



Università degli studi di Padova

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi
Industriali

Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Meccanica e
Meccatronica

Curriculum Meccanico

Tesi di laurea

**NANOCOMPOSITI A MATRICE POLIMERICA CON
FILLERS QUASI-ZERO DIMENSIONALI E
MONO-DIMENSIONALI**

Relatore: ING. BERNARDO ENRICO

Laureando: ANDRIOLO NICOLA

Matricola: 1010561-IMM

ANNO ACCADEMICO 2014-2015

INDICE

Capitolo 1 Nanocompositi	7
1. Introduzione alla nanotecnologia	7
1.1 Storia della nanotecnologia	8
2. Tipologia di Nanocarica	9
2.1 Nanocariche 0D – Nanoparticelle	10
2.2 Nanocariche 1D – Nanotubi di carbonio	11
2.3 Nanocariche 2D – Silicati stratificati	15
3. Metodi di sintesi nanocompositi particellari	16
3.1 Ex situ method (meccanochimica)	16
3.2 Chemical in situ method	17
3.3 Physical in situ method	17
Capitolo 2 Matrici Nanocompositi	18
1. Tipologie di matrici	18
1.1 Polimeri termoplastici	18
1.2 Polimeri termoindurenti	19
2. Comportamento meccanico dei polimeri	20
3. Interazione matrice-nanocariche	21
3.1 Dispersione e aggregazione di nanoparticelle nella matrice polimerica	23
3.2 Dispersione di carbon nanotubes nella matrice polimerica	23
Capitolo 3 Proprietà dei Nanocompositi	24
1. Generalità	26
2. Proprietà termiche	28
2.1 Matrice polimerica – fillers quasi-zero-dimensionali	28
2.2 Matrice polimerica – fillers monodimensionali	29
3. Proprietà elettriche	31
4. Proprietà meccaniche	32
4.1 Matrice polimerica – fillers quasi-zero-dimensionali	32
4.2 Matrice polimerica – fillers monodimensionali	34

Capitolo 4 Applicazioni dei Nanocompositi	37
1. Nanocompositi per barriere di gas	37
2. Nanocompositi nell'industria elettronica	38
3. Nanocompositi in applicazioni portanti	40
3.1 Matrice polimerica – fillers quasi-zero-dimensionali	40
3.2 Matrice polimerica – fillers monodimensionali	42
Conclusioni	43
Bibliografia	45
Sitografia	46
Ringraziamenti	48

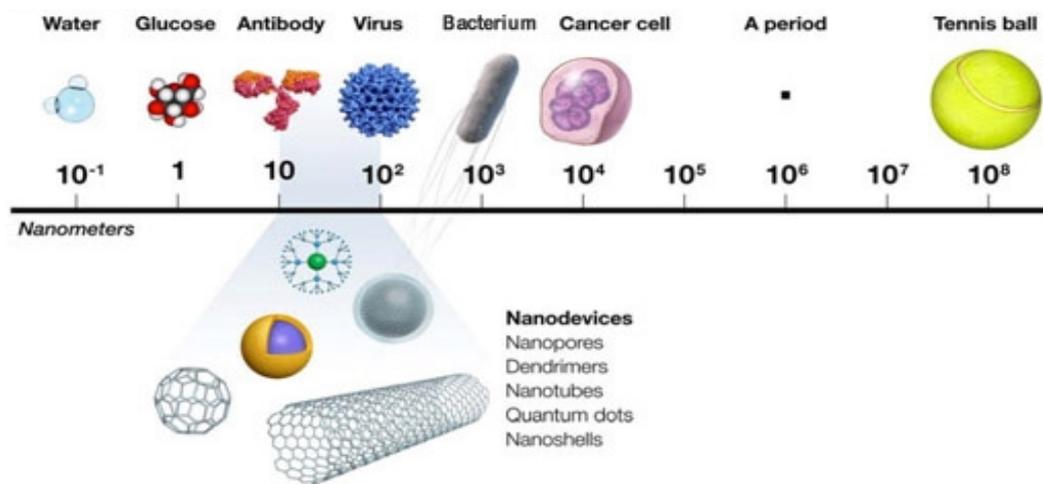
CAPITOLO 1

Nanocompositi

1.Introduzione alla Nanotecnologia

Con il termine nanotecnologia si intende un ramo della scienza moderna atta allo studio e al controllo della materia su scala nanometrica.

Nell'ambito ingegneristico gli studi sulle nanotecnologie hanno portato alla formazione di materiali innovativi in grado di rispondere alle più moderne richieste tecnologiche, irraggiungibili con i materiali tradizionali.



1

Figura 1. Confronto nella scala metrica

A seconda delle proprietà chimiche e delle caratteristiche fisiche, la nanocarica può essere utilizzata come additivo nelle matrici polimeriche dei materiali compositi.

A tutt'oggi la ricerca è concentrata soprattutto sulla definizione delle migliori combinazioni tra matrice e nanoadditivo.

Questi compositi a matrice termoplastica o termoindurente sono chiamati nanocompositi e mostrano notevole incremento delle caratteristiche, rispetto al materiale base, in termini di:

- Conduttività termica ed elettrica
- Proprietà magnetiche ottiche o dielettriche
- Proprietà meccaniche come incremento del modulo di Young, della rigidità o del limite a fatica

¹ <https://www.nanosonic.com/29/nanocomposites.html>

La nanotecnologia può essere utilizzata anche in fluidodinamica sviluppando i nanofluidi nei quali le particelle, soprattutto metalliche, vengono disperse nel fluido per incrementarne il coefficiente di scambio termico e, di conseguenza, il calore scambiato.

Gli additivi nanometrici nel fluido, al contrario di quelli micrometrici, formano una soluzione stabile che permane nel tempo.

1.1 Storia della nanotecnologia

Il primo riferimento alla nanotecnologia risale al discorso tenuto da Richard Feynman nel 1959, intitolato "There's plenty of room at the bottom".

Il termine nanotecnologia fu in seguito coniato da Kim Eric Drexler, che lo utilizzò nel suo libro del 1986 "Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology".

In realtà, anche se si può pensare che la nanotecnologia sia una scienza moderna, già nel medioevo furono utilizzate le nano particelle seppure senza una particolare consapevolezza scientifica.

Infatti, i vetrai disperdevano particelle d'oro nel vetro per formare colorazioni diverse; le particelle d'oro, a seconda della dimensione, erano in grado di assorbire la radiazione luminosa generando uno spettro diverso.

Un esempio dell'epoca romana dell'utilizzo delle nanoparticelle è "La coppa di Licurgo" la quale è formata da vetro con una dispersione di particelle d'oro e d'argento di dimensione nanometrica in forma colloidale in tutto il volume.

Questa coppa se è illuminata di luce riflessa appare verde mentre in luce trasmessa appare rossa² come si può vedere dalla Figura 3

3



Figura 2. Coppa di Licurgo: luce riflessa, luce trasmessa

² <http://solpicus.wordpress.com/2013/08/29/nanotecnologia-nella-coppa-di-licurgo/>

³ <http://quattrofili.wordpress.com/tag/coppa-di-licurgo/>

2. Tipologia di nanocarica

Il miglioramento delle proprietà dei nanocompositi è una conseguenza dell'incremento di interfaccia della nanocarica con la matrice polimerica dovuto ad un elevatissimo aumento del rapporto area/volume; esso risulta essere di un ordine di grandezza superiore rispetto agli additivi convenzionali.

Le nanostrutture, oltre alla loro composizione chimica, possono essere suddivise in base alla loro forma e dimensione.

⁴In particolare possiamo dividere le nanocariche in:

- **0D quasi-zero-dimensional** → tutte le dimensioni hanno lo stesso ordine di grandezza che in questo caso è il nanometro come nel caso di particelle isodimensionali
- **1D one-dimensional** → una dimensione supera di molti ordini di grandezza le altre due conferendo la caratteristica forma allungata come nel caso di nanotubi e nanofibre di carbonio
- **2D bi-dimensional** → due dimensioni superano di molti ordini di grandezza l'altra dimensione; presentano una struttura planare come nel caso di nanodischi (silicati a strati)

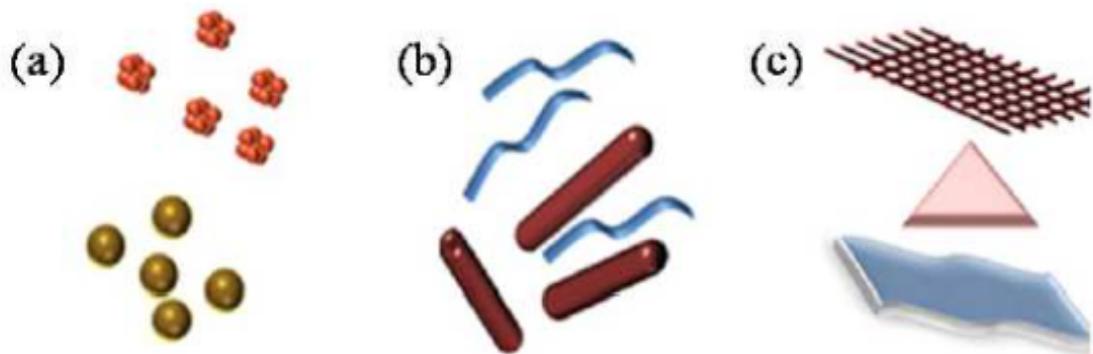


Figura 3. a) nanocariche 0D b) nanocariche 1D c) nanocariche 2D

Nei processi di produzione di nanocariche possono essere utilizzate due strategie:

- **top-down**
- **bottom-up**

Nella strategia top-down il materiale interessato viene scomposto nella forma e nelle dimensioni fino a farlo pervenire al prodotto finale desiderato.

Questa tecnica porta spesso alla perdita di materiale sotto forma di scarto; essa è tipica della produzione tradizionale di nanoparticelle isometriche che avviene per rottura meccanica graduale del materiale di partenza mediante, ad

⁴ Gianluca Malavasi-Sintesi di Nanomateriali: un approccio chimico per lo sviluppo della nanoscienza

esempio, mulino a palle, ed è un'estensione delle tecniche di produzione a livello micrometrico.

Nella strategia bottom-up, che in linea teorica non dovrebbe portare alla produzione di scarti, consiste nel costruire il prodotto finale a partire dai singoli componenti che lo costituiscono.

Questa tecnica è tipica della sintesi per via chimica nella quale il prodotto è costruito atomo per atomo, molecola per molecola.⁵

2.1 Nanocariche 0D – Nanoparticelle

Si definiscono nanoparticelle isodimensionali quelle particelle nelle quali la dimensione del diametro è inferiore alla scala micrometrica: generalmente inferiore a 0.1 μm (100 nm).

⁶La sintesi di queste particelle può essere suddivisa in base alla fase in cui vengono sintetizzate ed in particolare si distingue:

- **Sintesi in fase liquida** (wet chemical synthesis): è la tecnica più efficiente per la produzione di nanoparticelle a bassa temperatura e ha diversi vantaggi in quanto lo scale-up è semplice, il processo, la forma e le dimensioni delle particelle sono facilmente controllabili, si riducono accrescimenti e clusterizzazioni. La sintesi in fase liquida produce nanoparticelle che possono andare dai 2 ai 10 nm e solo in pochi casi arriva ai 100 nm; in generale quindi non vengono utilizzate come aggiunte per incrementare le proprietà meccaniche ma, ad esempio, per pigmentazioni colorate, materiali magnetici, materiali ottici o ritardanti di fiamma.
- **Sintesi in fase gas**: è una delle tecniche più utilizzate se si desidera una mono-dispersione efficiente andando ad evitare l'agglomerazione delle particelle per effetto diffusivo e per la turbolenza che viene innescata; un elemento critico in questo processo sta proprio nel guidare il flusso e la successiva raccolta delle particelle che si sono formate. Come sorgenti di calore si possono utilizzare forni a resistenza, laser, plasma o fasci di elettroni. Il vantaggio essenziale di questa tecnica è la facilità di controllo dei parametri di processo come temperatura, pressione e composizione del gas (si possono ottenere prodotti ad elevata purezza).

⁵ <https://www.conted.ox.ac.uk/courses/professional/nanobasics/nano/accessWeb/construction.html> (the basic of nanotechnology)

⁶ Angelo Chianese: Tecnologie di produzione micro/nano particelle (Università di Roma)

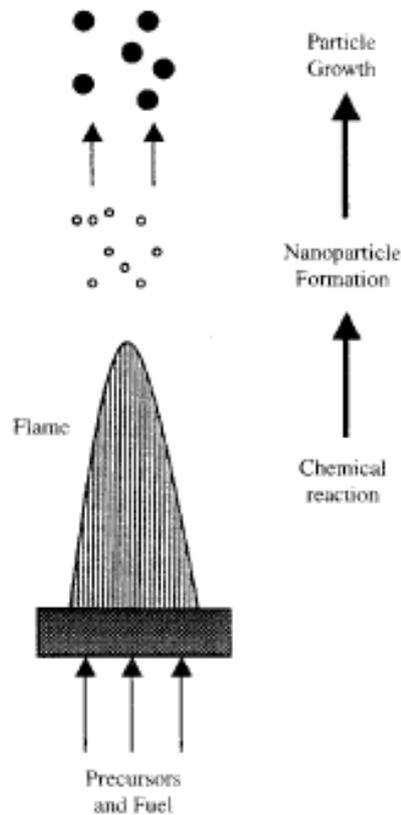


Figura 4. Schema sintesi alla fiamma

- **Sintesi in fase solida:** prevede un criterio di tipo top-down e l'approccio più tradizionale è quello della macinazione meccanica. Questo processo infatti prevede la rottura dei legami atomici e molecolare con l'utilizzo di energia di tipo meccanica. Lo svantaggio principale di questa tecnica di macinazione è che non si riesce ad arrivare a particelle di dimensioni inferiori ai 100 nm. Un'affinazione ulteriore è la mecanochimica con la quale particelle di dimensioni diverse sono soggette a macinazione; in questo caso si inducono reazioni all'interfaccia allo stato solido che portano alla formazione di nanoparticelle di dimensioni inferiori ai 100 nm.

2.2 Nanocariche 1D – Nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio furono scoperti nel 1985 dal chimico americano Richard E. Smalley il quale notò che gli atomi di carbonio, in particolari situazioni, formano una struttura sferica ordinata chiamata fullerene (forma allotropica del carbonio).

Questa forma può arrotolarsi e dare origine ad un nanotubo cilindrico con diametro di pochi nanometri e lunghezza migliaia di volte superiore.

⁷Esistono diverse tipologie di nanotubi secondo il numero di fogli grafittici che si avvolgono per formarli:

- **Nanotubo a parete singola o SWCNT (Single-Walled Carbon NanoTube):** costituito da un singolo foglio grafittico avvolto su sé stesso;
- **Nanotubo a parete doppia (DWCNT) o multipla (Multi-Walled Carbon NanoTube, MWCNT):** formato da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro.

In tutte le tipologie comunque il corpo del nanotubo è racchiuso da atomi di carbonio organizzati a formare metà struttura di fullerene.

La tipica conformazione a maglia conferisce a questa struttura una bassa densità, una notevole flessibilità e un'elevatissima rigidità lungo la direzione longitudinale, grazie ai legami covalenti del carbonio.

8

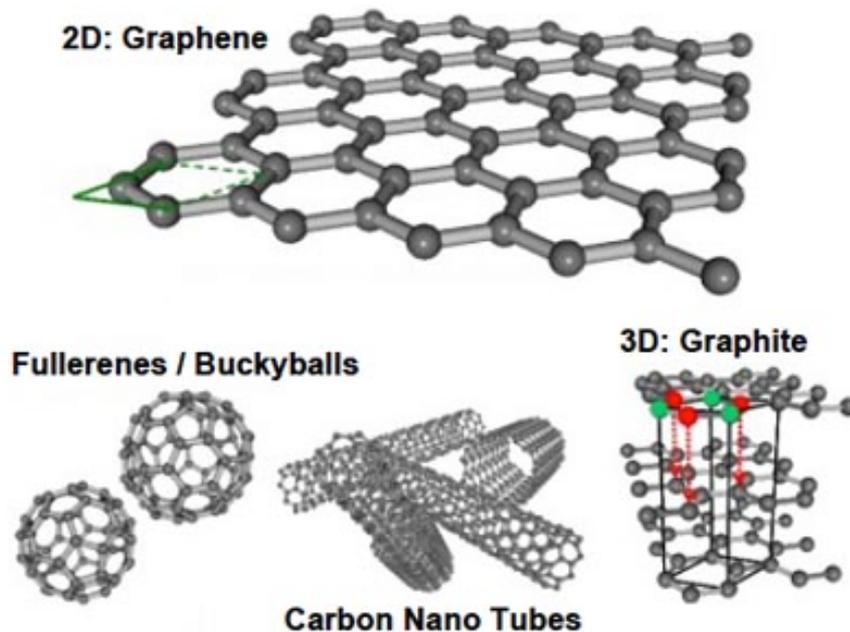


Figura 5. Allotropia del carbonio

La sintesi di queste strutture può avvenire con:

- **Arco elettrico:** è costituito da due elettrodi grafittici dei quali uno è parzialmente riempito di un metallo che funge da catalizzatore per la formazione del nanotubo e sottoposti ad una differenza di potenziale di 20 V in una camera sottovuoto.

⁷ A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, J.P. Salvetat-Understanding carbon Nanotubes

⁸ http://www.chimicamo.org/wp-content/uploads/2012/09/graphene_structures

A seguito della scarica elettrica si raggiungono temperature che possono arrivare a 6000°C con formazione di un deposito sul catodo composto da MWNT's insieme ad altre composizioni. Cambiando le variabili di processo è possibile controllare la formazione delle morfologie desiderate. Questo processo è il più diffuso, presenta buone qualità dei nanotubi ma questi sono ottenuti insieme ad altre nanostrutture; il prodotto necessita quindi di una purificazione

9

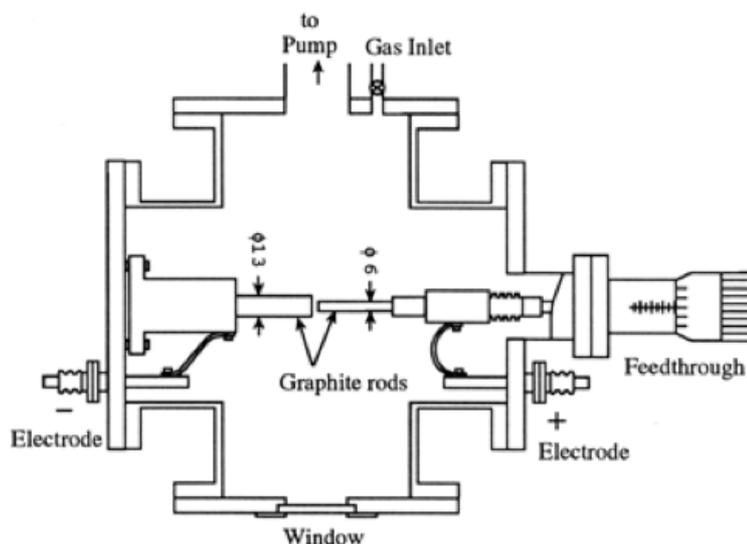


Figura 6. Schema costitutivo arco elettrico

- **Ablazione laser:** è stato il primo ad essere utilizzato per la sintesi dei fullereni. Come fonte di calore per la sublimazione è utilizzato un laser che è in grado di produrre una maggiore quantità di nanotubi e di maggior qualità ma richiede alte potenze

10

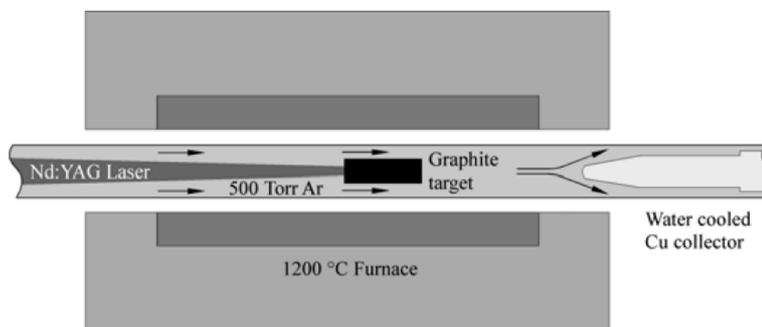


Figura 7. Schema costitutivo ablazione laser

⁹ A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, J.-P. Salvetat (Eds.) Understanding Carbon Nanotubes

¹⁰ A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, J.-P. Salvetat (Eds.) Understanding Carbon Nanotubes

- **CVD** (chemical vapour deposition): è uno dei metodi a media temperatura più utilizzati nel quale non si superano i 1100°C in quanto non è necessario far sublimare la grafite. Permette una produzione continua di nanotubi attraverso una decomposizione di un gas contenente carbonio su di un catalizzatore finemente disperso. Il prodotto finale è tipicamente più grossolano rispetto a quello ottenuto con le altre tecniche.

11

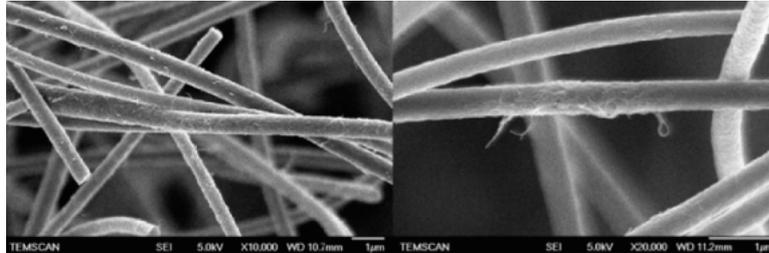


Figura 8. Fotografie al SEM di nanotubi di carbonio

¹²Gli sviluppi nel campo della ricerca dei carbon nanotubes è cominciata nei primi anni '90 anche se la prima sintesi industriale di MWCNT's risale '80.

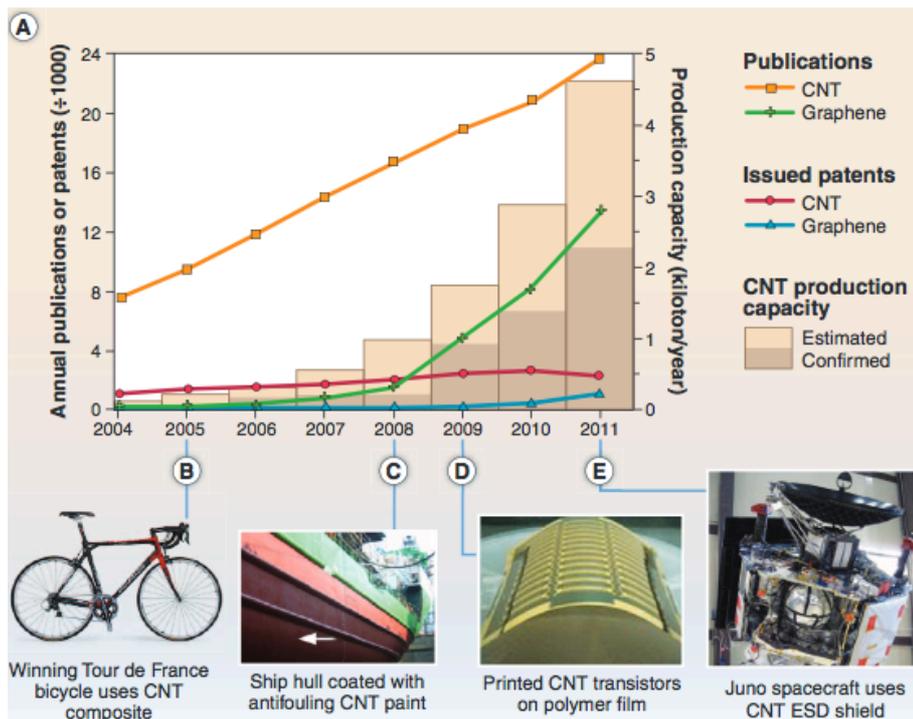


Figura 9. Tendenza nella ricerca e nella commercializzazione dei CNT's: (A) pubblicazioni e brevetti, (B) bicicletta in materiale composito con CNT's BMC Switzerland, (C) rivestimento anti-sporcamento, (D) transistor stampabili, (E) schermatura elettrostatica

¹¹ Enhanced performance of electrospun carbon fibers modified with carbon nanotubes: promising electrodes for enzymatic biofuel cells-A Both Engel, A Cherifi, S Tingry, D Cornu, A Peigney and Ch Lauren

¹² Caron Nanotubes: Present and Future commercial Applications – Michael F.L.De Volder, Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman, A. John Hart

L'attività commerciale di questi prodotti, come si vede in Figura 9 è cresciuta più sostanzialmente negli ultimi dieci anni nel corso dei quali la capacità produttiva in tutto il mondo è aumentata di almeno 10 volte, e il numero delle pubblicazioni e dei brevetti è in continua espansione.

2.3 Nanocariche 2D – Silicati stratificati

¹³I silicati stratificati comunemente utilizzati per la preparazione di nanocompositi appartengono alla categoria dei phyllosilicati e si presentano come dei fogli di qualche nanometro di spessore con le altre due dimensioni dell'ordine del micron; sono composti principalmente da silice e allumina oppure ossido di magnesio.

Questi silicati si presentano con una struttura stratificata: due strati di silice tetraedrica tra cui è interposto uno strato ottaedrico formato da due piani di ossigeno tra i quali è presente una stratificazione di allumina o ossido di magnesio.

I cristalli di questo silicato sono uniti tra di loro attraverso legami deboli di Van Der Waals che danno origine a delle strutture chiamate tattoidi caratterizzate dalla presenza di un interstrato costante (gap).

Per utilizzare queste argille idrofile con la maggior parte dei polimeri ingegneristici che sono di natura idrofoba si effettua un trattamento intermedio che rende i silicati "organofili" e dunque compatibili con quasi tutti i polimeri.

Questo trattamento consente al polimero di poter penetrare all'interno dell'interstrato tra i vari cristalli.

¹⁴

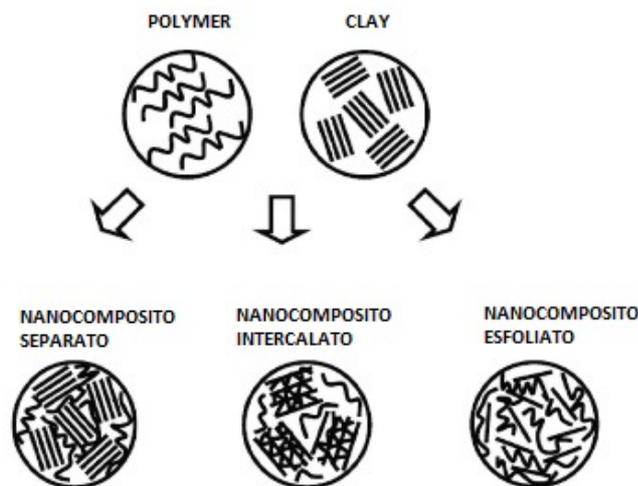


Figura 10. Differenza di interazione polimero-argilla

A seconda dell'interazione tra polimero e nanoargilla si distinguono :

¹³ Chimica e fisica dei materiali avanzati-Prof D. Scarano

¹⁴ I Nanocompositi – Ing. Filippo Fedi

- **Nanocompositi separati:** il polimero è incapace di insinuarsi negli interstrati
- **Nanocompositi intercalati:** il polimero è in grado di intercalarsi all'interno dei gap cristallini
- **Nanocompositi esfoliati:** i cristalli di argilla perdono il loro parallelismo e si disperdono uniformemente all'interno della matrice polimerica.

3. Metodi di sintesi nanocompositi particellari

¹⁵I più importanti metodi di sintesi di nanocompositi particellari sono i seguenti:

- **Ex situ methods**
- **Chemical in situ methods**
- **Physical in situ methods**

Essi portano alla formazione di nanocompositi a matrice polimerica o, anche, particelle nanocomposite multistrato.

3.1 Ex situ method (meccanochimica)

Nel processo ex situ, generalmente, vengono prese nanoparticelle sintetizzate in una fase esterna con uno dei metodi descritti precedentemente e aggiunte o mescolate ad un monomero o resina (soluzione organica) a cui segue poi una polimerizzazione.

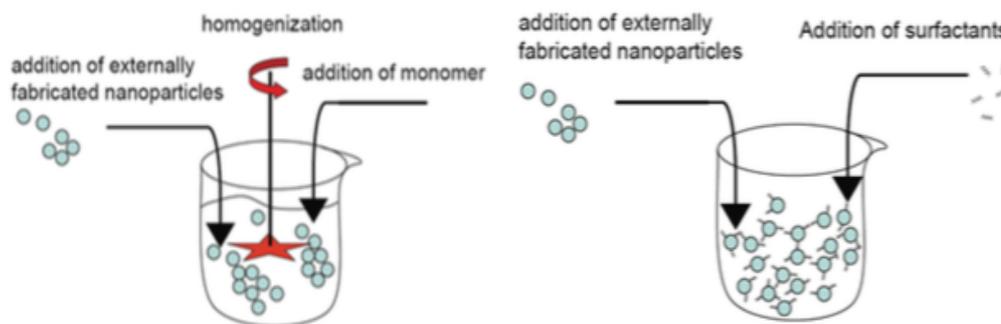


Figura 11. Schema rappresentativo metodo ex situ

Come si vede dalla Figura 11 le nanoparticelle vengono disperse all' interno della soluzione mediante l' uso di forze di taglio esterne (agitatore) o mediante un sonicatore prima della polimerizzazione.

¹⁵ Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications - Thomas Hanemann and Dorothée Vinga Szabó

La sonicazione sfrutta la cavitazione ultrasonica per il miscelamento e la disgregazione degli agglomerati; l'inconveniente principale di questa tecnologia è che nanoparticelle con durezza elevata possono portare all'erosione del sonotrod con il rischio d'inquinamento della soluzione.

Nel caso più semplice le nanoparticelle sono addizionate nella soluzione così come sono state sintetizzate con conseguenti problemi di clusterizzazione; per ovviare questo problema esse possono essere rivestite con un tensioattivo prima della miscelazione per agevolarne la miscibilità e la bagnabilità.

Il successo di questo approccio mecano-chimico è sempre limitato dalla tendenza alla ri-aggregazione delle particelle anche dopo miscelazione o sonicazione.

3.2 Chemical in situ method

Nel processo chemical in situ sono utilizzate reazioni chimiche in un ambiente liquido per sintetizzare nanoparticelle.

Possono essere sia sintetizzate nanoparticelle direttamente all'interno della resina o del monomero che successivamente è portato a polimerizzare, sia sintetizzare in una prima fase le nanoparticelle(ad esempio con metodo sol-gel) seguito da una seconda fase in cui il monomero o la resina viene aggiunta e portata a polimerizzare.

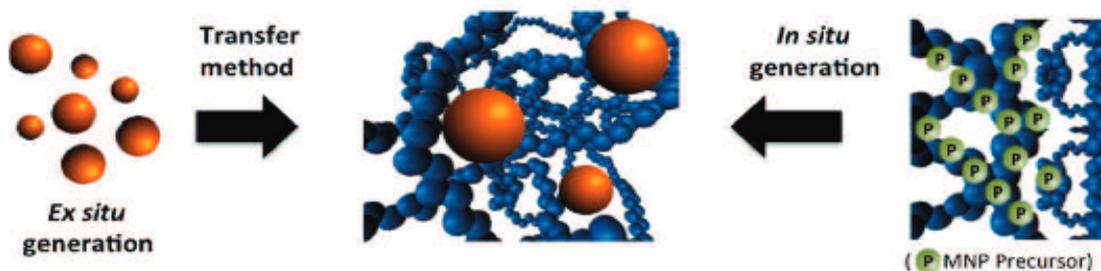


Figura 12. Differenza tra in situ ed ex situ method

Come si vede nella ¹⁶Figura 12 i due metodi, anche partendo da una fase diversa, portano ad un risultato finale equivalente.

3.3 Physical in situ method

Il processo physical in situ è processato principalmente in fase gas ed è in grado di produrre nanoparticelle incapsulate in situ che appaiono come un ibrido nanoparticellare core/shell.

¹⁶ Environmentally-Safe Catalytically Active and Biocide Polymer-Metal Nanocomposites with Enhanced Structural Parameters- A. Alonso¹, J. Macanás², G.L. Davies, Y.K. Gun'ko, M. Muñoz and D.N. Muraviev

Si parte da un precursore e un gas e, attraverso l'applicazione di energia, si trasformano i composti chimici in nanoparticelle inorganiche che vengono, in una fase successiva, rivestite con un composto organico.

L'approccio più comune è quello di utilizzare microonde per la realizzazione di plasma con il quale i precursori sono evaporati all'esterno di un tubo di reazione e trasportati da un gas inerte; in seguito avviene la nucleazione e l'accrescimento di nanoparticelle. Attraverso una sintesi successiva, le nanoparticelle sono quindi rivestite con un materiale organico.

Il risultato finale è completamente diverso dai due metodi precedenti in quanto si realizzano nanoparticelle multistrato rivestite.

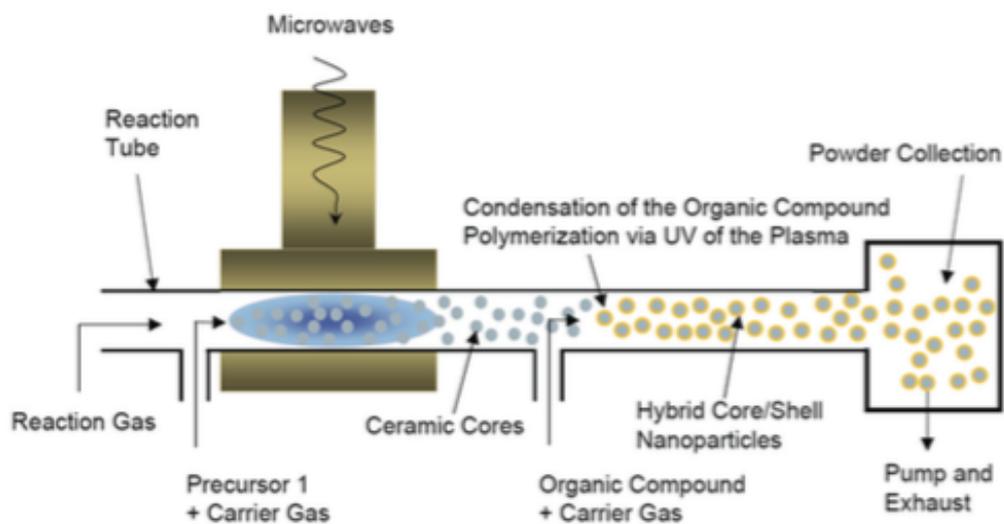


Figura 9. Schema costitutivo sintesi nanoparticelle con metodo physical in situ

CAPITOLO 2

Matrici Nanocompositi

1. Tipologie di matrici

¹⁷I materiali nanocompositi, come si è detto in precedenza, sono caratterizzati quindi da una matrice polimerica con l'aggiunta di una carica che conferisce la proprietà desiderata.

La matrice polimerica in generale è dotata di caratteristiche meccaniche piuttosto modeste se paragonate alle caratteristiche di altri materiali metallici oppure ceramici.

Possiamo suddividere le matrici polimeriche in due categorie principali (escludendo gli elastomeri):

- **Polimeri termoplastici**
- **Polimeri termoindurenti**

I polimeri termoplastici sono caratterizzati dal fatto di essere fusibili e solubili e, quindi, le macromolecole possono ridiventare indipendenti; i polimeri termoindurenti, detti anche resine, invece, sono caratterizzati da una struttura reticolata rigida che li rende infusibili e insolubili.

Questa principale differenza tra le due famiglie determina anche il processo formativo per i nanocompositi; infatti i primi possono essere formati attraverso una miscelazione nel fuso, mentre i secondi attraverso una miscelazione in soluzione.

La matrice in generale conferisce il trasferimento del carico applicato sulle fibre o sulle particelle garantendone la protezione e conferendo un'eccezionale leggerezza del materiale composito. L'interfaccia tra matrice e rinforzo è il luogo di interazione tra le due fasi e deve essere accuratamente progettata per evitare discontinuità o porosità causate da una non corretta infiltrazione della del polimero tra il rinforzo.

1.1 Polimeri termoplastici

¹⁸Si definiscono termoplastici quei polimeri costituiti da lunghe macromolecole lineari o ramificate che, allo stato fuso, sono completamente indipendenti tra loro.

¹⁷Scienza e Tecnologia dei materiali per ingegneria meccanica e mecatronica – Enrico Bernardo, Giovanni Scarinci

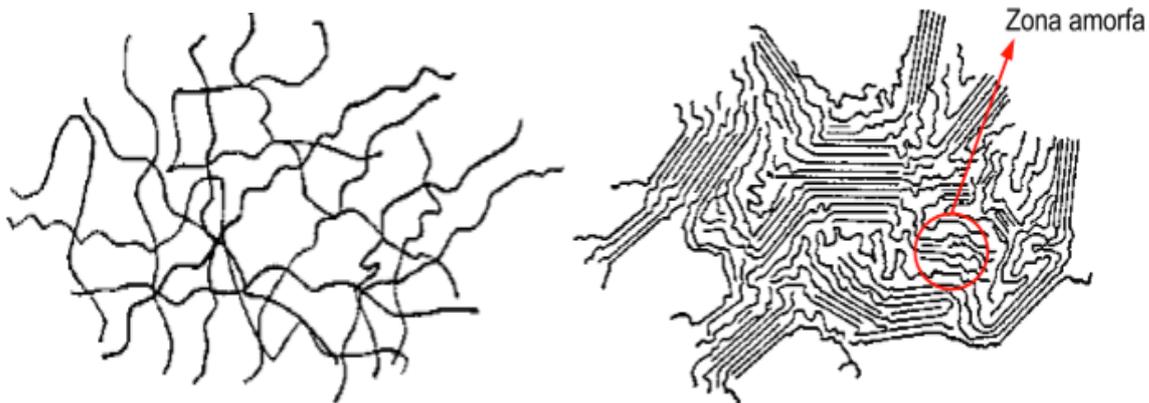
¹⁸ I materiali compositi – F. Grasso, C. Calabretta

Esistono due classi di polimeri termoplastici: quelli totalmente amorfi e quelli semi-cristallini. I primi sono caratterizzati da catene disposte casualmente e da una temperatura di transizione duttile fragile durante la quale passa dallo stato fragile, tipico dei vetri, a quello simile alle gomme.

In questi polimeri non abbiamo un punto di fusione ben definito ma, il materiale, passa dallo stato solido, attraverso quello viscoso, a quello fluido. Il ritiro da stampaggio è contenuto fra lo 0,3% e lo 0,6%.

I polimeri termoplastici semi-cristallini, invece, sono formati attraverso una solidificazione lenta che favorisce la disposizione ordinata delle macromolecole. Essi presentano ritiri molto più alti rispetto a quelli dei materiali amorfi (dall' 1% al 5%).

La viscosità è, inoltre, una caratteristica da tenere in considerazione per la formazione dei compositi ed essa è legata al suo peso molecolare; inoltre, essa, diminuisce all'aumentare della temperatura e della velocità di scorrimento.



19

Figura 10 Polimero amorfo (sinistra) , polimero semi-cristallino (destra)

1.2 Polimeri termoindurenti

²⁰Con il termine termoindurente si identifica delle resine caratterizzate dal fatto di divenire infusibili ed insolubili dopo essere stati portati a solidificazione. Tale caratteristica deriva dalla formazione di legami covalenti che collegano insieme un reticolo tridimensionale rendendo irreversibile il processo.

Si possono classificare le matrici in merito al campo di temperatura alle quali dovranno lavorare.

Utilizziamo resine epossidiche per temperature inferiori ai 250°C; esse sono caratterizzate da proprietà meccaniche migliori degli altri polimeri, ottima adesione alle fibre, buona resistenza chimica, basso ritiro, bassi valori di sollecitazioni residue, notevole stabilità termica.

¹⁹ <http://www.trimaker.com/wp-content/uploads/2014/04/estructura-polimeros.png>

²⁰ I materiali compositi – F. Grasso, C. Calabretta

Per temperature che vanno tra i 150°C ed i 250°C si trovano resine epossidiche come Novalac, epossidiche standard e cicloinfatiche utilizzate soprattutto in applicazioni aeronautiche o aerospaziali.

Seguono poi le resine poliestere caratterizzate da un basso costo, da un breve tempo di polimerizzazione e da buone caratteristiche meccaniche.

Per temperature superiori ai 250°C si utilizzano le resine fenoliche che assicurano le stesse proprietà delle resine epossidiche anche alle alte temperature; esse però, hanno bisogno di un'elevata pressione durante la polimerizzazione.

21

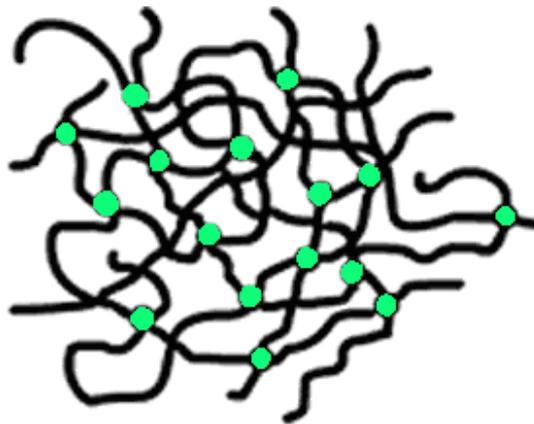


Figura 15. Polimero termoindurente con legami covalenti

2. Comportamento meccanico dei polimeri

Un materiale polimerico sottoposto ad uno sforzo di trazione, dopo una deformazione istantanea iniziale, continua ad allungarsi nel tempo (Figura 15). Questo fenomeno è detto creep o scorrimento viscoso ed è causato dallo svolgersi delle macromolecole che si riassettano nella direzione di sollecitazione generando una forza di reazione crescente nel tempo.

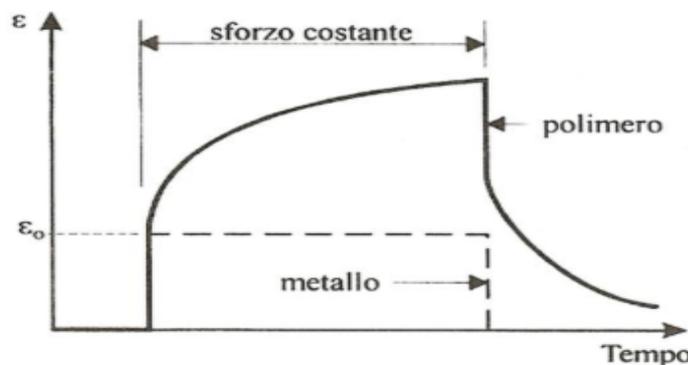


Figura 16. Comportamento di un materiale polimerico a seguito di uno sforzo di trazione costante

²¹ <http://dctf.uniroma1.it/galenotech/gelpolim.htm>

Se il carico è tolto il polimero recupera lentamente l'assetto iniziale nel tempo. Il materiale polimerico è anche elastico perché recupera totalmente la deformazione; in generale, quindi, si può dire che questi solidi hanno un comportamento visco-elastico.

A causa di questo comportamento, le prove di trazione effettuate su provini polimerici dipendono fortemente dalla velocità di deformazione. Infatti, ad alte velocità di deformazione il materiale si comporta in modo fragile mentre, a basse velocità esso annulla il tratto elastico (prevale il comportamento viscoso).

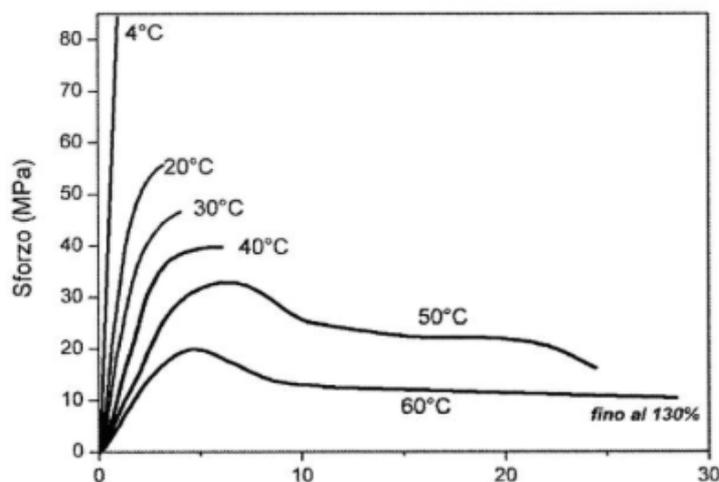


Figura 17. Comportamento a deformazione in funzione della temperatura

La temperatura è molto sentita nei materiali polimerici poiché altera il movimento delle macromolecole della matrice influenzando, quindi, la viscosità. In generale al diminuire della temperatura le macromolecole hanno sempre più difficoltà a muoversi con conseguente comportamento fragile (Figura 18).

Materiale	Modulo iniziale (kg/mm ²)	Carico di rottura (kg/cm ²)	Allungamento (%)	Resilienza (kg/cm ²)	Durezza Rockwell R
Polietilene: a bassa densità	16,5	140	da 90 a 800	12	10
ad alta densità	84	280	da 15 a 100	8	40
Polivinilcloruro rigido	280÷350	400÷550	da 2 a 30	5	110
Polipropilene	140	350	da 10 a 700	8÷12	90
Polistirolo	315	490	1÷2	12÷14	75
Polimetilmetacrilato	300	560	5÷7	20	220
Poliammidi: nylon 6,6	290	820	60	5÷15	118
Politetrafluoroetilene	45	175	da 100 a 350	8÷9	70
Policarbonato	240	630	110	10	118
Resina ABS	200÷240	280÷490	da 20 a 80	da 1 a 7	95
Resine acetaliche	365	700	50	1,5	120
Resina fenolica (non caricata)	700	520	0	0,2	125
Resina fenolica caricata con cellulosa	750÷850	550÷600	0,5	0,2	140
Resina poliestere stirolo caricata con fibre di vetro	350÷1100	550÷1800	0,5÷1,5	6÷10	100÷300
Resina epossidica (non caricata)	200	140	2÷6	0,6	90
Resina siliconica	850	245	0	0,3	89
Resina uretanica	—	350	—	—	—

22

Figura 11. Caratteristiche meccaniche dei principali polimeri

²² Scarnici D., Festa R.-Le materie plastiche

3. Interazione matrice-nanocariche

²³La preparazione dei nanocompositi polimerici risulta critica a causa della natura idrofoba del polimero rispetto a quella idrofila di molte tipologie di nanofiller. Inoltre forma, dimensione, morfologia superficiale e distribuzione del nanofiller nella matrice polimerica determinano le proprietà base del nanocomposito.

Il requisito fondamentale risiede nel cosiddetto “ principio della massima eterogeneità” o “nanoeterogeneità”; ciò significa che le particelle di nanofiller devono essere singolarmente disperse nella matrice polimerica in modo tale che la natura eterogenea del materiale possa essere evidenziata solo attraverso un’accurata analisi a livello nanometrico. In linea teorica ogni singola particella di nanofiller dovrebbe contribuire ugualmente alle caratteristiche finali desiderate; la problematica principale è quella di preparare la carica e renderla chimicamente affine alla matrice favorendone l’adesione e la dispersione.

3.1 Dispersione e aggregazione di nanoparticelle nella matrice polimerica

In una matrice polimerica lo stato di dispersione delle particelle sferiche nanometriche di rinforzo può variare da altamente dispersa a totalmente aggregate. Il raggruppamento di particelle di filler all’interno della matrice è generalmente favorito da forze di attrazioni deboli di Van der Waals che sono sempre presenti tra le particelle che si trovano a piccole distanze, forze capillari e di natura elettrostatica.

Se si verifica l’aggregazione, la struttura interna degli aggregati può variare da cluster compatti fino a frazioni tenue. Tutto ciò dipende dal sistema e dalla preparazione del materiale con conseguente risposta meccanica diversificata.

In alcuni casi la connessione degli aggregati può comportare un aumento del modulo elastico mentre, in altri, la disgregazione comporta un aumento dei meccanismi dissipativi.

La struttura finale del rinforzo può quindi dominare su tutti gli altri contributi per quanto riguarda la risposta meccanica, ottica, elettrica o di trasmissione di calore.

Versare direttamente la polvere di nanoparticelle all’interno di un polimero fuso non è il modo più efficiente per avere una buona dispersione a causa della natura idrofoba della maggior parte dei polimeri utilizzati; un’ulteriore svantaggio sta nell’elevata viscosità del polimero che impedisce l’omogeneità del prodotto finale.

Al fine di incorporare al meglio il filler sono state sviluppate molte tecniche come quelle descritte nel Capitolo 1: mecanochimica (omogeneizzazione ex situ o con utilizzo di tensioattivi), in situ o sonicazione.

²³ Le Nanotecnologie-Università di Perugia-Jose M. Kenny

La distribuzione delle nanocariche descrive l'omogeneità in tutto il campione, la dispersione delle nanocariche, invece, descrive il livello di agglomerazione.

In figura 19 si può vedere una schematizzazione degli stati di dispersione e distribuzione del filler:

- a) Buona distribuzione ma scarsa dispersione
- b) Scarsa distribuzione e dispersione
- c) Scarsa distribuzione ma buona dispersione
- d) Buona distribuzione e dispersione

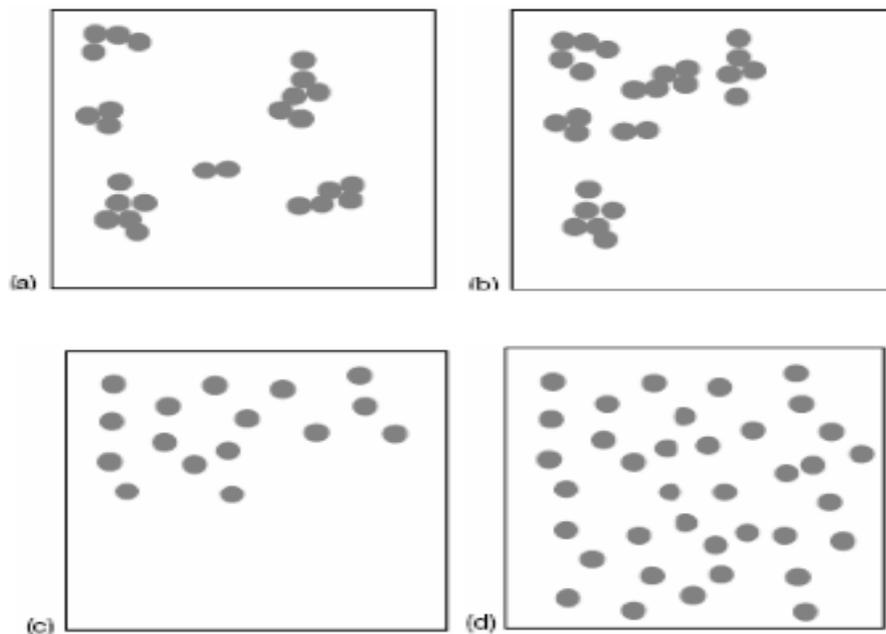


Figura 19. Illustrazione schematica stati di dispersione e distribuzione nanocariche

La qualità della dispersione delle nanocariche nella matrice polimerica determina l'efficacia nel miglioramento delle proprietà meccaniche, elettriche, termiche etc.

3.2 Dispersione di carbon nanotubes nella matrice polimerica

²⁴ I carbon nanotubes sono noti per la loro tendenza alla formazione di agglomerati all'interno della matrice e, per evitare questo problema, sono adottate tecniche di dispersione come la miscelazione meccanica (meccanochimica) e la sonicazione durante la fabbricazione del nanocomposito.; d'altro canto però la miscelazione meccanica come pure la sonicazione può portare all'alterazione del nanotubo con conseguente decadimento delle proprietà meccaniche.

²⁴ Polimer/Carbon nanotubes nanocomposites-Veena Choudhary and Anju Gupta

Un ulteriore metodo utilizzato è la funzionalizzazione della superficie attraverso tensioattivi o polimeri che aiutano a stabilizzare la dispersione, impedendo la ri-aggregazione degli stessi dopo essere stati miscelati, e crea la tendenza all'accoppiamento del filler con la matrice polimerica.

L'accoppiamento efficace dei nanotubi di carbonio con la matrice polimerica è importante dal punto di vista funzionale per un trasferimento efficiente delle sollecitazioni esterne.

Sebbene questa tecnica sia utile per un'efficace dispersione dei carbon nanotubes e per il trasferimento dello stress tensionale essa provoca anche un deterioramento delle proprietà intrinseche del filler.

Di seguito i metodi più utilizzati:

“Solution processing” consiste nella miscelazione del nanotubo di carbonio con un solvente che facilita la de-aggregazione e la dispersione, l'aggiunta del polimero a temperatura ambiente o elevata ed, infine, la colata del nanocomposito.

Come descritto in precedenza, inoltre, è possibile utilizzare miscelazione o sonicazione per incrementare la dispersione a patto che non vengano alterate le proprietà del filler.

L'evaporazione lenta del solvente può condurre alla riaggregazione della nanocarica; per accelerare l'evaporazione e non incorrere in questo problema è possibile mantenere il nanocomposito sopra ad un substrato caldo.

“Melt Blending” è il processo più comune per applicazioni industriali poiché ha un basso costo ed è facile da sviluppare su larga scala.

Generalmente consiste nella fusione di pellet polimerici con applicazione di grandi forze di taglio per la miscelazione del filler nella matrice.

La grande forza di taglio applicata può portare alla disgregazione del carbon nanotubes ed, inoltre, l'utilizzo delle alte temperature, per diminuire la viscosità del polimero, rischia di alterare le proprietà dello stesso.

“In situ polymerization” è una tecnica utilizzata anche per la formazione di nanocompositi particellari ed il principale vantaggio sta nella possibilità di innestare le macromolecole del polimero direttamente sul carbon nanotubes; inoltre è possibile avere una elevata carica di nanotubi e una buona miscibilità con quasi tutte le matrici polimeriche.

La limitazione più gravosa dei carbon nanotubes risiede nel fatto che, l'orientazione casuale degli stessi all'interno della matrice polimerica degrada le caratteristiche meccaniche, termiche ed elettriche del nanocomposito finale.

L'allineamento può essere ottenuto con varie tecniche prima dopo o durante la fabbricazione del nanocomposito con, ad esempio, trazione meccanica e applicazione di campi elettrici e/o magnetici; ciò è importante per avere caratteristiche migliori lungo la direzione di allineamento causando, però, l'anisotropia del composito finale.

CAPITOLO 3

Proprietà dei Nanocompositi

1. Generalità

²⁵Per molti anni riempitivi micrometrici sono stati utilizzati come rinforzo in materiali polimerici dalle scarse proprietà meccaniche. L'incremento delle proprietà meccaniche della matrice con questo tipo di filler si può dire, in prima approssimazione, che è correlato alla quantità di materiale aggiunto.

L'utilizzo di nanoriempitivi, al contrario, con particelle o agglomerati inferiori ai 100 nm a causa degli effetti di scala non segue, in tutti i casi, questo approccio semplice.

Per categorizzare, quindi, gli effetti sulla matrice devono essere considerati i seguenti aspetti:

- Forma, agglomerazione e distribuzione delle particelle
- Superficie specifica e la relativa chimica superficiale delle particelle
- Interfaccia e interazione matrice-nanocarica
- Metodo di combinazione e le relative forze di taglio

Di conseguenza l'influenza delle nanoparticelle sulle proprietà del polimero non è univoca anche se è possibile evidenziare alcune tendenze comuni considerando le forze attrattive o repulsive tra particella e matrice a seconda che quest'ultima sia amorfa o cristallina. In Tabella 1 e in Tabella 2 si possono vedere le principali tendenze dei nanofiller sulle proprietà della matrice polimerica amorfa o semicristallina.

Tabella 1. Impatto delle nanoparticelle in nanocompositi a matrice amorfa

PROPRIETA'	INTERAZIONE POLIMERO-FILLER	IMPATTO DEL FILLER
MODULO ELASTICO	ATTRATTIVE / REPULSIVE	AUMENTA CON L' AUMENTO IN VOLUME
	ATTRATTIVE / REPULSIVE	AUMENTA CON LA DIMINUIZIONE IN DIMENSIONE

²⁵ Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications - Thomas Hanemann and Dorothée Vinga Szabó

DENSITA' / VOLUME	ATTRATTIVE	AUMENTO DI VOLUME CON LA DIMINUZIONE IN DIMENSIONE
TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA	ATTRATTIVE	AUMENTA CON LA DIMINUZIONE IN DIMENSIONE
	REPULSIVE	A LIVELLO FINO 0.5%, DECADE DA 1-10%

Tabella 2. Impatto delle nanoparticelle in nanocompositi a matrice semicristallina

PROPRIETA'	INTERAZIONE POLIMERO-FILLER	IMPATTO DEL FILLER
MODULO ELASTICO	ATTRATTIVE / REPULSIVE	AUMENTA CON L' AUMENTO IN VOLUME
	ATTRATTIVE / REPULSIVE	AUMENTA CON LA DIMINUZIONE IN DIMENSIONE
DENSITA' / VOLUME	ATTRATTIVE	AUMENTO DI VOLUME CON LA DIMINUZIONE IN DIMENSIONE
TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA	ATTRATTIVE	DECADE CON L'AGGIUNTA DI PARTICELLE
CRISTALLINITA'	ATTRATTIVE / REPULSIVE	NESSUN EFFETTO IMPORTANTE

In generale si osserva che la modifica delle proprietà è influenzata da molti fattori quale il processo di formatura; si è visto come alcuni processi esaltino alcune proprietà a discapito di altre. E' quindi molto importante ottimizzare le varie condizioni per ottenere il nanocomposito con le caratteristiche desiderate. Un esempio è l'alterazione della superficie del carbon nanotubes che esalta generalmente le proprietà meccaniche ma deteriora le proprietà elettriche. Riassumendo le caratteristiche si può vedere che:

- Filler ceramici abbassano il coefficiente di dilatazione termica
- La temperatura di transizione vetrosa cresce con interazioni attrattive

- La temperatura di transizione vetrosa decresce con interazioni repulsive

2. Proprietà termiche

2.1 Matrice polimerica – fillers quasi-zero-dimensionali

In un nanocomposito polimerico la grande superficie delle particelle massimizza l'interfaccia polimero-particella; inoltre nel caso di filler connessi il numero dei punti di contatto aumenta al diminuire delle dimensioni delle particelle. L'interfaccia gioca quindi, nelle proprietà termiche, un ruolo decisivo per la trasmissione efficace del calore.

L'utilizzo di queste cariche comporta benefici in aumento della temperatura di transizione vetrosa, fusione, decomposizione e conduttività termica.

²⁶La conduttività termica dei polimeri è un'importante proprietà termica sia per le applicazioni sia per la produzione degli stessi.

Tipicamente i polimeri hanno una conduttività termica intrinsecamente inferiore rispetto a quella dei materiali metallici e ceramici, e quindi sono buoni isolanti termici. Un ulteriore incremento della qualità dell'isolamento può essere ottenuto mediante il processo di schiumatura del materiale.

Material	Thermal Conductivity at 25°C (W/m K)
Low density polyethylene (LDPE)	0.30
High density polyethylene (HDPE)	0.44
Polypropylene (PP)	0.11
Polystyrene (PS)	0.14
Polymethylmethacrylate (PMMA)	0.21
Nylon-6 (PA6)	0.25
Nylon-6.6 (PA66)	0.26
Poly(ethylene terephthalate) (PET)	0.15
Poly(butylene terephthalate) (PBT)	0.29
Polycarbonate (PC)	0.20
Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) copolymer (ABS)	0.33
Polyetheretherketone (PEEK)	0.25
Polyphenylene sulfide (PPS)	0.30
Polysulfone (PSU)	0.22
Polyphenylsulfone (PPSU)	0.35
Polyvinyl chloride (PVC)	0.19
Polyvinylidene difluoride (PVDF)	0.19
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	0.27
Poly(ethylene vinyl acetate) (EVA)	0.34
Polyimide, Thermoplastic (PI)	0.11
Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)	0.25
Epoxy resin	0.19

Figura 12 Conduttività termica di alcuni polimeri

²⁶ Thermal conductivity of nanoparticles filled polymers – Hassan EbadiDehaghani and Monireh Nazempour

Al contrario, in applicazioni in cui è richiesta un'alta conducibilità, come nel packaging e incapsulamenti elettronici, e una bassa dilatazione termica accoppiata a leggerezza, filler organici e inorganici sono diventati componenti essenziale nella matrice polimerica.

In Figura 19 sono elencati alcuni materiali polimerici e la loro corrispondente conduttività termica.

Per quanto riguarda i nanocompositi caricati con nanoparticelle l'incremento della conduttività termica rispetto al polimero puro è proporzionale alla quantità di aggiunta solo se finemente dispersa.

Un esempio efficace è HDPE riempito con il 7% in volume di grafite espansa di dimensioni nanometriche; la conduttività termica passa da 0.44 W/mK, per il polimero senza aggiunte, a 1.59 W/mK con filler nanometrico passando da 0.78 W/mK con filler micrometrico.

Un ulteriore esempio è PP con filler di ZnO e CaCO₃; si è visto che, rispetto ai parametri originali, un'aggiunta del 15% in peso causa rispettivamente un aumento dell'82% e del 64% della conduttività termica.

2.2 Matrice polimerica – fillers monodimensionali

²⁷ Fillers monodimensionali, invece, permettono di creare una rete collegata all'interno della matrice polimerica che, a livello teorico, può incrementare la conduttività termica fino a 3,5 volte rispetto quella del materiale base.

I carbon nanotube mostrano una conduttività termica longitudinale di 2800-6000 W/mK per un singolo nanotubo a temperatura ambiente (più alta della conduttività del diamante). Sulla base di queste proprietà molti autori hanno pensato al CNT's come elemento idoneo ad ottenere una svolta nella conduttività termica dei materiali.

Tuttavia i risultati sperimentati sono ben inferiori ai valori stimati con i modelli basati sulla conduttività termica del singolo elemento; inoltre l'aumento della conduttività non è proporzionale alla quantità della carica inserita (molti dati evidenziano infatti che per una piccola quantità di elementi aggiunti l'aumento delle proprietà termiche è maggiore rispetto ad una carica maggiore).

Le principali criticità legate all'utilizzo di carbon nanotubes come riempitivi termicamente conduttivi in compositi polimerici sono due:

- CNT's tendono ad aggregarsi quando vengono aggiunti alla matrice polimerica causate dalle intrinseche forze di Van Der Waals causando una non omogenea dispersione
- Resistenza termica interfacciale causata dalla mancata corrispondenza dei fononi con conseguente riduzione drastica delle proprietà di trasporto

²⁷ Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites – Zhidong Han, Alberto Fina

termico tra CNT's e polimero; inoltre il trasporto termico è ostacolato dagli spazi tra tubi adiacenti

Il corretto sfruttamento delle proprietà termiche deve quindi tenere presente diversi parametri tra cui la resistenza interfacciale, la distribuzione dei filler, la dispersione e l'allineamento.

Un'altra fonte di resistenza interfacciale decisiva è dovuta alla non perfetta adesione del nanotubo alla matrice polimerica che dipende principalmente dalla bagnabilità superficiale.

Un esempio efficace è l'aggiunta di SWNT in una matrice di PMMA con conduttività termica di 0.21 W/mK; l'incremento della conduttività termica del materiale composito può arrivare al 55% con il 7% di carica.

Un incremento ulteriore delle proprietà termiche può essere ottenuto tramite l'allineamento dei nanotubi lungo una direzione preferenziale grazie ad una tecnica di pre-formatura.

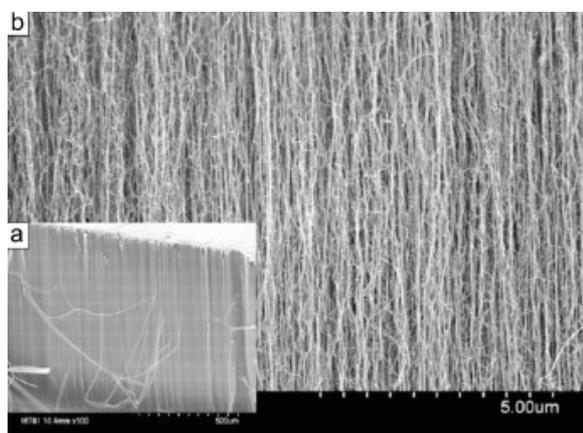


Figura 21. Immagine al SEM di CNT's allineati con due diversi ingrandimenti (a,b)

Il nanocomposito così costituito diventa anisotropico e, nella direzione di allineamento, il coefficiente di conduttività termica può arrivare anche a 250 W/mK con una piccola frazione di carica.

In Figura 21 è possibile vedere la differenza di incremento di conducibilità termica tra nanotubi di carbonio allineati e dispersi.

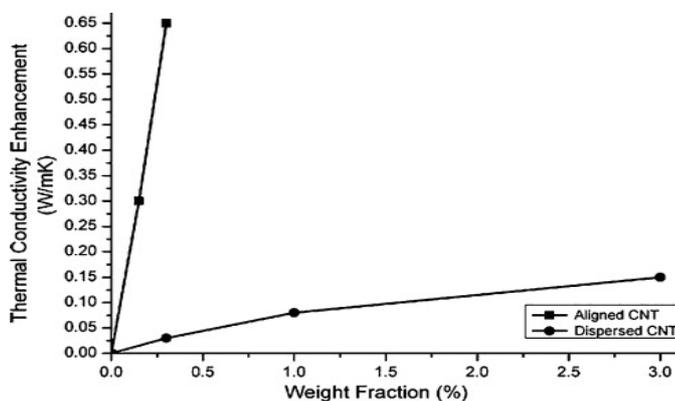


Figura 13. Incremento della conduttività termica in funzione della frazione aggiunta

3. Proprietà elettriche

Le proprietà elettriche di un polimero possono essere incrementate con l'aggiunta di nanoparticelle o nanotubi.

Per quel che riguarda le nanoparticelle, l'incremento della conduttività elettrica della matrice è proporzionale alle dimensioni della carica; riducendo le dimensioni delle particelle si riduce la distanza tra le stesse ottenendo una connessione più efficace.

²⁸ Tuttavia i risultati migliori vengono ottenuti attraverso cariche monodimensionali; infatti la conducibilità elettrica del singolo nanotubo è paragonabile a quella di un metallo ($10^7 - 10^8$ S/m). Questa importante proprietà può incrementare la conduttività elettrica anche di un materiale, quale il polimero, intrinsecamente isolante.

La conducibilità elettrica dipende da molti fattori tra cui il tipo di nanotubo, la purezza, la quantità di carica, la funzionalizzazione della superficie e il rapporto d'aspetto. Essa, inoltre aumenta all'aumentare della quantità di carica fino ad una soglia limite, chiamata soglia di percolazione elettrica, in cui si osserva un incremento notevole della conducibilità.

In questo limite l'aumento notevole della conduttività elettrica è causato dai nanotubi che formano una rete tridimensionale all'interno della matrice quindi, l'elettrone è libero di spostarsi evitando la resistenza indotta dal polimero isolante.

La formazione delle reti di percolazione dipende dal rapporto d'aspetto e dalla conduttività elettrica del nanotubo stesso; essendo che, sia l'uno che l'altro parametro sono molto elevati per questo tipo di nanocomposito, la percolazione elettrica viene raggiunta ad una soglia molto bassa.

In generale però, la concentrazione minima per raggiungere questo stato in un nanocomposito varia tra 0.0021-15% in peso in dipendenza anche dal tipo di matrice, dal processo di sintesi, dallo stato di dispersione e dal grado di allineamento.

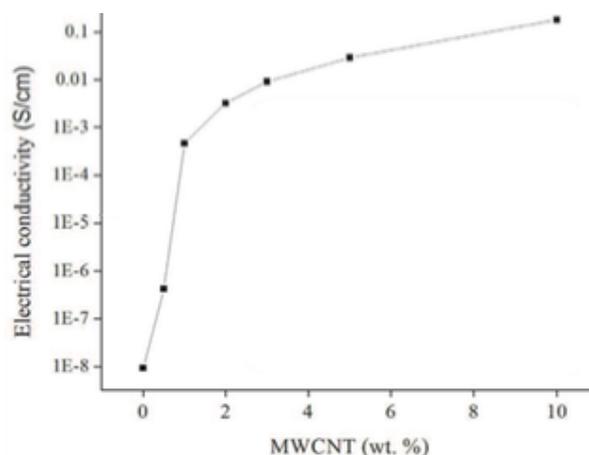


Figura 23. Conduttività elettrica al variare della % di MWCNT

²⁸ Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites –Veena Choudhary and Anju Gupta

In Figura 23 si può vedere la conduttività elettrica in funzione della percentuale di filler; si nota come, una volta raggiunta la soglia di percolamento, la conduttività arriva asintoticamente ad un massimo.

Con lo sviluppo incessante di materiali elettronici nel mondo moderno, grande attenzione si è rivolta a questa tipologia di nanocomposito per la schermatura elettromagnetica; grazie alle caratteristiche eccezionali raggiunte con un basso contenuto di filler e grazie anche alla alta possibilità di modellazione e al peso ridotto, essi sono i diretti concorrenti di materiali metallici utilizzati per lo stesso scopo.

4. Proprietà meccaniche

4.1 Matrici polimerica – fillers quasi-zero-dimensionali

²⁹ Microcompositi polimerici tradizionali hanno generalmente bisogno di un'aggiunta cospicua di filler (circa 20% in volume) per ottenere caratteristiche meccaniche di rigidità adeguate alle applicazioni. Tuttavia, questi guadagni sono di solito compensati con la perdita in duttilità e tenacità e, inoltre, le aggiunte possono influenzare negativamente il processo di realizzazione causando gravi usure negli impianti.

Al contrario, le nanoparticelle, hanno la capacità di incrementare proprietà meccaniche antitetiche di rigidità e tenacità con aggiunte molto inferiori.

Ad esempio è stato rilevato che se si aggiunge solo il 5% in peso di nanoparticelle di silice in una matrice poliammidica l'incremento delle proprietà meccaniche è notevole:

- +13% in sollecitazioni a trazione
- +138% in tensione a rottura
- +17% in modulo di Young
- +78% in resistenza all'urto

La presenza delle nanoparticelle con grandi superfici altererebbe, quindi, lo stato di sollecitazione locale della matrice circostante. Quindi, la dinamica che avviene nella catena polimerica dove sono presenti le nanoparticelle è diversa da quella che si riscontra in un polimero puro a causa dell'interazione specifica all'interfaccia matrice-particella.

Il costante processo di rafforzamento da parte delle nanoparticelle può essere riassunto in tre fasi:

- a) **Stress concentration.** Le particelle rigide agiscono come concentratori di tensione dovuto al fatto che le proprietà elastiche sono nettamente diverse da quelle della matrice

²⁹ Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites – S.C. Tjong

- b) **Debonding.** La concentrazione dello stress dà luogo ad una concentrazione di stress triassiale attorno alle particelle che causa il distacco di interfaccia polimero-particella
- c) **Shear yielding.** I vuoti derivanti dal distacco dell'interfaccia comportano un'alterazione dello stato di tensione della matrice circostante. Questo meccanismo riduce la sensibilità al "crazing" ovvero ad una deformazione globale limitata promuovendo lo "shear yielding" (deformazione per scorrimento a taglio) che comporta ampie deformazioni plastiche locali.

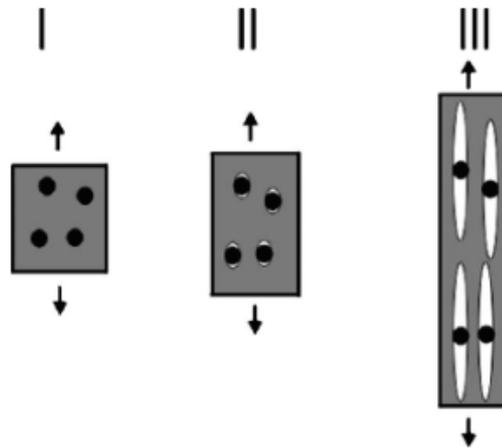


Figura 24. Meccanismo di rafforzamento/indurimento

Affinché questo meccanismo risulti efficace le particelle devono avere dimensioni molto limitate per non essere promotrici di cricche nella matrice; inoltre, il rapporto d'aspetto, deve essere vicino all'unità per evitare alte concentrazioni di stress ed incentivare una dispersione efficace.

In Figura 24 si può vedere il miglioramento delle caratteristiche meccaniche di una matrice poliammidica in funzione della percentuale di carica (nano-SiO₂).

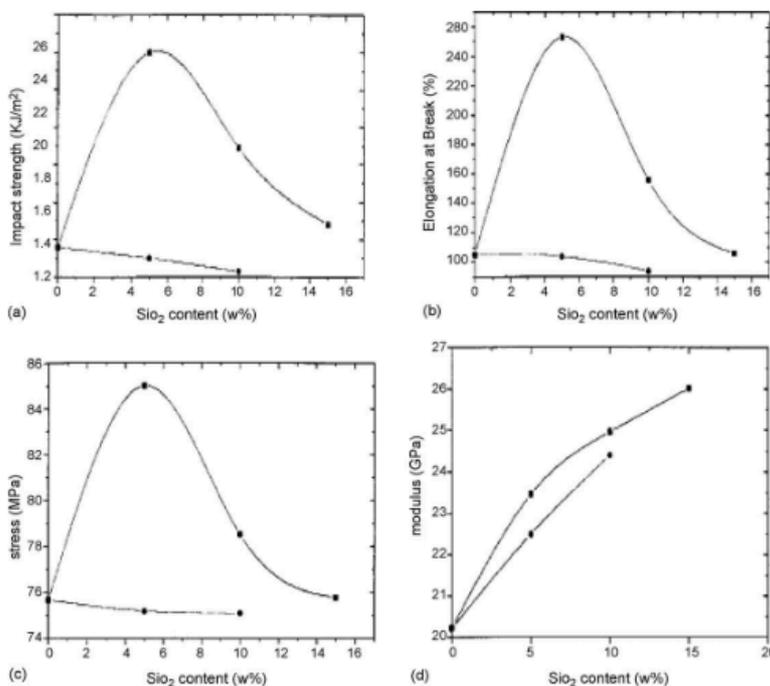


Figura 25. Proprietà meccaniche PA6/nano-SiO₂

4.2 Matrice polimerica – fillers monodimensionali

³⁰Le eccellenti proprietà meccaniche del nanotubo di carbonio suggeriscono che l'aggiunta di una piccola quantità di filler all'interno della matrice polimerica può portare all'ottenimento di un materiale composito con elevato modulo elastico e resistenza. Infatti lungo la sezione trasversale un nanotubo di carbonio può avere un modulo elastico di 1TPa e una tensione di snervamento di 100 GPa .

Si riscontra ad esempio che l'aggiunta dell' 1% in peso di MWCNT in una matrice polistirenica comporta un' aumento del 40% del modulo elastico e del 25% della resistenza a trazione.

Un altro esempio significativo è l'aggiunta del 2% in peso di SWCNT in una resina epossidica con conseguente aumento di 3,5 volte in termini di resistenza all'indentazione.

Sebbene l'aggiunta di questi fillers implica un incremento notevole delle prestazioni meccaniche della matrice, questi risultati sono ben lontani dai valori attesi in quanto non si riesce a sfruttare appieno le potenzialità dei carbon nanotubes.

Il fattore limitante in questo campo sussiste nella non corretta adesione della matrice con la carica; infatti, il trasferimento del carico dalla matrice al rinforzo, gioca un ruolo chiave nelle proprietà meccaniche del nanocomposito finale.

Il trasferimento del carico dalla matrice al carbon nanotubes dipende dalla tensione di taglio interfacciale tra i due; esistono tre meccanismi principali che operano tra una matrice e il riempitivo:

- a) **Micro-mechanical interlocking.** Questa è la quantità di carico trasferito dovuta all'incastro meccanico che è molto basso in questo tipo di nanocompositi a causa della superficie liscia del carbon nanotube. All'aumentare dei difetti superficiali della carica, l'incastro meccanico migliora e con esso l'adesione alla matrice
- b) **Legame chimico tra riempitivo e matrice.** Un legame chimico ionico o covalente migliora significativamente l'interazione interfacciale tra matrice e riempitivo che consente un trasferimento di stress più efficace
- c) **Legami deboli di Van Der Waals tra riempitivo e matrice.** L'interazione di Van Der Waals nasce dalla vicinanza molecolare e, in assenza di legame chimico, è l'unica modalità di interazione tra matrice e carbon nanotube.

Si è dimostrato ad esempio che l'aggiunta dello 0,6% in volume di MWCNT ad una matrice di polipropilene con legame covalente tra i due comporta un aumento del modulo elastico di tre volte, e di 4 volte la resistenza a trazione e la tenacità.

³⁰ Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites –Veena Choudhary and Anju Gupta

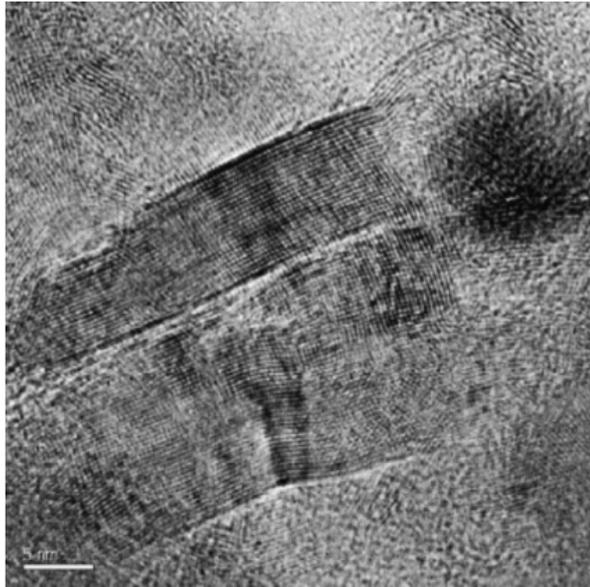


Figura 26. Micrografia al TEM, zona di interfaccia tra matrice e CNTs

In Figura 26 è possibile vedere la zona di interfaccia tra matrice e CNT e come il cambiamento di diametro di quest'ultimo promuova l'incastro meccanico. Queste osservazioni suggeriscono come l'efficienza di miglioramento delle proprietà meccaniche del nanocomposito dipenda dal tipo di CNT, dalle tecniche di lavorazione e dalla compatibilità chimica tra CNT e matrice ospite. Sebbene la funzionalizzazione chimica della superficie possa migliorare la compatibilità tra polimero e filler con incremento delle proprietà meccaniche, essa porta al deterioramento di altre caratteristiche del nanocomposito finale come la conducibilità elettrica e termica.

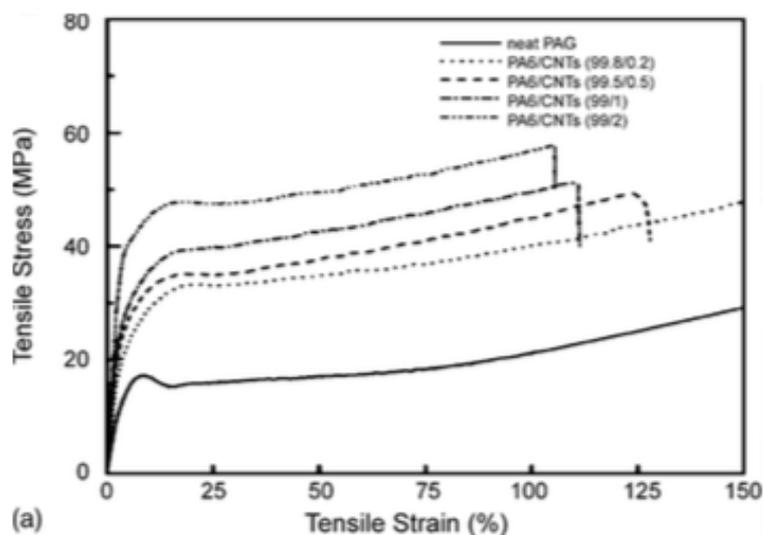


Figura 27. Curva sforzo-deformazione al variare della percentuale di carica

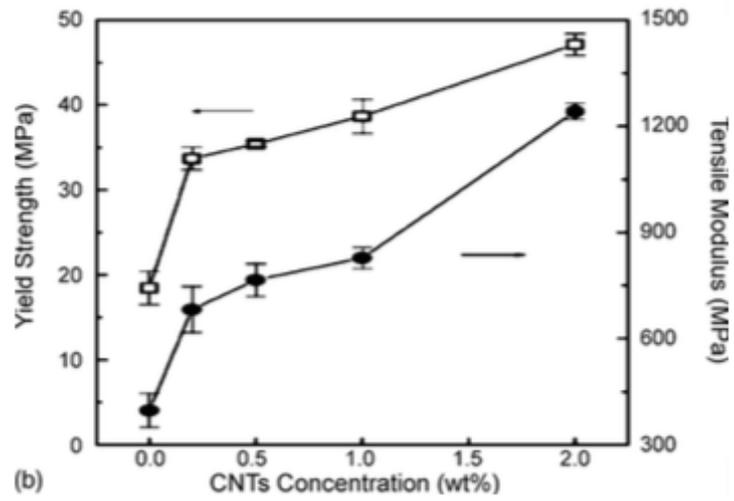


Figura 14. Tensione di snervamento e modulo elastico al variare della concentrazione di riempitivo

In Figura 27 e 28 è possibile vedere l'incremento delle proprietà meccaniche della matrice polimerica in funzione della concentrazione di CNT's .

CAPITOLO 4

Applicazioni dei Nanocompositi

I miglioramenti delle proprietà meccaniche dei nanocompositi hanno provocato grande interesse in numerose applicazioni automotive e industriali.

Nei primi anni 90 i ricercatori *Toyota* hanno sviluppato un nanocomposito con nylon-6 e argilla per la copertura della cinghia di distribuzione; l'incremento del modulo elastico è stato raddoppiato mentre la tensione di snervamento è aumentata del 50% con solo il 4.2% in peso di carica.

È stato inoltre osservato un miglioramento nella temperatura di deformazione di 80°C rispetto al polimero originale.

Le innovazioni tecnologiche degli ultimi anni hanno inoltre permesso di abbassare notevolmente i costi di produzione e ciò ha convinto la *General Motors* a lanciare sul mercato una pedana laterale costituita da un nanocomposito del polipropilene.

A tutt'oggi il campo di applicazione dei nanocompositi è molto vasto e dipende da notevoli fattori dando vita al "Material Design" con il quale si cerca di progettare il nanocomposito finale al fine di provvedere alle caratteristiche richieste.

1. Nanocompositi per barriere di gas

Un certo numero di nanocompositi polimerici sono utilizzati commercialmente come barriere per evitare la fuoriuscita del gas (Figura 29).

Questi materiali possono fungere da ottime barriere per molti gas come CO₂, O₂, N₂ e sostanze chimiche come HNO₃, H₂ SO₄, HCL.

L'incorporazione di strati di silicato argilloso all'interno del polimero riduce inoltre il tasso di diffusione di piccole molecole come acqua e ossigeno; per questo motivo vengono ampiamente utilizzati nelle industrie di produzione di bottiglie di plastica per migliorare la barriera con l'esterno, le proprietà meccaniche e la vita del prodotto.

Uno degli articoli sportivi recentemente commercializzati è la pallina da tennis della *Wilson "Double Core"* con una tecnologia chiamata "*Air D-fense*"; questa tecnologia prevede l'aggiunta di argilla espansa nanometrica che si dispone parallelamente ostacolando il moto di fuoriuscita del gas del 200% (Figura 28).

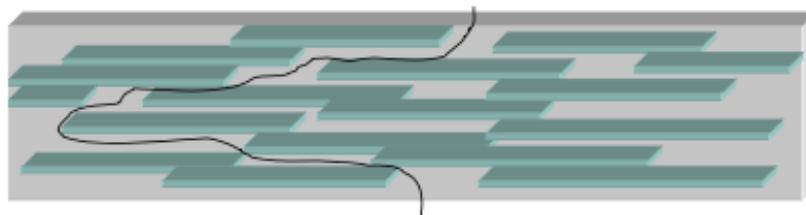


Figura 15. Barriera alla permeazione del gas imposta dal nanofiller

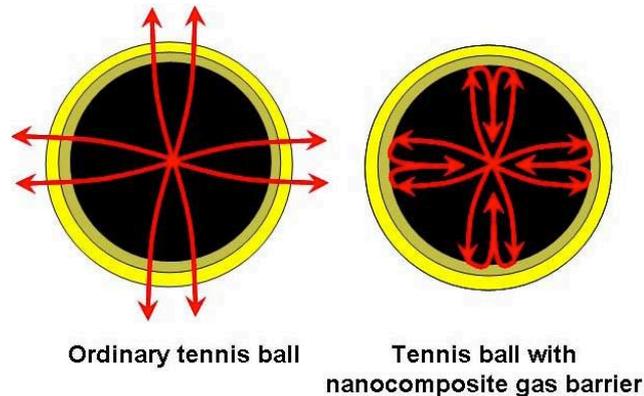


Figura 30. Palla da tennis ordinaria (sinistra), Nuova palla da tennis Wilson con barriera anti-gas(destra)

Un'altra applicazione nel campo sportivo è la suola di una scarpa da basket con un cuscinetto di materiale nanocomposito prodotto da *Triton Inc.* e sviluppato successivamente da Converse. Il cuscinetto, riempito con elio, consente al giocatore una maggiore stabilità ed, essendo in materiale nanocomposito, la fuoriuscita del gas è inibita.

L'industria degli pneumatici è un altro campo di applicazione di questi nanocompositi; essi sono ampiamente utilizzati nella fodera interna per migliorare molte proprietà come resistenza meccanica, resistenza al rotolamento, resistenza alla fiamma e ritenzione dell'aria.

2. Nanocompositi nell'industria elettronica

Nel campo dell'industria elettronica, le nanotecnologie stanno giocando un ruolo importante nello sviluppo di questi prodotti dove lo scopo principale è la miniaturizzazione degli elementi.

Le applicazioni delle nanotecnologie in questo campo ha potenzialità molto vaste come in celle fotovoltaiche, super condensatori, sensori, diodi emettitori di luce (LED) e transistor.

Come si è visto nel capitolo precedente, la conducibilità elettrica dei nanotubi di carbonio in un polimero isolante arriva a valori elevati, una volta raggiunta la soglia di percolazione elettrica, con un'aggiunta molto bassa di filler. Essa infatti è raggiunta, in matrici epossidiche, con un contenuto di 0.0025% in peso di MWCNT.

³²Questa tecnologia applicata ai diodi emettitori di luce (LED) permette di ottenere dispositivi in grado di consumare 100 volte meno energia rispetto ai led attuali solo grazie all'aggiunta dei nanotubi di carbonio. I nanotubi di carbonio sarebbero anche da preferire per la notevole stabilità chimica, conduttività termica e resistenza meccanica.

³¹ <http://nano--tech.blogspot.it/p/leisure.html>

³² www.tecnologiaericerca.com

³³I nanocompositi, inoltre, sono studiati per applicazioni in celle fotovoltaiche; in esse infatti, il passo più critico che ne determina l'efficienza finale è la separazione di carica interfacciale. In altre parole maggiori sono le interfacce, maggiore è la possibilità da parte degli eccitoni di raggiungere l'interfaccia, maggiore è l'efficienza di conversione.

Per questo motivo si sono studiati materiali ibridi nanocompositi con diversi tipi di nanostrutture: particelle, bacchette, tubi ecc. come si può vedere schematizzato in Figura 31.

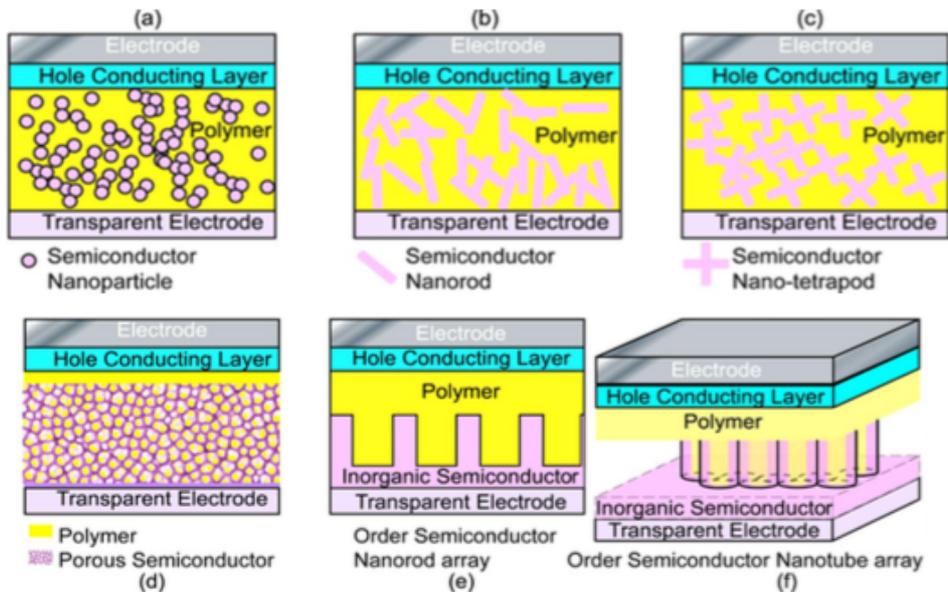


Figura 31. Diverse nano-architetture in materiali per celle solari.

Le nanoparticelle forniscono una grande interfaccia nella separazione della carica ma, strutture ordinate come i nanotubi contribuiscono all'accelerazione nel trasporto della carica.

Inoltre deve essere garantito un buon contatto tra i sistemi organici e inorganici e, per questo motivo, non è da considerarsi univoco l'uso di sistemi ibridi costituito da solo due elementi.

I MWCNT's sono inoltre utilizzati per l'immagazzinamento di energia come in batterie agli ioni di litio per computer portatili e telefoni cellulari, segnando un grande successo commerciale.

In queste batterie una piccola quantità di carbon nanotubes sono miscelati con materiali attivi e un legante polimerico; questo schema offre una connettività e un'integrità meccanica maggiore. L'impedimento maggiore in questo campo sta nel costo dei carbon nanotubes che si riscontra nel prodotto finale.

³³ Hybrid Organic/Inorganic Nanocomposites for photovoltaic Cells - Ruchuan Liu

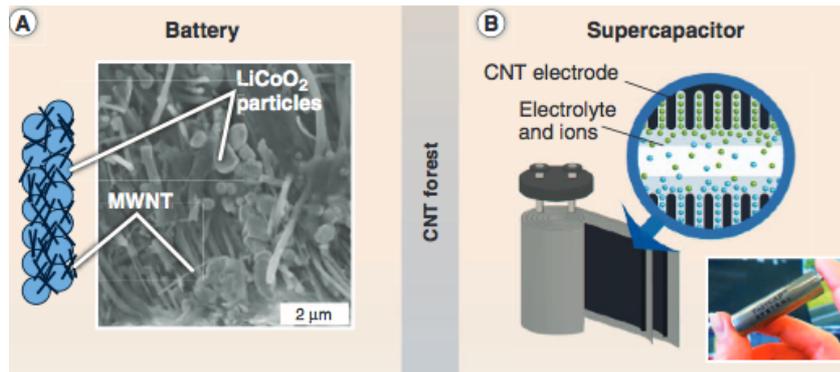


Figura 16. Applicazione dei CNT's in energy storage

3. Nanocompositi in applicazioni portanti

I materiali compositi per definizione sono componenti costituiti da una matrice, che ha il compito di racchiudere il rinforzo e assicurare una buona dispersione, e da un rinforzo, che, al contrario, conferisce le proprietà meccaniche.

Se all'interno della matrice inseriamo nanoparticelle o nanotubi sono incrementate le caratteristiche meccaniche finali.

3.1 Matrice polimerica – fillers quasi-zero-dimensionali

In un materiale composito l'interfaccia matrice-rinforzo è un parametro importante nel definire le proprietà meccaniche finali del materiale; le nanoparticelle sono quindi utilizzate per incrementare l'interfaccia di ripartizione dello sforzo applicato.

La nota casa produttrice di racchette da tennis *Wilson Sporting Goods* nel 2004 ha introdotto la nanotecnologia per aumentarne la resistenza meccanica ed incentivare lo smorzamento (“*n-Code Technology*”); la produzione ha apportato una modifica che prevede l'apporto di nanoparticelle di diossido di silicio per colmare gli spazi vuoti tra matrice e rinforzo fibroso.

In seguito, nel 2007, *Wilson* ha introdotto il “*K-Factor Designation*” con il quale le nanoparticelle non venivano più usate solo per colmare gli spazi tra le fibre di carbonio, ma anche collegate alle fibre stesse per incrementare la stabilità e il confort e per ridurre le vibrazioni del prodotto finale.

Le nanoparticelle quasi-zero-dimensionali, in questo campo, sono preferite ai nanotubi di carbonio, anche se con prestazioni inferiori, per contenere il costo finale.

Al fine di evitare eventuali punti di debolezza interfacciale nella matrice, la nota casa produttrice di biciclette *Wilier Triestina* ha sviluppato “*ZnO Treatment*” che prevede l'aggiunta di una bassa densità di ossido di zinco all'interno della matrice epossidica del composito fibro-rinforzato; questo trattamento si traduce

³⁴ Caron Nanotubes: Present and Future commercial Applications – Michael F.L.De Volder, Sameh H. Tawfik, Ray H. Baughman, A. John Hart

in un composito più resistente con una risposta agli urti più efficiente che permette di ridurre il peso del telaio grazie all'integrità strutturale superiore.

35



Figura 17. Bicicletta Wilier Triestina "Twin Blade" con ZnO Treatment

³⁶Le particelle di ossido di zinco possono essere inoltre utilizzate per migliorare l'ancoraggio delle fibre di carbonio all'interno della matrice polimerica; questo processo prevede la crescita di nanofili sulla superficie delle fibre grazie a precursori nanoparticellari senza l'aggiunta di additivi che contribuiscono alla ripartizione del carico all'interfaccia. Inoltre, i nanofili di ZnO possono essere utilizzati anche per aggiungere funzionalità al materiale a causa delle proprietà piezoelettriche e semiconduttrici degli stessi; ciò li rende adatti ad applicazioni come sensori per gas, celle solari, diodi emettitori di luce, sensori dinamici e di recupero energetico.

Il tempo di crescita di questi nanofili può essere diminuito di oltre 35 volte attraverso l'uso di un campo elettrico conferendo potenzialità commerciali su larga scala interessanti.

Grazie a questa tecnologia la resistenza interfacciale aumenta del 113% senza alterare la resistenza stessa della fibra a causa della modifica superficiale.

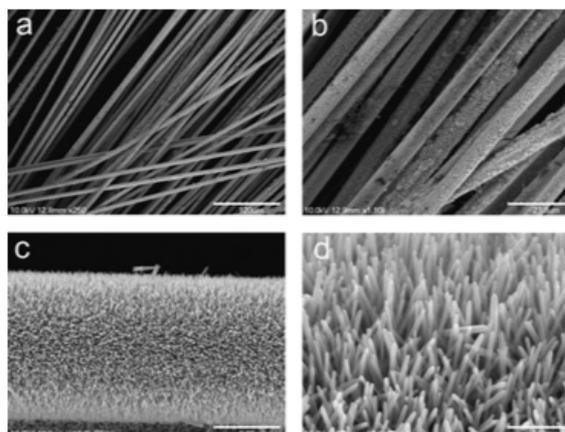


Figura 18. Crescita di nanofili di ZnO su fibre di carbonio a diversi ingrandimenti

³⁵ www.wilier.com

³⁶ Increased Interface Strength in Carbon Fiber Composites Through a ZnO Nanowire Interphase-Yirong Lin, Gregory Ehlert and Henry A. Sodano

3.2 Matrice polimerica – fillers monodimensionali

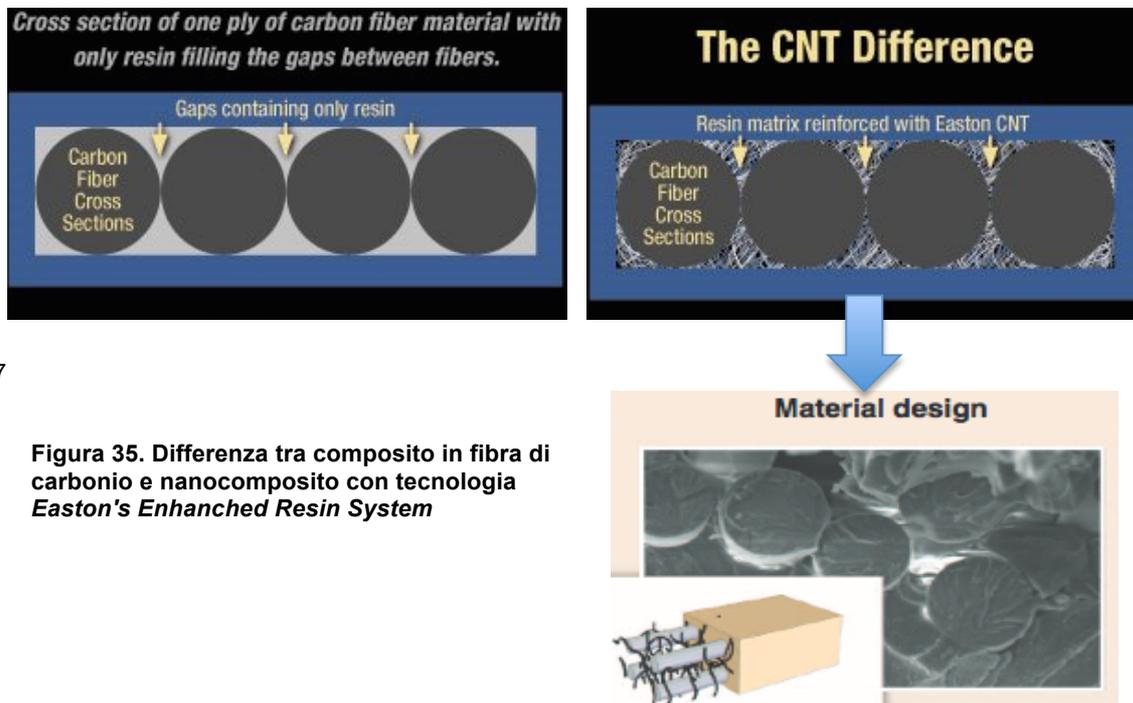
Per applicazioni portanti polveri di carbon nanotubes mescolate con polimeri o resine possono aumentare la rigidità, la forza e la durezza del nanocomposito finale.

Un ulteriore vantaggio è l'aumento dello smorzamento del carico e ciò viene sfruttato per migliorare le caratteristiche di articoli sportivi come racchette da tennis, mazze da baseball e telai per biciclette.

Il primo costruttore al mondo di biciclette in materiale nanocomposito è la "Swiss BMC" dove il telaio è realizzato con una matrice di resina e nanotubi affiancato da un rinforzo in fibra di carbonio (Figura 33).

La resistenza relativa specifica del nanotubo di carbonio è quasi 20 volte maggiore rispetto alla fibra di carbonio.

Il materiale è stato sviluppato dalla divisione bici di *Easton Sport* che ha contribuito alla vittoria nel Tour De France.



37

Figura 35. Differenza tra composito in fibra di carbonio e nanocomposito con tecnologia *Easton's Enhanced Resin System*

³⁷ <http://cozybeehive.blogspot.it/2008/03/carbon-nano-tube-bicycle-technology.html>

Conclusioni

Questa rassegna generale sulle proprietà dei nanocompositi suggerisce quante e quali siano le potenzialità di questi materiali nell'alterazione delle proprietà del prodotto finale.

La qualità e le caratteristiche del nanocomposito dipendono da molti fattori: tipo di filler, purezza, densità di difetti, rapporto d'aspetto, percentuale di carica, dispersione, allineamento e adesione interfacciale con la matrice polimerica.

La sfida più dura in questo campo è riuscire a sfruttare al massimo il potenziale del filler ottimizzando i relativi processi tecnologici e di produzione, attenti all'adesione e alla dispersione efficace del nanorinforzo.

In questo senso si sviluppa il "*material design*" con il quale si cerca di progettare il materiale nanocomposito specifico per l'applicazione finale: in particolare si cerca di equilibrare vantaggi e svantaggi che le nanoparticelle comportano.

La nanotecnologia permette delle innovazioni tecnologiche in tanti settori d'applicazione anche al di fuori del solo rinforzo in materiali compositi; si pensa quindi che sia una svolta produttiva interessante e non soltanto una "moda".

Di contro, bisogna considerare quello che queste polveri possono arrecare all'uomo. Essendo di piccole dimensioni infatti, potrebbero provocare danni all'organismo umano poiché in grado di superare le barriere biologiche.

I rischi sembrano comunque controllabili poiché la maggior parte delle nanoparticelle si aggrega in cluster di maggiori dimensioni di cui il corpo si può liberare con facilità.

Per concludere, grazie all'alto rapporto superficie/volume, queste particelle possono modificare la risposta del materiale in termini di trasmissione termica, elettrica, ottica e resistenza meccanica in maniera molto interessante che sarà materia di studio per i prossimi anni da parte dei ricercatori.

Bibliografia

A Both Engel, A Cherifi, S Tingry, D Cornu, A Peigney and Ch. Lauren - Enhanced performance of electrospun carbon fibers modified with carbon nanotubes: promising electrodes for enzymatic biofuel cells

A. Alonso¹, J. Macanás², G.L. Davies, Y.K. Gun'ko, M. Muñoz and D.N. Muraviev - Environmentally-Safe Catalytically Active and Biocide Polymer-Metal Nanocomposites with Enhanced Structural Parameters

A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, J.P. Salvetat - Understanding carbon Nanotubes

Angelo Chianese - Tecnologie di produzione micro/nano particelle (Università di Roma)

Enrico Bernardo, Giovanni Scarinci - Scienza e Tecnologia dei materiali per ingegneria meccanica e mecatronica

F. Grasso, C. Calabretta - I materiali compositi

Gianluca Malavasi - Sintesi di Nanomateriali: un approccio chimico per lo sviluppo della nanoscienza

Hassan EbadiDehaghani and Monireh Nazempour - Thermal conductivity of nanoparticles filled polymers

Ing. Filippo Fedi - I Nanocompositi

Jose M. Kenny - Le Nanotecnologie-Università di Perugia

Michael F.L.De Volder, Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman, A. John Hart - Carbon Nanotubes: Present and Future commercial Applications

Prof D. Scarano - Chimica e fisica dei materiali avanzati

Ruchuan Liu - Hybrid Organic/Inorganic Nanocomposites for photovoltaic Cells

S.C. Tjong - Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites

Scarnici D. , Festa R. - Le materie plastiche

Thomas Hanemann and Dorothée Vinga Szabó - Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications

Veena Choudhary and Anju Gupta - Polimer/Carbon nanotubes nanocomposites

Yirong Lin, Gregory Ehlert and Henry A. Sodano - Increased Interface Strength in Carbon Fiber Composites Through a ZnO Nanowire Interphase

Zhidong Han, Alberto Fina - Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites

Sitografia

www.chimicamo.org/wp-content/uploads/2012/09/graphene_structures

www.conted.ox.ac.uk/courses/professional/nanobasics/nano/accessWeb/construction.html (the basic of nanotechnology)

www.cozybeehive.blogspot.it/2008/03/carbon-nano-tube-bicycle-technology.html

www.dctf.uniroma1.it/galenotech/gelpolim.htm

www.nano--tech.blogspot.it/p/leisure.html

www.nanosonic.com/29/nanocomposites.html

www.quattrofilii.wordpress.com/tag/coppa-di-licurgo/solpicus.wordpress.com/2013/08/29/nanotecnologia-nella-coppa-di-licurgo/tecnologiaericerca.com

www.trimaker.com/wp-content/uploads/2014/04/estructura-polimeros.png

www.wilier.com

Ringraziamenti

Volevo ringraziare innanzi tutto il professore E. Bernardo per la disponibilità e la cordialità offerta durante tutta la stesura di questo elaborato.

In secondo luogo volevo ringraziare la mia famiglia, mamma e papà, che mi hanno sostenuto durante tutto il percorso sia economicamente che moralmente, la mia sorellina che ha sempre creduto in me, più di quanto non lo facessi io stesso.

Infine ringrazio tutti i miei amici ed in particolare Nicola il quale, indirettamente, mi ha insegnato che con impegno e dedizione nessuna strada è troppo in salita.