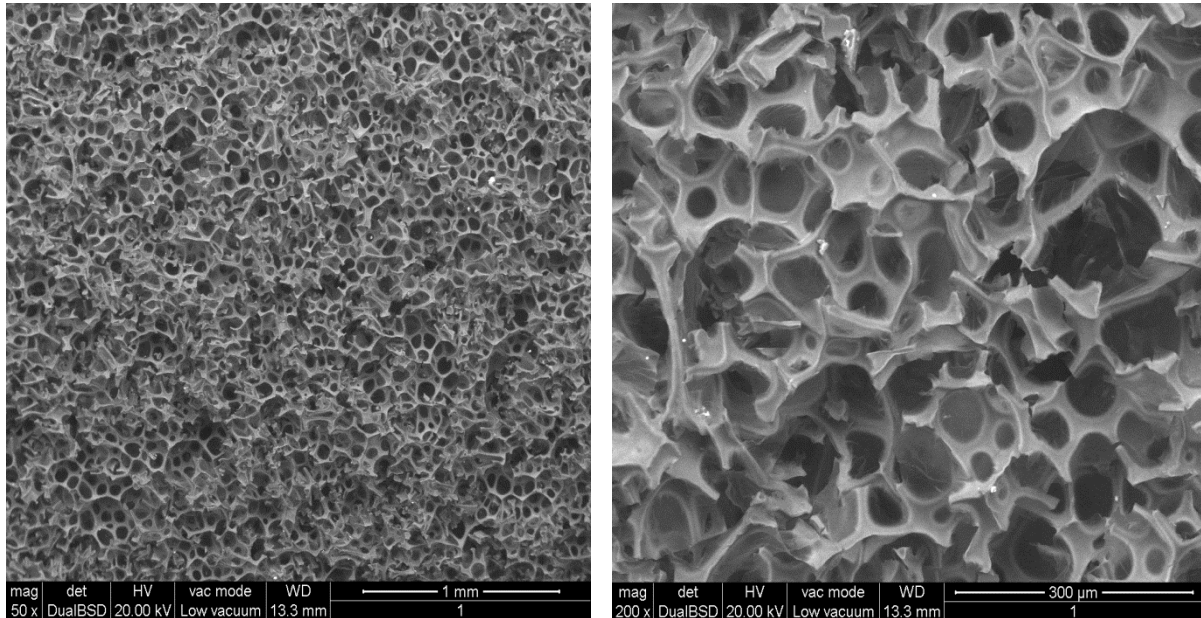


Figura 9.11. Immagini a 50x (a sinistra) e 200x (a destra) dell'espanso Riferimento tramite ESEM.

In Figura 9.12 invece vengono proposti due ingrandimenti, rispettivamente, del campione con 0.3% di *Graphene Avanzare* e 0.5% di *Graphene Avanzare*.

In questo caso i *filler* carboniosi si depositano sia sui nodi sia sulle pareti delle celle grazie alle ridotte dimensioni laterali che non superano i pochi μm.

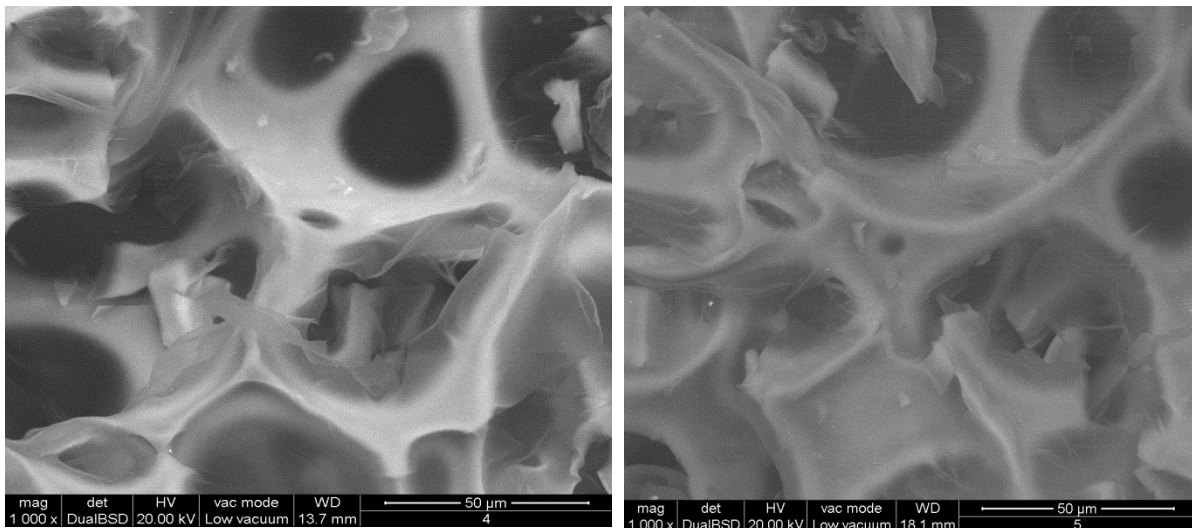


Figura 9.12. Immagini a 1000x degli espansi a 0.3% e 0.5% di *Graphene Avanzare* tramite ESEM.

In Figura 9.13, infine, sono presentati i campioni “0.3%Graf.Avanzare+10%PX98HE” e “10PX98HE”. In entrambi i campioni è evidente la presenza di aggregati di grafite, con dimensioni laterali attorno ai 500 micron e di fori (non presenti nei campioni precedenti) causati da una miscelazione non ottimale del formulato. Entrambi questi fattori hanno inciso sulla conducibilità termica iniziale che risulta essere sensibilmente più alta rispetto agli espansi Riferimento o a quelli caricati con solo grafene.

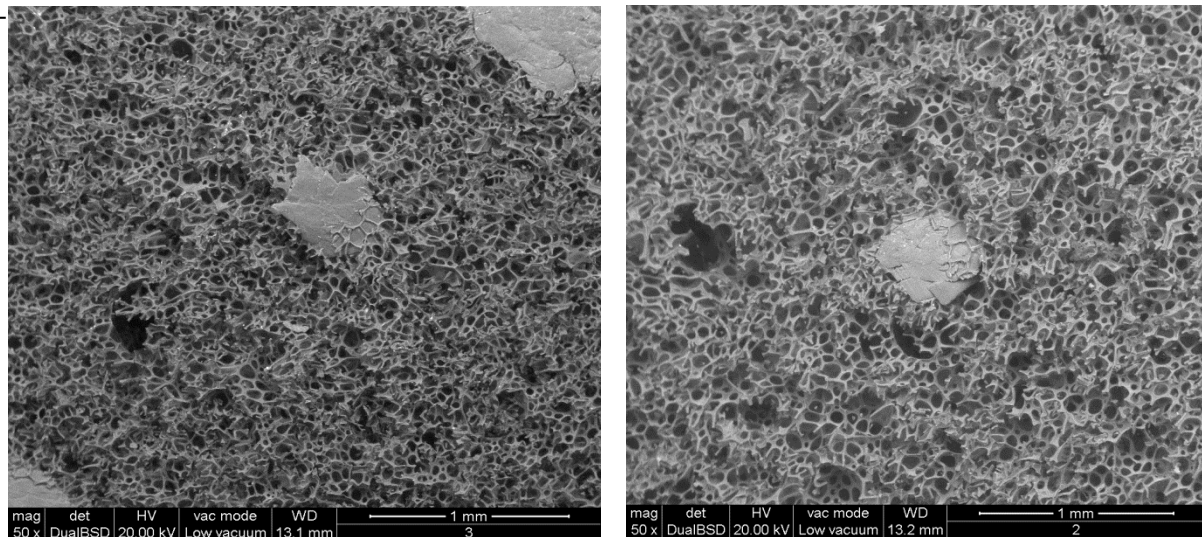


Figura 9.13. Immagini a 50x degli espansi “0.3%Graf.Avanzare+10%PX98HE”(a sinistra) e “10PX98HE” (a destra).

In figura 9.14, infine, sono presentate le immagini a 50x e 200x del campione “0.3% Grafene_MW”, ovvero dell’espanso contenente il *filler* carbonioso sintetizzato durante l’attività di tesi.

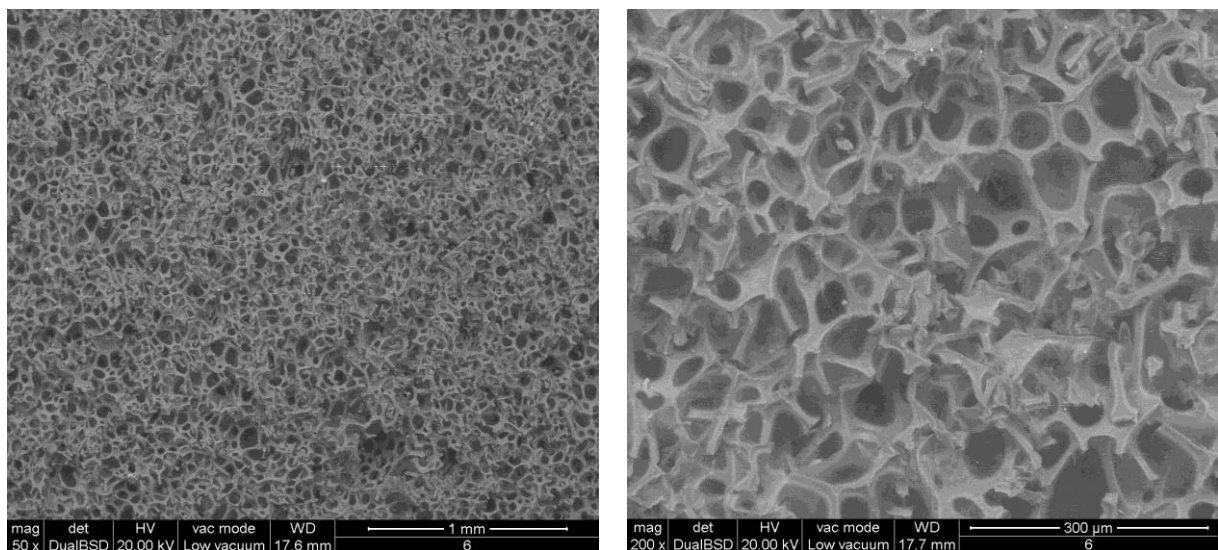


Figura 9.14. Immagini a 50x (a sinistra) e 200x (a destra) dell’espanso “0.3%Grafene_MW” tramite ESEM.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è eseguito uno studio su *filler* carboniosi nano- e micro-strutturati per espansi poliuretanic rigidi.

Nella prima parte della tesi, partendo da studi già presenti in letteratura, si è valutato il comportamento della grafite espandibile all'interno del polimero confrontando quattro tipi diversi di *filler* per dimensioni, rapporti volumetrici d'espansione e tipo di agenti intercalanti.

Da questo studio preliminare è stata preferita la grafite PX98HE per i risultati ottenuti come ritardante di fiamma: gli espansi con tale grafite, infatti, possiedono valori di Indice di Ossigeno sensibilmente più alti grazie ad un rapporto di espansione elevato che porta alla formazione di un char intumescente estremamente protettivo.

Per quanto riguarda gli espansi con gli altri tre tipi di grafite:

- PX90 non migliora sensibilmente la reazione al fuoco e peggiora notevolmente le proprietà meccaniche, dall'altro lato garantisce un *char* più compatto, che funge da barriera fisica, come si evince dalle analisi termogravimetriche condotte in azoto;
- PX95 P ha dato buoni risultati per la stabilità termica (non presentando lo *step* di degradazione del *char* a 700 °C) ma con una reazione al fuoco al di sotto le aspettative. Questa grafite, infatti, essendo intercalata con acido fosforico, avrebbe dovuto combinare le caratteristiche della grafite espandibile con quelle dei composti fosforati e garantire un effetto sinergico positivo nella reazione al fuoco del polimero;
- PX95LT ha fornito risultati analoghi alla grafite PX98HE per quanto riguarda proprietà meccaniche e Indice di Ossigeno ma con valori leggermente inferiori.

L'utilizzo della grafite PX98HE nel poliuretano rigido comporta, comunque, dei peggioramenti rispetto al materiale di riferimento che riguardano le caratteristiche meccaniche (in particolare in direzione perpendicolare al verso di crescita dell'espanso), la conducibilità e l'invecchiamento termico. Per questa ragione, gli espansi caricati con grafite sono stati caricati anche con *bottom ash*, ovvero microparticelle inerti ottenute dalle ceneri di termovalorizzazione dei rifiuti.

Gli espansi realizzati con questa formulazione, in particolare con 10% di PX98HE e 10% di *bottom ash*, hanno presentato valori simili all'espanso caricato con solo il 10% di carica grafite per l'Indice di Ossigeno, per le prove meccaniche e per la conducibilità termica. L'analisi termogravimetrica svolta in azoto, invece, ha mostrato un maggior residuo dell'espanso ottenuto con i due tipi di carica. Questo può portare ad ipotizzare un miglioramento del comportamento al fuoco misurato tramite calorimetro a cono; tali verifiche sono tuttora in corso. Considerato che questo composito manifesta, per quanto analizzato, caratteristiche simili o leggermente migliori rispetto a quello caricato con sola grafite, è sicuramente un prodotto interessante a livello industriale perché garantisce, da un lato, un

risparmio del 10% di materie prime e, dall'altro lato, rappresenta una via eco-sostenibile per lo smaltimento di rifiuti, altrimenti destinati a discarica.

Per analoghi motivi a quanto riportato per le *bottom ash*, ossia con l'obiettivo di migliorare le caratteristiche dell'espanso rigido poliuretano caricato con grafite, di cui si diceva sopra, è stato svolto anche uno studio, ancora inedito in letteratura, sulle proprietà del polimero caricato con grafene.

Sono stati studiati campioni a due diverse concentrazioni di grafene, allo 0.3% e allo 0.5% rispetto alla massa totale.

Dai test sul primo campione è emerso che il grafene non migliora la reazione al fuoco però agisce positivamente sulla stabilità termica, in aria e in azoto, e sulle caratteristiche meccaniche misurate con test a compressione. Il grafene, inoltre, svolge un ruolo di agente nucleante, abbassando il valore della conducibilità iniziale dell'espanso, ed esercita un significativo effetto barriera, rallentando il fenomeno dell'invecchiamento termico.

Dai test sul secondo campione sono emersi risultati analoghi per l'Indice di ossigeno, per la stabilità termica in aria, per le prove a compressione in direzione perpendicolare al verso di crescita e per l'invecchiamento termico. Sono stati ottenuti risultati diversi, seppur senza differenze notevoli, per la stabilità termica in azoto, per le prove meccaniche in direzione parallela al verso di crescita e per la conducibilità iniziale. Questa diversità si spiega con la difficoltà avuta nella miscelazione dell'espanso: il grafene, infatti, aumenta notevolmente la viscosità del polimero di conseguenza la difficile l'omogeneizzazione dei diversi reagenti provoca una struttura cellulare meno omogenea rispetto a quella del riferimento.

Per queste motivazioni, si è scelto di realizzare un campione di poliuretano rigido caricato con 0.3% di grafene e 10% di grafite espandibile PX98HE.

L'espanso ottenuto ha indice di ossigeno e stabilità termica simili a quelle del campione caricato con solo grafite ma, rispetto a quest'ultimo, ha migliori caratteristiche meccaniche in direzione perpendicolare alla crescita, conducibilità termica iniziale inferiore e un invecchiamento termico più lento.

In questo modo la carica del *filler* nanostrutturato compensa i peggioramenti dovuti alla grafite espandibile che ha indotto nella struttura cellulare del polimero a causa delle sue dimensioni laterali.

Alla luce dell'alto costo attuale del grafene, nella seconda parte della tesi è stato condotto uno studio sul processo di esfoliazione di questo materiale nanometrico a partire da grafite espandibile.

Poiché la metodologia tradizionale prevede un largo impiego di acidi e solventi (tra cui acido solforico, permanganato di potassio e idrazina), quest'ultimo lavoro è stato svolto con l'obiettivo di definire un processo che sia, da un lato, economicamente conveniente e, dall'altro lato, eco-sostenibile.

In questo senso, la metodologia sperimentale conclusiva ha previsto, in un primo tempo, un trattamento in microonde in ambiente ricco d'azoto e, in un secondo tempo, una sonicazione del materiale in un unico solvente organico (DMF) per apportare l'energia necessaria a separare definitivamente gli strati di grafene.

La resa del processo è stata circa del 7% e si è arrivati ad un'esfoliazione fino a 1000 volte rispetto al materiale iniziale, ovvero ad altezze delle particelle intorno ai 10 nm.

Nei tempi sperimentali a disposizione, tuttavia, non è stato possibile ottenere materiale a sufficienza per produrre un espanso con lo 0.3% di grafene con le dimensioni tradizionali di analisi, ma solo un campione di volume più ridotto. Inoltre, nella fase di essiccazione, a termine del processo di esfoliazione, il materiale si è presentato molto agglomerato causando delle difficoltà nella fase di dispersione all'interno del formulato polimerico, ovvero nella separazione delle particelle nanostrutturate.

Questi aspetti hanno condizionato la caratterizzazione dell'espanso caricato con il grafene prodotto di conseguenza il test per l'invecchiamento termico e le prove a compressione non hanno dato risultati migliori rispetto al riferimento. Per quanto riguarda la stabilità termica e l'indice di ossigeno, sono stati ottenuti valori migliori rispetto all'espanso non caricato ma inferiori rispetto al polimero con grafene commerciale.

Gli sviluppi futuri di questa tesi riguardano, principalmente, il processo di esfoliazione descritto nella seconda parte dell'elaborato. In particolare, è necessario ottimizzare ulteriormente i parametri di processo, perfezionando i tempi di trattamento al microonde e al sonicatore, e valutare l'utilizzo di metodi alternativi per la separazione delle nanoparticelle.

Per quest'ultima fase, si propone l'impiego di filtri ad alta efficienza e di una successiva fase di essiccazione in vuoto spinto.

Si sottolinea, infine, che se tale metodologia risultasse proficua su larga scala sia dal punto di vista economico sia dal punto di vista ecosostenibile, sarebbe un'alternativa molto interessante per la produzione di grafene, adatto alla sintesi di nanocompositi.

Appendice A

Si riportano le immagini catturate all'ESEM per i diversi espansi, impiegando un voltaggio accelerante pari a 20 [kV]. Laddove non indicato, gli ingrandimenti realizzati sono 50x.

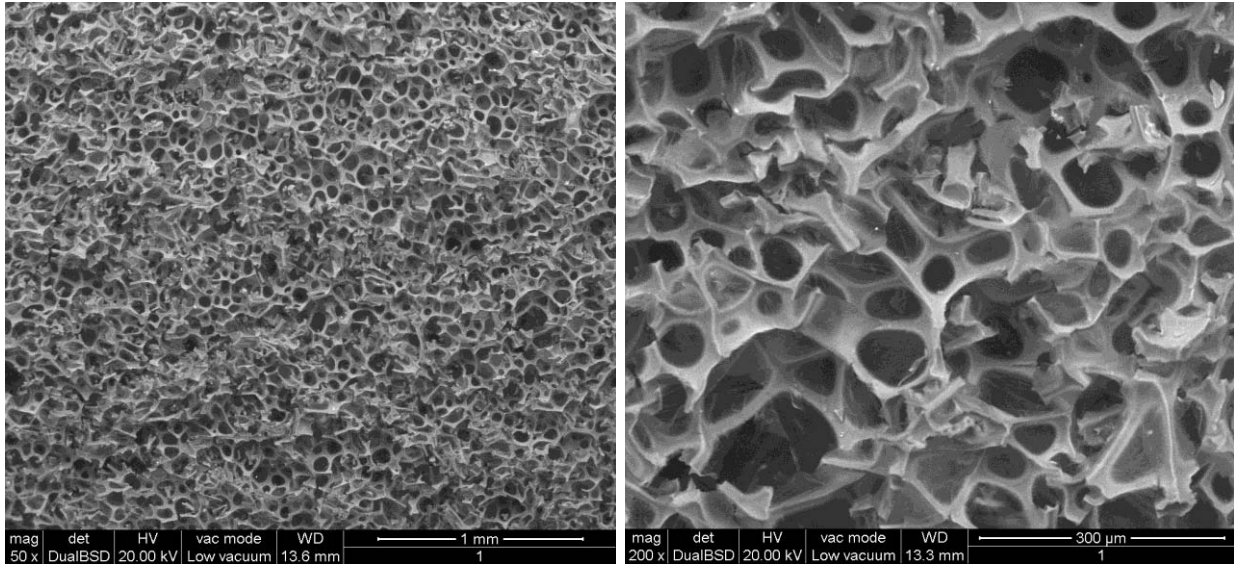


Figura A.1. Immagini Esem del campione Riferimento a 50x (a sinistra) e 200x (a destra).

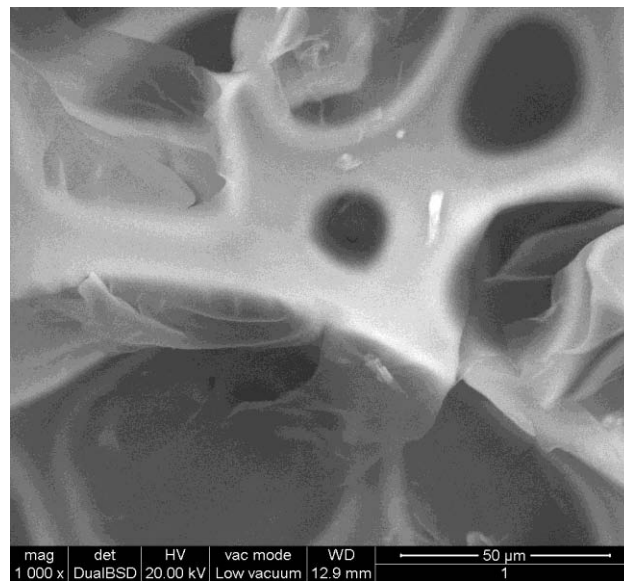


Figura A.2. Immagini Esem del campione Riferimento a 1000x.

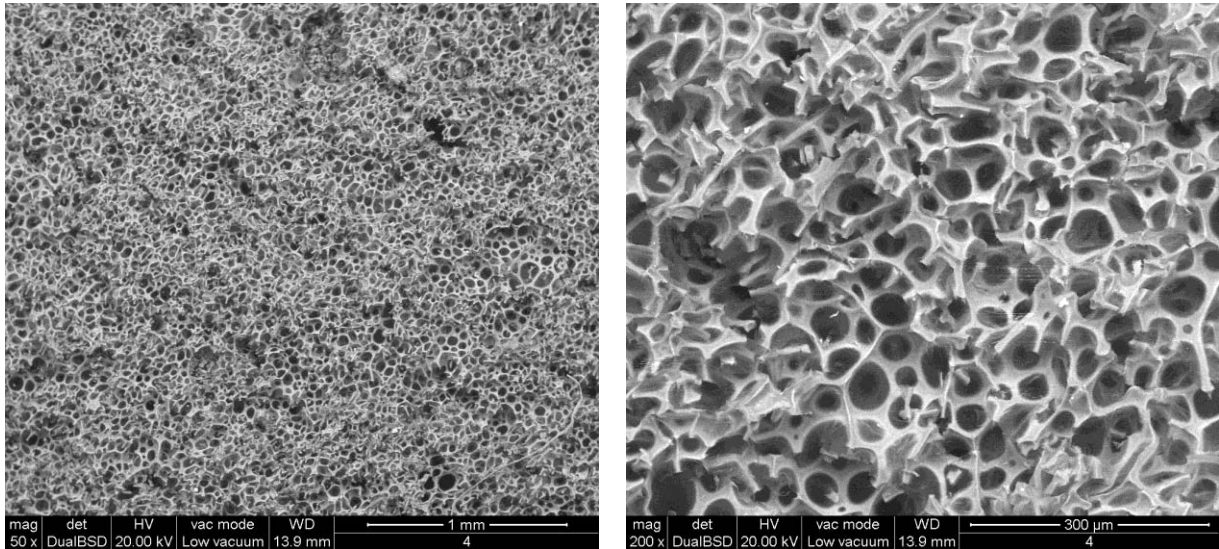


Figura A.3. Immagini ESEM del campione "0.3%Graf. Avanzare" a 50x (a sinistra) e 200x (a destra).

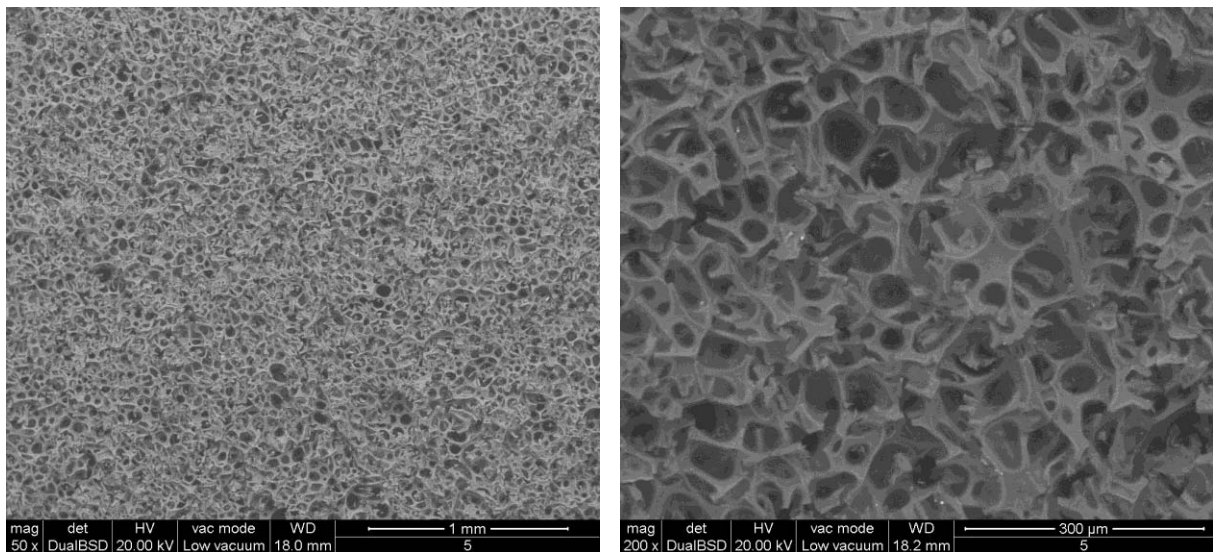


Figura A.4. Immagini ESEM del campione "0.5%Graf. Avanzare" a 50x (a sinistra) e 200x (a destra).

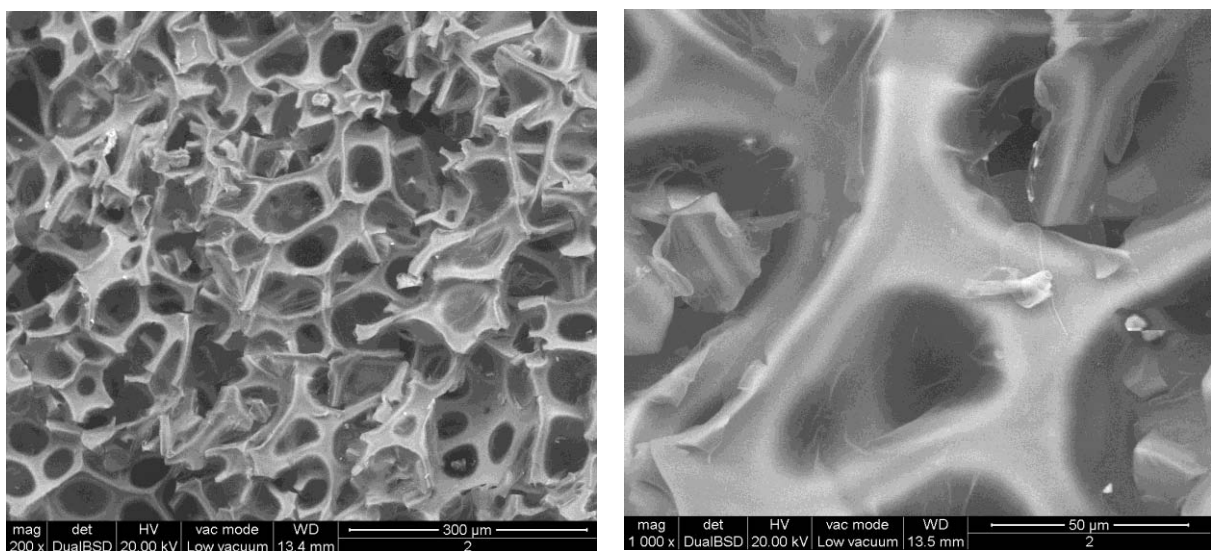


Figura A.5. Immagini ESEM del campione "10%PX98HE" a 200x (a sinistra) e 1000x (a destra).

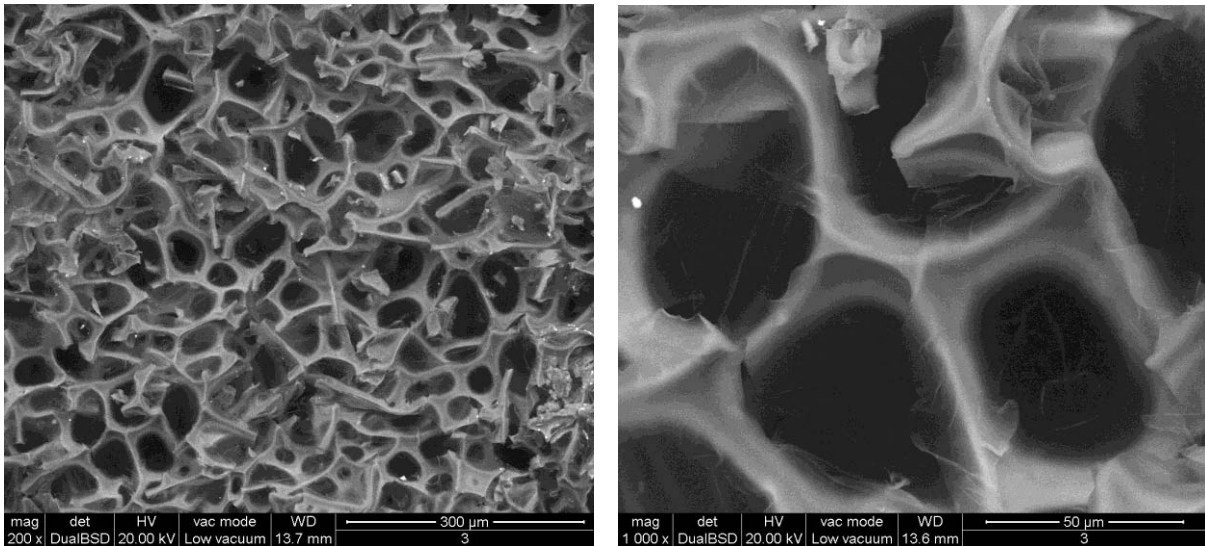


Figura A.6. Immagini ESEM del campione “0.3%Graf.Avanzare+10%PX98HE” a 200x (a sinistra) e 1000x (a destra).

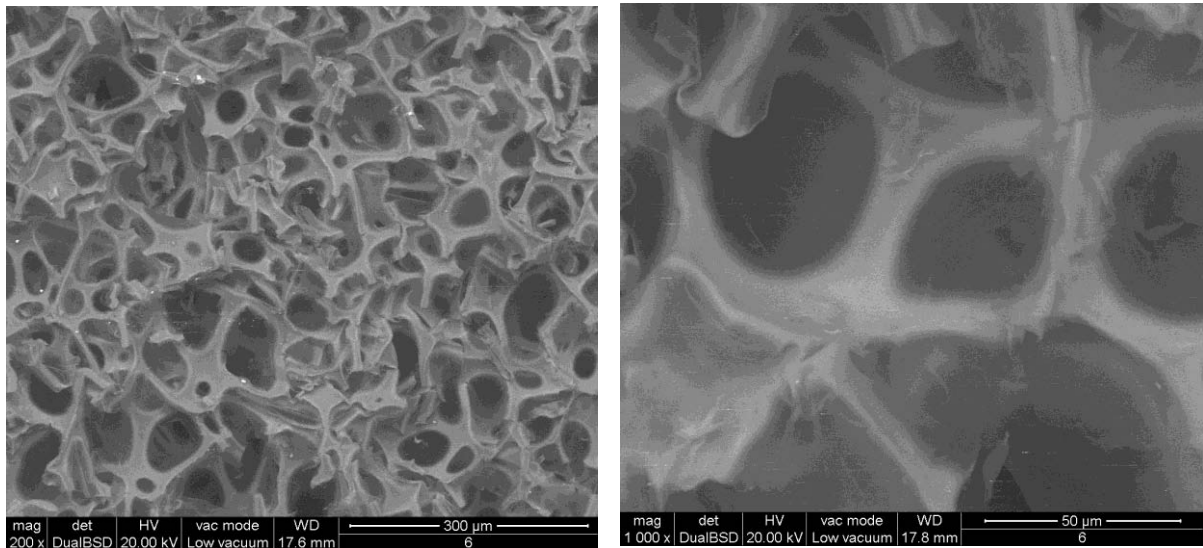


Figura A.7. Immagini ESEM del campione “0.3%Grafene_MW” a 200x (a sinistra e) 1000x (a destra).

Riferimenti bibliografici

1. Hrelja, D. (2006). Studio ed ottimizzazione di sistemi polimerici nanocompositi con migliorata reazione al fuoco. *Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali*, DPCI, Università degli Studi di Padova.
2. Levchik, S. V. e E.D. Weil (2004). Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes—a review of the recent literature. *Polymer International*, **53**, 1585–1610.
3. Chattopadhyay, D. K. e D.C. Webster (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, **34**, 1068-1133.
4. Randall, D. e S. Lee (2002). *The Polyurethanes Book*. Wiley & Sons Ltd., New York (U.S.A.).
5. Kiliaris, P. e C.D. Papaspyrides (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, **35**, 902–958.
6. Singh, H. e A. K. Jain (2008). Ignition, Combustion, Toxicity, and Fire Retardancy of Polyurethane Foams: A Comprehensive Review. *Journal of Applied Polymer Science*, **111**, 1115–1143.
7. Lorenzetti, A. (2002). Sintesi di polimeri espansi modificati: valutazione di espandenti alternativi in relazione alle caratteristiche termoisolanti e di comportamento al fuoco. *Tesi di Dottorato*, DPCI, Università di Padova.
8. Santarpia, L. (2005). *Dispense del corso di “Sistemi e Impianti Antincendio”*, Facoltà di Ingegneria per l’Ambiente ed il Territorio, Università di Roma “La Sapienza”.
9. Modesti, M. (2010). *Dispense del corso di “Ingegneria dei Polimeri”*, Facoltà di Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali, Università di Padova.
10. Sengupta, R., M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay e A.K. Bhowmick (2011). A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science*, **36**: 638-670.
11. Malard, L.M., M.A. Pimenta, G. Dresselhaus e M.S. Dresselhaus (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, **473**, 51-87.
12. Lorenzetti, A. (1999). Influenza della grafite espandibile sulla stabilità termica e reazione al fuoco di espansi poliisocianurici. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DPCI, Università di Padova
13. Novoselov, K. S., A. K. Geim (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, **6**, 183 - 191.
14. Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **306**, 666-669.

15. Novoselov, K.S., D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov e A. K. Geim (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, **102**, 10451 (2005).
16. Geim, A.K., (2009). Graphene: Status and Prospects. *Science*, **324**, 1530-1534.
17. Novoselov, K. S., A. K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S. V. Dubonos e A. A. Firsov (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, **438**, 197-200.
18. Lee, C., X. Wei, L. Qunyang, R. Carpick, J. W. Kysar, J. Hone (2009). Elastic and frictional properties of graphene. *Physica Status Solidi*, **246**, 2562-2567.
19. Faccio, R., L. Fernández-Werner, H. Pardo, C. Goyenola, P. A. Denis e Á. W. Mombrú (2011). Mechanical and Electronic Properties of Graphene Nanostructures, (InTech ed.), Montevideo (Uruguay).
20. Lee, C., X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, **321**, 385 .
21. Jiang, J.W., J.S. Wang e B. Li (2009). Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study. *Physical Review B*, **80**, 113405.
22. Ranjbartoreh, A.R., B. Wang, X. Shen e G. Wang. Advanced mechanical properties of graphene paper. *Journal of Applied Physics*, **109**, 014306.
23. Kuzmenko, A.B., E. van Heumen, F. Carbone e D. van der Marel (2008). Universal Optical Conductance of Graphite. *Physical Review Letters*, **100**, 117401.
24. Bonaccorso, F., Z. Sun, T. Hasan e A.C. Ferrari (2010). Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, **4**, 611
25. Bao, Q., H. Zhang, Y. Wang, Z. Ni, Y. Yan, Z.X. Shen, K.P. Loh e D.Y. Tang (2009). Atomic-Layer Graphene as a Saturable Absorber for Ultrafast Pulsed Lasers. *Advanced Functional Materials*, **19**, 3077.
26. Nair, R.R., P. Blake, A. N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres e A.K. Geim (2008). Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, **320**, 1308.
27. Bruna, M. e S. Borini (2009). Optical constants of graphene layers in the visible range. *Applied Physics Letters*, **94**, 031901.
28. K. S. Novoselov (2011). Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics*, **83**, 838.
29. Seol, J.H., I. Jo, A.L. Moore, L. Lindsay, Z.H. Aitken, M.T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R.S. Ruoff e L. Shi (2010). Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene. *Science*, **328**, 213.
30. Zhu, Y., S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J. R. Potts e R.S. Ruoff (2010). Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advantage Materials*, **22**, 3906.

31. Saito, K., J. Nakamura e A. Natori (2007). Ballistic thermal conductance of a graphene sheet. *Physical Review B*, **76**, 115409.
32. Leenaerts, O., B. Partoens e F. M. Peeters (2008). Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study. *Physical Review B*, **77**, 125416.
33. Zhang, Y.H., Y.B. Chen, K.G. Zhou, C.H. Liu, J. Zeng, H.L. Zhang e Y. Peng (2009). Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. *Nanotechnology*, **20**, 185504.
34. Stankovich, S., D. A. Dikin, G.H. B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen e R. S. Ruoff (2006). Graphene-Based Composite Materials. *Nature*, **442**, 282.
35. Schedin, F., A. K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson e K. S. Novoselov (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Natur*, **6**, 652.
36. Ratinaç, K.H., W. Yang, S.P. Ringer e F. Braet (2010). Toward Ubiquitous nvironmental Gas Sensors. *Environmental Science Technology*, **44**, 1167.
37. Dutta, P. e P.M. Horn (1981). Low-frequency fluctuations in solids: 1/f noise. *Reviews of Modern Physics*, **53**, 497.
38. Ko, G., H.Y. Kim, J. Ahn, Y.M. Park, K.Y. Lee e J. Kim (2010). Graphene- based nitrogene dioxide gas sensors. *Current Applied Physics*, **10**, 1002-1004.
39. Ismach, A., C. Druzgalski, S. Penwell, A. Schwartzberg, M. Zheng, A. Javey, J. Bokor e Yuegang Zhang (2010). Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces. *Nano Letters*, **10**, 1542.
40. Hummers, W.S. e R. Offeman (1957). Preparation of Graphitic Oxide. Contribution from the Baroid Division, National Lead Company.
41. Allen, M.J., V.C. Tung e R.B. Kaner (2009), Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, **110**, 132–145
42. Ling, C., Gabriel Setzler, M.W. Lin e K. Dhindsa (2011). Electrical transport properties of grapheme nanoribbons from sonicatin graphite in solution. *Nanotechnology*, **22**, 325501
43. Tung, V.C., M.J. Allen, Y. Yang e R.B. Kaner (2009). High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature Nanotechnology*, **4**, 25-29.
44. Hernandez, Y., V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari e J.N. Coleman (2008), High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite. *Nature Nanotechnology*, **3**, 563–568.
45. Blake, P., P.D. Brimicombe, R.R. Nair, T.J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L.A. Ponomarenko, S.V. Morozov, H. F. Gleeson, E.W. Hill, A.K. Geim e K.S. Novoselov, (2008). Graphene-based liquid crystal device. *Nano Lett*, **8**, 1704–1708.

46. Park, S., J. An, I. Jung, R.D. Piner, S.J. An, X.S. Li, A. Velamakanni e R.S. Ruoff (2009). Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. *Nano Lett*, **9**, 1593–1597.
47. Khan, U., A. O'Neill, M. Lotya, S. De e J.N. Coleman, (2010). High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene. *Small*, **6**, 864–871.
48. Hernandez, Y., M. Lotya, D. Rickard, S.D. Bergin e J.N. Coleman (2009). Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery. *ACS Nano*, **26**, 3208–3213.
49. Khan, U., H. Porwal, A. O'Neill, K. Nawaz, P. May e J. N. Coleman,(2011). Solvent-Exfoliated Graphene at Extremely High Concentration. *Langmuir*, **27**, 9077–9082.
50. Hamilton, C.E., J.R. Lomeda, Z. Sun, J. M. Tour e A.R. Barron, (2009). High-Yield Organic Dispersions of Unfunctionalized Graphene, *Nano Letters*, **9**, 3460-3462.
51. Coleman, J. N. (2012). Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene, *Journal of American Chemical Society*, **46**, 14-22.
52. Zhao, W., F. Wu, H. Wu, e G. Chen (2010). Preparation of Colloidal Dispersions of Graphene Sheets in Organic Solvents by Using Ball Milling, *Journal of Nanomaterials*,
53. Lotya, M., Y. Hernandez, P.J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L.S. Karlsson, F.M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, Georg S. Duesberg e J.N. Coleman (2008). Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions, *Journal of American Chemical Society*, **131**, 3611-3620.
54. O'Neill, A., U. Khan, P.N. Nirmalraj, J.J. Boland e J.N. Coleman (2011). Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents. *J. Phys. Chem.*, **115**, 5422–5428.
55. Lotya, M., P.J. King, U. Khan, S. De e J.N. Coleman (2010). High concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions, *ACS Nano*, **4**, 3155–3162.
56. Hao,R., W. Qian, L. Zhanga e Y. Hou (2008). Aqueous dispersions of TCNQ-anion-stabilized graphene sheets, *Chem. Commun*, 6576–6578.
57. Vadukumpully, S., J. Paul, S. Valiyaveetil (2009). Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes, *Carbon*, **47**, 3288–3294.
58. Ramanathan, T., A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M.H. Alonso, R.D. Piner, D. H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, S.T. Nguyen, I.A. Aksay, R.K. Prud'Homme e L.C. Brinson (2008). Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 327–331.
59. Dikin, A.K., S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, , G. Evmenenko, S.T. Nguyen e R.S. Ruoff, (2007). Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, **448**, 457–460.
60. McAllister, M.J., J.L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M.H. Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prudhomme e I.A. Aksay (2007) Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem.Mater*, **19**, 4396–4404.

61. Singh, V., D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker e S. Seal (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, **56**, 1178–1271.
62. Kuilla, T., S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose e J.H. Lee (2010). Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*, **35**, 1350–1375.
63. Das, T.K. e S. Prusty (2013). Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **52**, 319–331.
64. Potts, J.R., D.R. Dreyer, C.W. Bielawski e R.S. Ruoff (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, **52**, 5–25.
65. Kim, H., Y. Miura e C.W. Macosko (2010). Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. *Chem. Mater.*, **22**, 3441–3450.
66. Loupy A. (2006). *Microwaves in Organic Synthesis* (2nd ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & CoKGaA, Weinheim (Federal Republic of Germany).
67. Frohlich H. (1958). *Theory of dielectrics* (2nd ed.). Oxford University Press, London (U.K.).
68. Kobusheshe, J. (2010). Microwave enhanced processing of ores. *Ph.D. Thesis*, University of Nottingham (U.K.).
69. Dell’Agli, G. (2007). Dispense del corso di “Chimica e Scienza e Tecnologia dei Materiali Elettrici”, Facoltà di Ingegneria, Università di Cassino.
70. Jalili, N. e K. Laxminarayana (2004). A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics*, **14**, 907–945.
71. Bari L. (2005). Reazione al fuoco. Le pareti Poroton[®] e la nuova normativa italiana. *Pubblicazione online*.
72. Associazione Italiana Polistirene Espanso (2006). Il comportamento al fuoco e la classificazione dei materiali nella direttiva europea CPD 89/106. Decreti, norme e classificazione dell’EPS. *Pubblicazione online*.
73. Stefani, A. (2005). I nuovi poliuretani. Presentato al *Convegno sull’Efficienza energetica in edilizia*, Venezia (Italia), 7-9 Aprile.
74. American Society for testing and materials (1984). *Annual Book of ASTM Standards – Volume 08.02 Plastics (II): D1601-D3099*. American Society for testing and materials, Philadelphia (U.S.A.), 642-648.
75. Ministero dell’Interno (1984). D.M. 26 Giugno 1984. Classificazione di reazione al fuoco ed omologazione dei materiali ai fini della prevenzione degli incendi. Pubblicato nella Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana.
76. Modesti, M., A. Lorenzetti e S. Besco (2007). Influence of nanofillers on thermal insulating properties of polyurethane nanocomposite foams. *Polymer Engineering & Science*, **47**, 1351-1358.

77. Lorenzetti, A., D. Hrelja, S. Besco, M. Roso e M. Modesti (2010). Improvement of nanoclays dispersion through microwave processing in polyurethane rigid nanocomposite foams. *Journal of Applied Polymer Science*, **115**, 3667–3674
78. Singh, H., T. P. Sharma e A. K. Jain (2007). Reactivity of the raw materials and their effects on the structure and properties of rigid polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 1014–1023.
79. Associazione d'Ambito Torinese per il Governo dei Rifiuti (2011). Analisi delle possibilità di recupero/smaltimento delle ceneri di fondo prodotte dal termovalorizzatore del gerbido.
80. Cui, L., M. D.Khramov, C. W. Bielawski, D.L. Hunter, P.J. Yoon, D.R. Paul (2008). Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 1: Surfactant degradation. *Polymer*, **49**, 3751–3761.
81. Khan, U., H. Porwal, A. O'Neill, K. Nawaz, P. May e J.N. Coleman (2011). Solvent-Exfoliated Graphene at Extremely High Concentration. *Langmuir*, **27**, 9077–9082.
82. De Bellis, G., F. Ruggeri, A. Broggi, A. Tamburrano, M. L. Santarelli e M. S. Sarto (2011). Effect of the synthesis parameters on the dc resistance of graphite nanoplatelets thick films. GraphITA, L'Aquila.
83. Hutsch, T., T. Schubert, J. Schmidt, T. Weißgärber e B. Kieback (2010). Innovative Metal-Graphite Composites as Thermally Conducting Materials. PM2010 World Congress – PM Functional Materials: Heat Sinks
84. Desai, S. e J. Njuguna (2010). Enhancement of thermal conductivity of materials using different forms of natural graphite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **40**, conference 1 .
85. Malard, L.M., M.A. Pimenta, G. Dresselhaus e M.S. Dresselhaus (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, **473**, 51-87.
86. Ferrari, A.C., J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth e A. K. Geim (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, **97**, 187401.
87. Ferrari, A.C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, **143**, 47–57.
88. Pimenta, M.A., G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio e R. Saito (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys.Chem.Chem.Phys*, **9**, 1276–1291
89. Sridhar, V., J. Jeon e I. Oh (2010). Synthesis of graphene nano-sheets using eco-friendly chemicals and microwave radiation. *Carbon*, **48**, 2953 – 2957.
90. Srinivas, G., Y. Zhu, R. Piner, N. Skipper, M. Ellerby e R. Ruoff (2010). Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity. *Carbon*, **48**, 630-615.

91. Gupta ,A., G. Chen , P. Joshi e S. Tadigadapa (2006). Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported *n*-Graphene Layer Films. *Nano Letters*, **6**, 2667–2673.
92. Sidorov, A., M.M. Yazdanpanah, R. Jalilian, P.J. Ouseph, R.W. Cohn e G.U. Sumanasekera (2007). Electrostatic deposition of graphene. *Nanotechnology*, **18** 135301
93. Giannazzo, F., S. Sonde, V. Raineri, G. Patanè, G. Compagnini, F. Aliotta, R. Ponterio e E. Rimini (2010). Optical, morphological and spectroscopic characterization of graphene on SiO₂. *Phys. Status Solidi*, **7**, 1251– 1255.
94. Nemes-Incze, P., Z. Osvathe, K. Kamaras e L.P. Biro (2008). Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy. *Carbon*, **46**, 1435-1442.
95. Zhang, T., D. Zhang e M. Shen MA (2009). Low-cost method for preliminary separation of reduced graphene oxide nanosheet. *J Mater Lett*, **63**, 2051- 2054.
96. Silvestre-Albero, J., A. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso e M. Thommes (2012). Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry. *Chemical Engineering Journal*, **50**, 3128-3133.
97. Wang, Y., Y. Shao, D.W. Matson, J. LI e Y. Lin (2010). Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing. *ACS Nano*, **4**,1790-1799.
98. Luo, Z., Y. Lu, L. Somers e A.T.C. Johnson (2009). High Yield Preparation of Macroscopic Graphene Oxide Membranes. *J.Am. Chem. Soc.*, **131**, 898-899.
99. Makita, Y., S. Suzuki, H. Kataura e Y. Achiba (2005). Synthesis of single wall carbon nanotubes by using arc discharge technique in nitrogen atmosphere. *The European Physical Journal D*, **34**, 287–289.
100. Li, N., Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu e S. Xu (2010). Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method. *Carbon*, **48**, 255-259.
101. Zhu, Y., S. Murali, M.D. Stoller, A. Velamakanni, R.D. Piner e R.S. Ruoff (2010). Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide. *Carbon*, **48**, 2118-2122.
102. Zheng, J., H. Liu, Y. Guo, T. Wu, G. Yu, Y. Liu e D. Zhu (2011). Production of high-Quality Carbon Nanoscrolls with Microwave Spark Assistance in Liquid Nitrogen. *Advanced materials*,**23**, 2460-2463.
103. Ling, C., G. Setzler, M.W. Lin, J. Jin, H. Joong Yoon, S. Soo Kim, M. Cheng, N. Widjaja e Z. Zhou (2011). Electrical Transport Properties of Graphene Nanoribbons Produced from Sonicating Graphite in Solution. *Nanotechnology*, **22**, 325201.
104. Hasan, K., M. O Sandberg, O. Nur e M. Willander (2011). Polycation stabilization of graphene suspensions. *Nanoscale Research Letters*, **6**, 1-6.
105. Qian, Q., R. Hao, Y. Hou, Y. Tian, C. Shen, H. Gao e X. Liang (2009). Solvothermal-Assisted Exfoliation Process to Produce Graphene with High Yield and High Quality. *Nano Res.*, **2**, 706-712.

106. Khai, T.V., D.S. Kwak, Y.J. Kwon, H.Y. Cho, T.N. Huan, H. Chung, H. Ham, C. Lee, N. Van Dan, N.T. Tung e H. . Kim (2013). Direct production of highly conductive graphene with a low oxygen content by a microwave-assisted solvothermal method. *Chemical Engineering Journal*, **232**, 346-355.
107. Khan, U., A. O'Neill, H. Porwal, P. May, K. Nawaz e J. N. Coleman (2012). Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation. *Carbon*, **50**, 470-475.
108. Modesti M., A. Lorenzetti, F. Simioni e G. Camino (2002). Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate-polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*, **77**, 195-202.
109. Modesti, M. e A. Lorenzetti (2002). Halogen-free flame retardants for polymeric foams. *Polymer Degradation and Stability*, **78**, 167-173.
110. Modesti, M. e A. Lorenzetti (2002). Flame retardancy of polyisocyanurate-polyurethane foams: use of different charring agents. *Polymer Degradation and Stability*, **78**, 341-347.
111. Modesti, M., A. Lorenzetti, S. Besco, D. Hrelja, S. Semenzato, R. Bertani, R.A. Michelin (2008). Synergism between flame retardant and modified layered silicate on thermal stability and fire behavior of polyurethane nanocomposite foams. *Polymer Degradation and Stability*, **3**, 2166-2171.
112. Duquesne, S., M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay e T. Roels (2001). Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings. *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 493-499.
113. Li, Y., J. Zou, S. Zhou, Y. Chen, H. Zou, M. Liang e W. Luo (2013). Effect of Expandable Graphite Particle Size on the Flame Retardant, Mechanical, and Thermal Properties of Water-Blown Semi-Rigid Polyurethane Foam. *Journal of Applied Polymer*, **131**, 39885.
114. Xiangming, H., W. Deming e W. Shuailing (2013). Synergistic effects of expandable graphite and dimethyl methyl phosphonate on the mechanical properties, fire behavior, and thermal stability of a polyisocyanurate-polyurethane foam. *International Journal of Mining Science and Technology*, **23**, 13-20.
115. Hodlur, R.M. e M.K. Rabinal (2014). Self assembled graphene layers on polyurethane foam as highly pressure sensitive conducting composite. *Composites Science and Technology*, **90**, 160-165.

Sitografia

1. <http://www.enea.it/it> (ultimo accesso 12/03/2014)
2. <http://www.cambridgenetwork.co.uk/> (ultimo accesso 15/03/2014)
3. <https://www.entegris.com/resources/assets/6205-7329-0513.pdf>
(ultimo accesso 16/03/2014)

Ringraziamenti

Giunto alla fine di questo lavoro di sette mesi, culmine di cinque anni di studio, è doveroso fare alcuni ringraziamenti.

Su tutti, ringrazio la mia famiglia, in particolare i miei genitori, che mi hanno sempre dato l'appoggio morale ed economico per affrontare gli sforzi universitari: lungo tutto questo periodo ho avuto la possibilità di studiare grazie a loro che mi hanno fornito i mezzi concreti per la mia formazione scolastica e non.

Per la realizzazione di questo lavoro di tesi, ringrazio tutto lo “staff del Gruppo Polimeri”: la prof.ssa Lorenzetti, per la sua (grande) disponibilità e competenza nell'affrontare le vicissitudini sperimentali e per il rapporto umano docente-studente poco frequente all'interno dell'università, e il prof. Modesti per la sua esperienza e l'accoglienza all'interno del gruppo.

Ringrazio poi tutti i “membri dello staff”: il saggio (e non solo) Romeo, Denis, Stefano (Besco), Martina e Carlo, più i tesisti con cui ho condiviso risate e paure: Ilaria, Stefano, Giovanni, Nicola, Fabio e Paolo.

Devo riconoscere che i mesi trascorsi in laboratorio, oltre ad arricchire il mio bagaglio formativo e professionale, mi hanno fatto conoscere persone disponibili e vicine dal punto di vista umano che hanno creato un ambiente cordiale e aperto allo scambio di idee e informazioni.

Oltre ai compagni universitari, devo ringraziare gli amici di Sempre: dopo la discussione sarò con loro che festeggerò questo traguardo e spero sia il prosieguo di tanti momenti di spensieratezza che con loro ho condiviso.

Infine, in ultima posizione, ma solo per darle più risalto, ringrazio Jasmine per avermi accompagnato in tutto questo tempo, dandomi le sicurezze, le gioie e il conforto di cui non potrei fare a meno.

Da domani la parentesi universitaria si chiude: un grazie a tutte le persone, i luoghi, le cose che hanno aggiunto qualcosa nella mia vita.