



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

Tesi di Laurea in
Ingegneria dei Materiali

**VALUTAZIONE DELLE PROPRIETÀ TERMICHE,
ELETTRICHE E MECCANICHE DI COMPOSITI A
MATRICE POLIPROPILENICA**

Relatore: Prof. Ing. Michele Modesti

Correlatore: Ing. Carlo Boaretti

Laureando: MARCO PAVIN

Mat: 1154571

ANNO ACCADEMICO 2017 - 2018

Riassunto

Con questa tesi si intende indagare l'effetto di diverse tipologie di cariche sulle proprietà meccaniche, termiche, elettriche e morfologiche di compositi a matrice polipropilenica. Lo studio è incentrato principalmente sull'analizzare la variazione di conducibilità termica che si registra nei vari PP *compound* realizzati rispetto al valore di conducibilità del PP vergine. Si sono perseguite contemporaneamente due strade: la prima mirata a rendere ancora più isolante dal punto di vista termico un materiale di per sé già isolante come il polipropilene, la seconda focalizzata sul renderlo conduttivo.

In una prima fase della tesi sono state selezionate una decina di cariche, appartenenti a diverse famiglie, ed è stato effettuato uno *screening* in modo da evidenziare quelle più promettenti. In secondo luogo, selezionate le cariche più performanti, si sono realizzati compositi con diverse percentuali di queste cariche ed è stata effettuata una caratterizzazione a tutto tondo in modo da evidenziare un certo andamento delle proprietà non solo in funzione della tipologia di carica, ma anche della percentuale con la quale essa è stata immessa.

Il processo con il quale sono state realizzate le diverse formulazioni è l'estrusione. I granuli ottenuti sono stati quindi essiccati e in seguito stampati ad iniezione in modo da ottenere dei provini e delle placchette che permettessero di effettuare una caratterizzazione meccanica e termica normalizzata. In alcuni casi si è reso necessario l'utilizzo anche del plastografo Brabender e della pressa per lo stampaggio a compressione.

I risultati ottenuti sono stati piuttosto soddisfacenti e hanno permesso di concludere che le microsfere cave di vetro che migliorano l'isolamento termico sono quelle meccanicamente più resistenti e aventi diametro minore; per quanto riguarda la conduzione termica, la grafite si è dimostrata nettamente la carica più performante. A partire da una conducibilità termica del PP vergine pari a 0.2455 W/mK , si sono ottenuti *compound* isolanti con una conducibilità di 0.215 W/mK per microsfere presenti al 45 % in volume, corrispondente ad

una riduzione del 12.4 %. *Compound* caricati con grafite al 45 % in peso, invece, hanno permesso di ottenere valori di conducibilità termica bulk di 1.812 W/mK e assiale di 7.485 W/mK , denotando un notevole incremento rispetto al comportamento termico della resina. La conducibilità termica dei vari compositi è stata confrontata, inoltre, con quella teorica prevista da alcuni modelli. La riduzione di λ ottenuta con l'immissione di microsfele si è rivelata inferiore rispetto alle previsioni, mentre al contrario la grafite ha permesso di ottenere incrementi notevolmente superiori rispetto a quelli previsti teoricamente. Le previsioni più precise si sono ottenute confrontando i valori teorici e i dati sperimentali dei compositi caricati con allumina tri-idrata. Non si sono verificate significative variazioni di resistività elettrica con l'immissione di cariche, ad eccezione di quelle a base di carbonio. Il Carbon black ha permesso di ottenere i migliori valori di conducibilità elettrica, mentre non si è raggiunta la soglia di percolazione con i nanotubi e con frazioni ponderali di grafite inferiori al 30 %. Dal punto di vista meccanico i compositi contenenti grafite hanno riportato la migliore rigidezza meccanica in termini di modulo elastico a flessione, ma anche la maggiore fragilità. Tutte le cariche hanno in generale comportato ad un aumento più o meno marcato della rigidezza ed a una sostanziale diminuzione della resistenza all'impatto.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1. IL PP COMPOUND	1
1.1 I polimeri	1
1.2 Il PP compound	8
1.2.1 <i>Polipropilene</i>	9
1.2.2 <i>Additivi comunemente utilizzati</i>	12
1.2.3 <i>Polimeri termicamente conduttivi</i>	17
CAPITOLO 2. MECCANISMI E MODELLI DI TRASMISSIONE DEL CALORE.....	21
2.1 Meccanismi di trasmissione del calore nei materiali.....	21
2.1.1 <i>Conduzione</i>	22
2.1.2 <i>Convezione</i>	24
2.1.3 <i>Irraggiamento</i>	25
2.2 Principali modelli di trasmissione del calore nei materiali compositi.....	26
2.2.1 <i>I primi modelli</i>	30
2.2.2 <i>Modelli più recenti</i>	46

CAPITOLO 3. DESCRIZIONE DELLE MATERIE PRIME UTILIZZATE E METODOLOGIE DI DISPERSIONE DELLE CARICHE	53
3.1 Descrizione delle materie prime utilizzate	53
3.1.1 <i>Polipropilene</i>	53
3.1.2 <i>Microsfere cave</i>	54
3.1.3 <i>Allumina tri-idrata</i>	60
3.1.4 <i>Idrossido di magnesio</i>	62
3.1.5 <i>Nitruro di boro</i>	65
3.1.6 <i>Carbon black</i>	66
3.1.7 <i>Nanotubi di carbonio</i>	68
3.1.8 <i>Grafite</i>	72
3.1.9 <i>Antiossidanti</i>	73
3.2 Metodologie di dispersione delle cariche	74
CAPITOLO 4. MACCHINE.....	79
4.1 Estrusore	79
4.2 Plastografo Brabender	88
4.3 Stampaggio ad iniezione.....	90
4.4 Stampaggio a compressione	96
CAPITOLO 5. TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE	99
5.1 Caratterizzazione meccanica	99
5.1.1 <i>Prova a flessione</i>	102
5.1.2 <i>Prova di resistenza all'impatto</i>	104
5.2 Caratterizzazione termica	107
5.2.1 <i>Prova di conducibilità termica</i>	108
5.2.2 <i>Analisi termogravimetrica (TGA)</i>	118
5.2.3 <i>Calorimetria differenziale a scansione (DSC)</i>	119

5.2.4	<i>Oxidation Induction Time (OIT)</i>	120
5.2.5	<i>Analisi dinamico meccanica (DMA)</i>	121
5.2	Caratterizzazione elettrica	123
5.3.1	<i>Elettrometro</i>	126
5.1.1	<i>Multimetro</i>	126
5.4	Caratterizzazione morfologica.....	127
5.4.1	<i>Microscopia elettronica a scansione (SEM)</i>	127
CAPITOLO 6. PARAMETRI E RISULTATI SPERIMENTALI:		
FASE DI SCREENING		133
6.1	Formulazioni.....	133
6.2	Preparazione dei campioni e condizioni operative delle macchine	135
6.2.1	<i>Parametri di processo estrusore utilizzato sperimentalmente</i>	138
6.2.2	<i>Parametri di processo pressa ad iniezione utilizzata sperimentalmente</i>	143
6.2.3	<i>Parametri di processo pressa a compressione utilizzata sperimentalmente</i> ...	147
6.2.4	<i>Condizioni operative dinamometro utilizzato sperimentalmente</i>	149
6.2.5	<i>Condizioni operative prova di resistenza all'impatto</i>	151
6.2.6	<i>Condizioni operative elettrometro</i>	152
6.2.7	<i>Condizioni operative multimetro</i>	153
6.2.8	<i>Condizioni operative TGA</i>	154
6.2.9	<i>Condizioni operative DSC</i>	155
6.2.10	<i>Condizioni operative conduttivimetro</i>	156
6.2.11	<i>Condizioni operative SEM</i>	159
6.3	Risultati compositi isolanti	160
6.3.1	<i>Risultati caratterizzazione termica</i>	160
6.3.2	<i>Risultati caratterizzazione meccanica</i>	168
6.3.3	<i>Risultati caratterizzazione elettrica</i>	171
6.3.4	<i>Risultati caratterizzazione morfologica</i>	172
6.4	Risultati compositi conduttori	179

6.4.1 Risultati caratterizzazione termica	179
6.4.2 Risultati caratterizzazione meccanica	189
6.4.3 Risultati caratterizzazione elettrica	193
6.4.4 Risultati caratterizzazione morfologica	194
CAPITOLO 7. PARAMETRI E RISULTATI SPERIMENTALI.....	199
7.1 Formulazioni.....	200
7.2 Preparazione dei campioni e condizioni operative delle macchine	201
7.2.1 Parametri di processo estrusore utilizzato sperimentalmente	202
7.2.2 Parametri di processo plastografo Brabender utilizzato sperimentalmente ...	204
7.2.3 Parametri di processo pressa ad iniezione utilizzata sperimentalmente	206
7.2.4 Parametri di processo pressa a compressione utilizzata sperimentalmente ...	206
7.2.5 Condizioni operative DMA	207
7.2.6 Condizioni operative conduttivimetro	209
7.3 Risultati compositi isolanti	210
7.3.1 Risultati caratterizzazione termica.....	210
7.3.2 Risultati caratterizzazione meccanica	216
7.4 Risultati compositi conduttori	218
7.4.1 Risultati caratterizzazione termica	218
7.4.2 Risultati caratterizzazione meccanica	235
7.4.3 Risultati caratterizzazione elettrica	240
CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	243
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	249

Introduzione

Secondo quanto riportato dal COREPLA, il consorzio nazionale per la raccolta, il riciclo e il recupero degli imballaggi in plastica, la produzione e il relativo utilizzo delle materie plastiche è in costante aumento sia a livello europeo, che soprattutto a livello globale. Dati aggiornati al 2017 riportano, infatti, che in Europa si è passati da una produzione di 0.35 milioni di tonnellate annue nel 1950 a circa 60 milioni di tonnellate annue nel 2016; a livello globale la crescita è ancora più vertiginosa in quanto nello stesso arco temporale si è passati da 1.7 a circa 335 milioni di tonnellate annue. Questo *trend* di crescita ha in parte soddisfatto un aumento della domanda ed in parte ha permesso alle materie plastiche di sostituire i materiali metallici, ceramici ed il legno in molte applicazioni.

Inoltre, se negli anni '50 i polimeri principalmente utilizzati erano i termoindurenti, negli ultimi anni la situazione si è invertita e i polimeri più utilizzati sono sicuramente i termoplastici ed in particolare le poliolefine. A testimonianza di ciò, Plastic Consult riporta ad esempio che nel 2017 in Italia le poliolefine hanno rappresentato il 60.6% dei polimeri utilizzati.

Per soddisfare le esigenze dei più svariati clienti, le poliolefine, ed in particolare il polipropilene oggetto di questa tesi, non vengono utilizzate solamente come materiale vergine proveniente dagli impianti petrolchimici, ma vengono miscelate con i più svariati additivi al fine di ottenerne specifiche proprietà in grado di assolvere a diverse applicazioni. Questo processo viene definito *compounding* e può essere identificato come l'anello di collegamento tra i grandi produttori di polimeri e coloro che li rendono disponibili a parte dei consumatori. È in questo contesto che si inserisce SIRMAX S.p.A. La stretta collaborazione tra il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova e SIRMAX S.p.A. hanno permesso lo svolgimento delle ricerche oggetto di questa tesi.

Nonostante il polipropilene sia un polimero dotato intrinsecamente di un buon isolamento termico, in alcuni settori, come ad esempio quello dell'edilizia, si ricercano materiali che permettano di ottenere anche minime riduzioni di conducibilità termica, rispettando determinati requisiti meccanici in termini di rigidità e mantenendo limitati gli spessori dei manufatti. Dal momento che questa è una tematica attualmente molto sentita, sono stati dunque sviluppati una serie di compositi al fine di ridurre quanto più possibile la conducibilità termica del polipropilene.

Lo studio è stato poi esteso anche alla valutazione delle proprietà elettriche e morfologiche. Inoltre, si è scelto di indagare anche il campo diametralmente opposto, ossia riguardante lo sviluppo di compositi a matrice polipropilenica termicamente conduttivi.

Per quanto riguarda l'isolamento termico sono stati presi in considerazione quattro diversi tipi di microsferiche cave, differenti tra loro per materiale che costituisce il guscio, densità, diametro medio, spessore medio e conducibilità termica.

Per quanto concerne la conduzione, invece, si sono utilizzate diverse famiglie di materiali.

Innanzitutto sono state prese in considerazione forme allotropiche del carbonio, quali la grafite e i nanotubi di carbonio. Appartenente a questa famiglia di materiali è stato miscelato insieme al polipropilene anche il Carbon black. Un'altra categoria di materiali considerata riguarda la famiglia degli antifiamma, in particolare si sono utilizzati l'idrossido di magnesio e l'allumina tri-idrata. Infine si sono realizzati compositi anche additivando nitrato di boro.

Il lavoro è stato svolto effettuando inizialmente uno *screening* di tutte le cariche ad una determinata percentuale ed in secondo luogo si sono sviluppate formulazioni a tre diverse percentuali per le cariche ritenute più performanti.

In accordo con quanto riportato nella maggior parte degli articoli rinvenuti in letteratura, si è scelto di utilizzare percentuali volumetriche per quanto riguarda i materiali isolanti e percentuali ponderali per quanto riguarda i conduttivi.

Realizzati i granuli dei vari *compound* per estrusione, questi sono stati stampati ad iniezione al fine di ottenere dei provini e delle placchette che permettessero di effettuare una caratterizzazione meccanica e termica comparativa tra le varie formulazioni.

Come anticipato in precedenza SIRMAX S.p.A. è un'azienda B2B (*business to business*) produttrice di *compound* di resine termoplastiche che ha origine dalla fusione di SIRTE S.p.A. e MAXPLAST S.r.l. avvenuta nel 1999.

Sin dai primi passi, SIRMAX ha intrapreso una ben delineata strategia basata su una comprensione approfondita dell'ambiente competitivo e una valutazione obiettiva delle risorse disponibili sul territorio, a tal punto che negli anni gli investimenti per aumentare la capacità produttiva sono stati molteplici. Attualmente SIRMAX S.p.A. dispone di tre stabilimenti produttivi in Italia, due in India, uno in Polonia, uno in Indiana, uno in Brasile, e sono in corso progetti per inaugurare un secondo stabilimento sia in Polonia che in Indiana. Il business è principalmente incentrato sul PP *compound* e su vari tecnopolimeri, ma nei nuovi stabilimenti si lavorerà anche con gli elastomeri. Tutti gli stabilimenti sono stati costruiti in prossimità dei principali clienti nel settore dell'elettrodomestico e dell'*automotive* in modo da poterli fornire localmente. I principali clienti sono multinazionali quali FCA, Whirlpool, BOSCH-Siemens e Kärcher.

Al capitolo 1 vengono, innanzitutto, introdotti brevemente i polimeri nella loro generalità, in secondo luogo viene spiegato cos'è il PP *compound* con riferimenti a tipiche applicazioni ed infine vengono descritti i polimeri termicamente conduttivi, riportando i vantaggi che ne derivano dall'utilizzo rispetto alle plastiche tradizionali e ai metalli.

Nel capitolo 2 sono descritti i meccanismi con i quali tipicamente avviene la trasmissione del calore e sono esplicitati alcuni modelli teorici che permettono di stimare la conducibilità termica dei materiali compositi.

Nel capitolo 3 sono descritte le materie prime utilizzate e le principali tecnologie di cui ci si serve comunemente al fine di disperdere gli additivi nella matrice polimerica.

Nei capitoli 4 e 5 sono descritti i macchinari adoperati per la produzione dei *compound* e le tecniche di caratterizzazione utilizzate in fase di analisi.

Nei capitoli 6 e 7 sono riportate le formulazioni sviluppate, le condizioni operative utilizzate e i risultati conseguiti rispettivamente nella fase di selezione delle cariche più performanti a

percentuale immessa costante e nella fase di sviluppo di compositi caricati con differenti percentuali.

Al capitolo 8 sono state tratte le conclusioni riportando e commentando i principali risultati ottenuti ed infine si sono esposti dei possibili sviluppi per proseguire e approfondire le ricerche oggetto di questa tesi.

Capitolo 1

Il PP compound

In questo capitolo vengono presentati i polimeri nella loro generalità, soffermandosi sulle numerose classificazioni inerenti a questa tipologia di materiali. In seguito viene definito il *compound* e la sua importanza come materiale alternativo e complementare alle resine base. Vengono esplicitate alcune tipologie di cariche comunemente utilizzate e le relative applicazioni che ne conseguono. Infine vengono introdotti i polimeri termicamente conduttivi e i vantaggi che derivano dall'utilizzo di questi materiali in sostituzione dei metalli e delle plastiche convenzionali.

1.1 I polimeri

I polimeri sono macromolecole costituite da una serie di unità ripetitive connesse tra loro mediante legami di tipo covalente. Se le unità ripetitive sono tutte uguali tra loro si parla di omopolimeri, altrimenti di copolimeri. Nei copolimeri si osservano generalmente una riduzione della simmetria della struttura, una diminuzione o scomparsa della fase cristallina e un abbassamento della temperatura di rammollimento. Nel caso in cui si abbiano due monomeri distinti, si possono avere quattro tipi di copolimeri a seconda del concatenamento delle unità ripetitive. Se il concatenamento è casuale si parla di copolimeri random, se le unità ripetitive si susseguono in coppia si parla di copolimeri alternati, se vi sono blocchi di un'unità ripetitiva seguita da blocchi di un'altra unità ripetitiva si parla di copolimeri a blocchi e infine si parla di copolimeri a innesto se vi sono delle catene di un'unità ripetitiva che si legano all'unità ripetitiva principale in determinati punti.

Per quanto concerne la polimerizzazione, questa può avvenire per addizione o per condensazione e il meccanismo può essere a stadi o a catena. Nel meccanismo a stadi, a

partire dall'unione casuale di monomeri si ha la formazione di dimeri, trimeri e infine del polimero; nel meccanismo a catena, invece, il polimero cresce per successivo legame con molecole di monomero ad un'estremità della catena in crescita. Esistono diversi tipi di polimerizzazione a catena, ossia la polimerizzazione radicalica, ionica (anionica o cationica) e di coordinazione. Mentre la polimerizzazione a stadi, tipica dei poliesteri e delle poliammidi, non porta generalmente all'ottenimento di polimeri con pesi molecolari molto elevati, la polimerizzazione a catena, tipica delle poliolefine, dei polimeri vinilici e acrilici, consente di ottenere pesi molecolari molto elevati in un tempo di reazione molto breve. In Tabella 1.1, è esplicitato un confronto tra questi due meccanismi di polimerizzazione.

Tabella 1.1 *Principali caratteristiche di polimerizzazione a stadi e a catena.*

POLIMERIZZAZIONE A STADI	POLIMERIZZAZIONE A CATENA
Ogni specie molecolare (monomeri, oligomeri, polimeri) può reagire con un'altra	La crescita può avvenire solo per addizione di un monomero all'estremità attivata della catena
I monomeri spariscono velocemente	Il monomero è sempre presente durante la polimerizzazione, ma la sua concentrazione decresce
Il peso molecolare medio delle catene cresce durante la polimerizzazione e arriva a valori bassi o moderati	Immediatamente si formano catene polimeriche lunghe e il peso molecolare medio finale è elevato
La crescita delle catene è lenta (minuti – giorni), ma il monomero si consuma rapidamente	La crescita delle catene è molto rapida (microsecondi – secondi), ma il monomero si consuma lentamente
Durante la polimerizzazione sono presenti diverse specie molecolari	Durante la polimerizzazione sono presenti solo monomero e polimero
Spesso l'unità ripetitiva del polimero possiede meno atomi del monomero	Spesso l'unità ripetitiva del polimero possiede gli stessi atomi del monomero
Non è necessario un iniziatore e vi è un solo tipo di reazione	I meccanismi di iniziazione e propagazione sono diversi
Non avviene terminazione: gli estremi delle catene sono reattivi	Generalmente si ha terminazione della catena in crescita
La velocità di polimerizzazione decresce a mano a mano che i gruppi funzionali sono consumati	La velocità di polimerizzazione cresce inizialmente alla generazione delle unità attivate e poi rimane costante fino alla consumazione del monomero

Esistono diverse tecniche industriali di polimerizzazione sia in riferimento al meccanismo a stadi che al meccanismo a catena.

Per quanto riguarda la polimerizzazione a catena, ne esistono quattro diverse tipologie: polimerizzazione in massa, in soluzione, in sospensione, ed in emulsione. La polimerizzazione in massa è una tecnica semplice, veloce e che garantisce elevata purezza, ma è molto esotermica e quindi si osserva un'auto-accelerazione del processo che causa un incremento di viscosità ed un rapido aumento di temperatura, i quali possono rendere complicato il monitoraggio del processo stesso. Nella polimerizzazione in soluzione non si ha il problema dello smaltimento del calore, dal momento che questo viene assorbito dal solvente, e il processo è caratterizzato da bassa viscosità. D'altra parte l'utilizzo del solvente comporta un costo aggiuntivo e talvolta esso è difficile da rimuovere completamente. Inoltre esso deve essere scelto accuratamente per evitare problemi di trasferimenti di catena e anche perché alcuni solventi sono tossici e possono causare problemi di inquinamento. Un ulteriore svantaggio è la bassa velocità di polimerizzazione. La polimerizzazione in sospensione può essere vista come un mix tra le due precedenti tecniche. Si ha, infatti, che il processo avviene in fase eterogenea, in quanto si hanno gocce di monomero insolubile in acqua e stabilizzanti, i quali vengono utilizzati per mantenere costanti le dimensioni della goccia. La polimerizzazione che avviene all'interno delle gocce è simile a quella in massa. Il solvente tipicamente utilizzato è l'acqua e l'iniziatore deve essere opportunamente scelto affinché esso sia insolubile in acqua e solubile nel monomero. Il calore viene disperso velocemente e la viscosità è bassa, ma è necessario un successivo lavaggio e inoltre possono avvenire agglomerazioni e possibili contaminazioni. Infine si ha la polimerizzazione in emulsione. Anche questo tipo di processo avviene in fase eterogenea, in quanto sono presenti gli emulsionanti in forma di micelle e gocce di monomero. Le micelle possono disperdersi con forme molto diverse e sono caratterizzate da un gruppo polare in testa e uno apolare lungo la catena alchilica. Il processo inizia con l'immissione dell'iniziatore in acqua, il quale si scioglie provocando l'attivazione dei monomeri sciolti in acqua; ne consegue che il radicale in accrescimento migra dalla soluzione alla micella e ne viene assorbito. Vi sono altri monomeri, non attivati, i quali migrano dalle gocce alla soluzione e mantengono costante la concentrazione del monomero in soluzione. Con questa tecnica si ottengono polimeri con il

peso molecolare più alto possibile, la dispersione del calore è rapida e la viscosità bassa. Anche in questo caso è necessario però un successivo processo di lavaggio e asciugatura del polimero al fine di rimuovere eventuali contaminazioni causate dagli emulsionanti.

In Figura 1.1, sono rappresentate le schematizzazioni di questi processi.

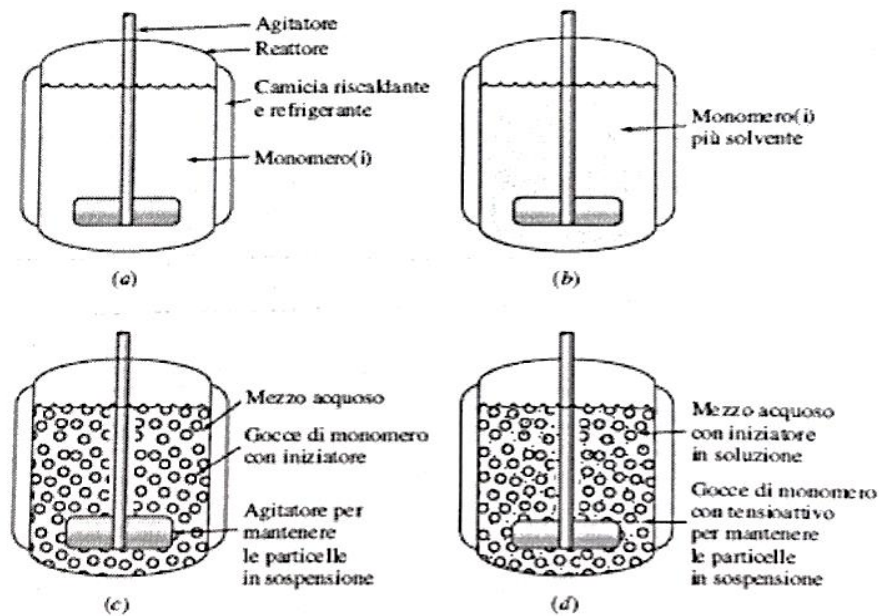


Figura 1.1 Tipologie di polimerizzazione: a) in massa, b) in soluzione, c) in sospensione, d) in emulsione.

Per quanto concerne la polimerizzazione a stadi, si ha una sostanziale differenza tra polimerizzazione vinilica e non vinilica, dal momento che la prima è caratterizzata da basse energie di attivazione e reazioni significativamente esotermiche, mentre la seconda da elevate energie di attivazione e reazioni non molto esotermiche. Ne consegue che nel primo caso è necessario dissipare il calore, mentre nel secondo caso le reazioni devono avvenire ad alte temperature. Esistono quattro processi a livello industriale, due in fase omogenea, ossia polimerizzazione in massa e in soluzione, e due in fase eterogenea, ossia polimerizzazione interfacciale e catalisi a trasferimento di fase. La polimerizzazione in massa permette l'ottenimento di prodotti molto puri, privi di contaminanti, ma si registrano elevate viscosità ed elevate temperature per mantenere il fuso in agitazione; la polimerizzazione in soluzione minimizza il problema della viscosità e della rimozione del sottoprodotto, ma vi è la necessità

di rimuovere il solvente ed inoltre si hanno problemi di inquinamento, oltre a costi più elevati. La polimerizzazione interfacciale coinvolge soluzioni dei due monomeri in solventi immiscibili separati, uno dei quali è solitamente l'acqua. A differenza delle precedenti, nella polimerizzazione interfacciale la reazione procede rapidamente a basse temperature e ne consegue che la diffusione del monomero all'interfaccia è determinante. Inoltre si registrano alcune caratteristiche in comune con la polimerizzazione a catena, in quanto il monomero reagisce con la crescita della catena all'interfaccia più rapidamente di quanto diffonda attraverso il film di polimero per iniziare nuove catene; pertanto i pesi molecolari tenderanno ad essere elevati ed inoltre non è necessaria una stechiometria esatta. Gli svantaggi principali riguardano gli ingenti volumi di solventi necessari e il costo elevato di alcuni precursori.

La classificazione più comune tra i diversi polimeri riguarda la catalogazione in termoplastici, termoindurenti ed elastomeri. I termoplastici sono formati da catene lineari o poco ramificate e vengono formati mediante riscaldamento in modo da conseguire uno stato viscoso. I termoindurenti sono polimeri reticolati, aventi un grado di reticolazione di molto superiore a quello degli elastomeri. A differenza dei termoplastici, una volta prodotti i termoindurenti non possono più essere fusi e rilavorati in quanto si incorre in fenomeni di degradazione termica. Gli elastomeri sono polimeri caratterizzati dal raggiungimento di elevate deformazioni elastiche quando sottoposti a sollecitazioni meccaniche. Si suddividono in elastomeri termoplastici ed elastomeri termoindurenti e solamente i primi possono essere rimodellati anche in seguito al raggiungimento della T_g . Ciò è dovuto al fatto che gli elastomeri termoindurenti subiscono il processo di vulcanizzazione, mediante l'uso di reattivi chimici, temperatura e pressione, che comporta la reticolazione delle catene. I polimeri termoplastici possono essere suddivisi in dieci principali famiglie: poliolefine, polimeri stirenici, polimeri vinilici, polimeri acrilici, fluoropolimeri, poliesteri, poliammidi, poliimmidi, polieteri e polimeri contenenti zolfo. I termoindurenti possono invece essere suddivisi in: resine epossidiche, poliesteri insaturi, resine fenoliche, resina urea-formaldeide, resina melammino-formaldeide, resine vinil-estere, poliuretani e resine alchidiche.

Attualmente i polimeri termoplastici occupano il 90% del mercato globale e i termoindurenti solamente il 10%. Queste differenze si possono interpretare considerando che le tecnologie di fabbricazione dei termoplastici sono estremamente rapide ed economiche, mentre quelle relative ai termoindurenti necessitano di tempi più lunghi dal momento che deve avvenire la reticolazione. Un altro svantaggio dei termoindurenti riguarda la fragilità. Se si sposta, però, l'attenzione dal mercato globale dei polimeri a quello dei compositi (fibrosi), si osserva che il trend è inverso, ossia vengono principalmente utilizzate resine termoindurenti come matrici. Si ha, infatti, che la problematica della fragilità viene superata immettendo fibre, le quali rendono il materiale tenace, mentre la problematica della lentezza del processo produttivo viene ovviata nel momento in cui vengono realizzati compositi ad elevate prestazioni meccaniche per la realizzazione di oggetti di grandi dimensioni in impieghi strutturali. Il vantaggio principale dei termoindurenti consiste in una migliore resistenza chimica e termica che ne giustifica pertanto l'applicazione nei materiali compositi. Tuttavia, recentemente si stanno realizzando sempre più compositi a matrice termoplastica, i quali generano minori problemi di smaltimento rispetto ai termoindurenti e sono quindi più facili da recuperare. Il problema del riciclo è oggi molto importante e deve essere perseguito quanto più possibile. I termoindurenti non possono essere infatti riciclati chimicamente, ma solamente bruciati in un inceneritore per ottenere calore, mentre i termoplastici possono essere riciclati anche mediante solventi o semplicemente riscaldati fornendo calore. Tra le matrici termoindurenti le più utilizzate sono le poliestere insature, dal momento che sono poco costose, reticolano a temperatura ambiente, sono abbastanza rigide ed infine sono un ottimo isolante elettrico. Si possono suddividere in ortoftaliche, isoftaliche e resine poliestere al bisfenolo. Gli svantaggi principali di queste resine sono il ritiro molto elevato durante la reticolazione, bassa resistenza meccanica, tenacità e temperatura di esercizio e limitata resistenza chimica. Un leggero miglioramento rispetto alle resine poliestere si ottiene utilizzando le resine vinil-estere. Il costo è leggermente superiore, ma si ha una migliore resistenza agli agenti chimici ed un'estensione del campo di temperature. Le resine epossidiche, invece, costano molto più delle precedenti, ma permettono di ottenere migliori

caratteristiche in termini di ritiro durante la reticolazione (limitato), modulo elastico, coefficiente di dilatazione termica (basso), resistenza chimica e termica e capacità di aderire ai metalli. Uno svantaggio importante, oltre al costo, riguarda il fatto che le resine epossidiche richiedono trattamenti termici al fine di massimizzare le prestazioni. Altre resine termoindurenti tipicamente utilizzate sono le poliuretaniche termoindurenti e le resine fenoliche.

I polimeri possono essere suddivisi anche in base alla loro struttura in lineari, ramificati e reticolati, oppure in base alla loro origine in naturali organici e artificiali. I polimeri lineari, a differenza dei ramificati, non presentano catene laterali innestate sulla catena principale; i polimeri reticolati, invece, presentano specifici punti di reticolazione.

Infine un'altra importante classificazione dei polimeri riguarda la distinzione in semicristallini e amorfi. I polimeri amorfi per $T < T_g$ manifestano uno stato vetroso e fragile, nel quale i segmenti delle macromolecole non hanno spazio per muoversi e le molecole possono solo compiere movimenti vibrazionali attorno alle loro posizioni di equilibrio. Per determinati polimeri possono però avvenire transizioni secondarie, le quali sono indicate con le lettere greche β , γ e δ , e consistono in un movimento rotatorio di quattro atomi. Per $T \approx T_g$, invece, i polimeri manifestano uno stato gommoso, nel quale i segmenti delle macromolecole sono in grado di muoversi con movimenti cooperativi che presuppongono movimenti anche dei segmenti vicini e non solo di singoli segmenti di catena. Ciò consente lo scorrimento e lo srotolamento delle macromolecole, ma i movimenti non interessano la molecola complessiva. Per $T > T_g$, invece, i polimeri manifestano uno stato liquido – viscoso, nel quale il movimento dei segmenti molecolari riguarda la molecola complessiva. Nel passaggio dallo stato vetroso allo stato gommoso si riscontra una significativa riduzione del modulo elastico, mentre quando il polimero rammollisce o fonde, esso perde completamente resistenza meccanica. Ne consegue che il valore di temperatura è di fondamentale importanza per definire il campo di applicazione del materiale.

In generale gli amorfi sono trasparenti e costituiti da una struttura aggrovigliata, mentre nei semicristallini le catene polimeriche sono in grado di ripiegarsi e disporsi regolarmente e

parallelamente le une a fianco alle altre, in alcuni tratti, formando quindi regioni regolari chiamate lamelle. Le lamelle sono sottili, caratterizzate da uno spessore inversamente proporzionale al grado di sottoraffreddamento, tipicamente compreso tra i 10 e i 60 nanometri, e da una lunghezza compresa tra i 10 e i 100 micron. I polimeri non possono comunque mai essere completamente cristallini perché tra una lamella e l'altra vi è sempre uno strato di polimero che non riesce ad orientarsi e resta dunque amorfo. Le lamelle si organizzano a loro volta in sferuliti e la morfologia risultante è detta pertanto sferulitica ed è visibile in Figura 1.2.

I semicristallini sono tipicamente opachi, a meno che gli indici di rifrazione delle fasi amorfa e cristallina siano uguali.

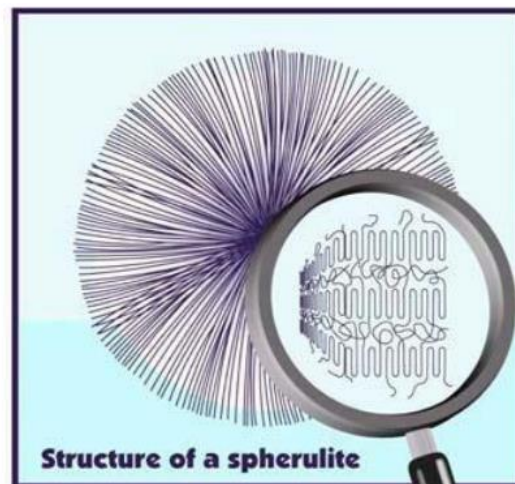


Figura 1.2. Struttura sferulitica dei polimeri semicristallini.

1.2 Il PP compound

La richiesta di oggetti in plastica con le più svariate proprietà è in continuo aumento e non riesce ad essere completamente soddisfatta dalle sole resine base. Industrialmente nasce dunque l'esigenza di modificare le proprietà delle resine vergini con utilizzo di additivi e/o *blend* mediante il processo di estrusione.

Il *compound* è un materiale composito realizzato tramite il processo di estrusione a partire da una matrice termoplastica e da additivi immessi al fine di migliorarne le *performance*. Si noti che questo processo è molto personalizzato e finalizzato alla specifica applicazione, in quanto generalmente l'immissione di un additivo è responsabile del miglioramento di alcune proprietà, ma quasi sempre si verifica un peggioramento di altre caratteristiche. Ad esempio per quanto riguarda la valutazione delle proprietà meccaniche, l'immissione di una certa carica tendenzialmente fa aumentare il modulo elastico, ma di pari passo si registra una diminuzione della resistenza all'impatto.

1.2.1 Polipropilene

Il polipropilene è un polimero vinilico termoplastico semicristallino di medio peso molecolare che si ottiene dalla polimerizzazione del propilene ($H_3C-CH=CH_2$). La presenza di un gruppo metilico ogni due atomi di carbonio della stessa catena polimerica principale limita la rotazione delle catene, dando origine ad un materiale più resistente ma meno flessibile del PE, con maggior resistenza a fatica e ESCR. Con la polimerizzazione i gruppi CH_3 possono disporsi tutti sullo stesso lato della catena e dare luogo al PP isotattico, possono alternarsi da un lato e dall'altro della catena e originare il PP sindiotattico oppure disporsi casualmente formando il PP atattico. Dal punto di vista industriale ed ingegneristico solamente il PP isotattico, raffigurato in Figura 1.3, viene comunemente utilizzato come resina, mentre il PP atattico ha un aspetto gommoso e viene raramente utilizzato in qualità di additivo, in quanto troppo poco resistente. È possibile l'utilizzo di PP elastomerico, il quale è essenzialmente un copolimero formato da blocchi isotattici e blocchi atattici.

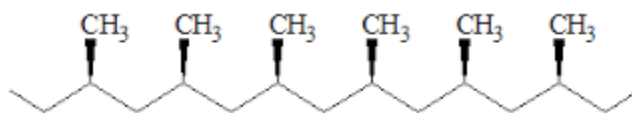


Figura 1.3. Rappresentazione del PP isotattico.

La polimerizzazione del PP isotattico avviene tramite catalizzatori del tipo Ziegler-Natta. Nel 1953 il chimico tedesco Karl Ziegler riuscì ad ottenere una miscela di $TiCl_4$ e $AlEt_3$, la quale permetteva di ottenere polietilene a partire dalla polimerizzazione dell'etilene. L'anno seguente, a partire da questi esperimenti, Ziegler e l'ingegnere chimico italiano Giulio Natta, riuscirono ad ottenere una resa elevata di polipropilene isotattico. L'utilizzo della miscela idonea alla polimerizzazione dell'etilene portava alla formazione di oligomeri del propilene ad elevato contenuto di prodotto atattico, pertanto venne modificata. La formulazione finale prevede l'utilizzo di $TiCl_3$ cristallino e di $AlEt_2Cl$. Da un punto di vista atomico, si ha che il triclورو di titanio presenta centri metallici in coordinazione ottaedrica con insaturazioni della sfera di coordinazione e quindi il propilene si coordina ai centri metallici mediante queste lacune, dando origine a PP isotattico tramite polimerizzazione stereospecifica. Con questo tipo di polimerizzazione si ottenevano 4 kg di prodotto per grammo di catalizzatore utilizzato, con una percentuale di isotatticità pari al 92%, incrementabile nel caso di estrazione della componente atattica in eptano bollente. Nel 1971 la Solvay, a partire dagli studi di Ziegler-Natta, riuscì ad aumentare la resa del catalizzatore fino a 16 kg di prodotto per grammo di catalizzatore, con un indice isotattico che raggiunge il 96%. Successivi studi hanno permesso un ulteriore aumento della resa (600-1300 kg/g) e dell'indice isotattico (97%).

Il monomero, invece, si ottiene a partire dal cracking di raffineria a temperature comprese tra i 60 °C e i 70 °C e pressioni di circa 10 atm.

In seguito all'ottenimento del prodotto, sia monomero che polimero, molto importante è la fase di pulizia. È necessario rimuovere, infatti, residui di acqua, ossigeno, monossido di carbonio e composti solforati dai monomeri ed eventuali residui di catalizzatore dal polimero.

In generale il PP isotattico è un polimero semicristallino che manifesta buone proprietà meccaniche, termiche, estetiche e fisiche; in particolare si evidenziano un elevato carico di rottura, buona resistenza termica e all'abrasione e una bassa densità. La densità assume mediamente un valore di circa 0.905 g/cm^3 , intermedio tra la densità della zona amorfa e quella della zona cristallina, le quali valgono rispettivamente 0.855 g/cm^3 e

0.946 g/cm^3 . La temperatura di fusione si attesta tipicamente tra i 160 °C e i 165 °C, mentre la T_g intorno ai -10 °C. Il PP, inoltre, è facile da colorare, non assorbe acqua, è saldabile, possiede elevate resistenze chimiche agli acidi e agli alcali ed è caratterizzato da facilità di lavorazione alle macchine utensili e riciclo.

Si possono ottenere comunque tipologie molto diverse di polipropilene, le quali differenziano ad esempio per indice di fluidità nel caso il PP sia destinato a processi di estrusione o stampaggio ad iniezione. Nel primo caso viene generalmente utilizzato PP a basso indice di fluidità, mentre nel secondo ad elevato indice di fluidità. Applicazioni tipiche del PP riguardano tra le altre l'oggettistica per la casa, componenti di apparecchiature, imballaggi e contenitori.

Il polipropilene può essere utilizzato anche in forma espansa e come fibra.

Le fibre di polipropilene vengono prodotte facendo passare il polimero attraverso ugelli di dimensione estremamente limitata e vengono molto utilizzate nell'industria tessile per la realizzazione di tappeti vellutati, tappezzeria e coperte. Altre applicazioni che prevedono l'utilizzo di queste fibre riguardano il rinforzo di matrici cementizie e il settore dell'abbigliamento tecnico-sportivo. In questo campo vengono sfruttate la leggerezza, la bassa conducibilità termica e il fatto che il PP non si impregna, ma è in grado di trasferire liquidi agli strati superiori lungo la superficie della fibra in modo veloce ed efficace. A livello industriale i marchi di fibre di PP più utilizzati sono Dryarn® e Meraklon®. Le fibre di PP raramente vengono utilizzate come unico rinforzo, più spesso vengono utilizzate in combinazione con altre fibre naturali come la lana o sintetiche come lycra o poliestere.

Il polipropilene espanso sinterizzato (EPP) o semplicemente polipropilene espanso è un materiale sviluppato recentemente, atossico, riciclabile e dotato di elevate prestazioni coibentanti in termini di isolamento termico e resistenza meccanica. Viene pertanto utilizzato principalmente per proteggere e contenere gli alimenti da sollecitazioni termiche. Sperimentalmente si è misurata una conducibilità termica di 0.039 W/mK e una caduta termica di circa 2 °C/h. Il EPP possiede, inoltre, una struttura a celle chiuse, la quale permette di avere un'ottima protezione dagli urti, un buon recupero della forma originale e

una notevole capacità di dissipazione dell'energia. Nell'ambito dell'imballaggio risulta molto importante la stabilità chimica, dal momento che il EPP è inattaccabile da acidi, solventi organici e derivati del petrolio. Infine, può essere prodotto in un'ampia gamma di densità, a partire da 30 kg/m^3 , fino a 75 kg/m^3 .

1.2.2 Additivi comunemente utilizzati

Le proprietà caratterizzanti il PP isotattico sono buone, ma possono essere ulteriormente migliorate immettendo varie tipologie di additivi. Qualsiasi additivo venga utilizzato, affinché esso adempia effettivamente alle funzioni per le quali è stato immesso, deve essere compatibile con la matrice, ossia si deve fare in modo di avere un'interfaccia ottimale. Il ruolo dell'interfaccia è dunque critico e ne consegue che deve essere assegnata la stessa importanza all'interfaccia che viene assegnata a matrice e fibre. Nei compositi polimerici a fibre corte che si rompono in modo elastico, come ad esempio le fibre di vetro, è fondamentale che l'interfaccia sia in grado di resistere alle tensioni di taglio senza rompersi, ossia deve essere in grado di trasferire le tensioni dalla matrice alle fibre. L'interfaccia ottimale è un'interfaccia non troppo debole, ma neanche troppo forte. Se l'interfaccia è troppo debole, infatti, essa viene rotta dagli sforzi di taglio lungo tutta la lunghezza della fibra, e si osserva un completo distaccamento della fibra dalla matrice. Questa situazione è particolarmente pericolosa nel caso in cui la matrice sia poco tenace, in quanto porta alla rottura totale del materiale. Anche nel caso di matrice tenace è, però, sconsigliata un'interfaccia debole in quanto il distaccamento delle fibre dalla matrice comporta una diminuzione della resistenza complessiva del composito. Si ha, infatti, che la sezione reale è minore della sezione apparente, vi è la presenza di porosità circolari nel materiale, le quali sono responsabili di un'amplificazione dello *stress* di un fattore 3.

Se l'interfaccia è molto forte, essa si rompe in modo fragile e la frattura viene propagata attraverso tutto il materiale, ortogonalmente rispetto alla sollecitazione applicata, in quanto non ci sono meccanismi in grado di assorbire energia e bloccare la propagazione della

frattura. Ne consegue che le superfici di frattura sono completamente nude e lisce, dal momento che le fibre vengono tranciate di netto sulla superficie di frattura. In questo caso si osserva il fenomeno dell'amplificazione dello *strain* e la resistenza del composito scende a circa il 30% della resistenza della matrice. Pertanto sia per interfacce troppo deboli che per interfacce troppo forti si osserva un peggioramento della resistenza del composito rispetto alla resistenza della matrice con l'aumentare della frazione volumetrica di fibre.

Una famiglia di additivi utilizzata è quella degli agenti nucleanti, i quali danno origine ad una struttura sferulitica a grana fine che permette di migliorare trasparenza e flessibilità del *compound*. Vengono utilizzati anche perossidi organici in polvere che contribuiscono all'ottenimento di una distribuzione più stretta della massa molecolare e ad una riduzione della viscosità che favorisce la lavorazione. Per migliorare la rigidità del *compound*, la matrice viene comunemente rinforzata con fibre di vetro, oppure con cariche minerali, quali mica, carbonato di calcio e talco. Per migliorare l'isolamento termico e soprattutto la leggerezza, molto importante in campo *automotive*, vengono utilizzate le microsferiche cave di vetro. Per rendere conduttiva elettricamente e termicamente la matrice, oltre a rinforzarla in termini di rigidità, vengono utilizzate forme allotropiche del carbonio, quali grafite, grafene e nanotubi di carbonio. Un'altra famiglia di additivi comunemente utilizzati sono gli antifiamma, quali ad esempio l'allumina tri-idrata e l'idrossido di magnesio. Il PP è, infatti, un polimero facilmente infiammabile, nel quale le fiamme sono in grado di propagarsi molto rapidamente, caratteristiche queste che lo rendono inadatto a svolgere funzioni in ambito elettrico ed elettronico. Con l'immissione di antifiamma nella resina si ovvia a questa problematica. Nel caso di polimeri particolarmente fragili, possono essere immessi plasticizzanti. Essi sono molecole a basso peso molecolare che hanno la funzione di ridurre la T_g del polimero e dunque di migliorarne la lavorabilità e la flessibilità. I plasticizzanti sono essenzialmente dei solventi non volatili che da un punto di vista fisico – microscopico agiscono da spaziatori tra le molecole. Ne consegue che le molecole hanno bisogno di minore energia per compiere rotazioni molecolari e pertanto il polimero è in grado di fluire ed essere più soffice e flessibile a temperature inferiori.

In alcuni casi è necessario aggiungere agenti in grado di modificare le proprietà di superficie, quali agenti antistatici per minimizzare l'accumulo di cariche sulla superficie, agenti antinebbia per evitare la condensa dell'umidità sotto forma di gocce e lubrificanti per ridurre l'attrito con lo stampo.

In tutte le formulazioni che prevedono l'ottenimento di varie tipologie di PP *compound*, vengono utilizzati inoltre additivi stabilizzanti e antiossidanti in piccole percentuali per prevenire fenomeni di degradazione termica, scissione di catena e reticolazioni. Un'altra importante funzione consiste nell'evitare la formazione di gruppi cromofori e carbonili, i quali portano rispettivamente alla colorazione del polimero e al deterioramento sia delle proprietà elettriche che chimiche.

Infine, un'altra categoria di additivi riguarda la famiglia delle nanocariche, ossia nanoparticelle, nanostrati e nanotubi. Esse sono caratterizzate da un rapporto superficie/volume molto alto e talvolta da elevati *aspect ratio*. A differenza dei polimeri microcompositi, nei nanocompositi si ha un'elevata area interfacciale per unità di volume del filler e si registra una bassa distanza tra le fasi di rinforzo e il polimero; ne consegue che si possono ottenere nuove proprietà ed una maggior sinergia tra resina e carica.

Le cariche più utilizzate a livello industriale sono le fibre di vetro, il carbonato di calcio e il talco. Le fibre di vetro si differenziano in fibre corte e fibre lunghe. Il maggiore incremento in termini di rigidità si ottiene grazie all'introduzione di fibre lunghe. Esse garantiscono, inoltre, una migliore resistenza allo scorrimento; tuttavia se sono troppo lunghe possono essere causa di ritiro anisotropo del materiale, usura dell'utensile e opacizzazione della superficie. Le fibre corte comportano, invece, anche un aumento della tenacità del *compound*. Sia le fibre corte che le fibre lunghe comportano, inoltre, miglioramenti in termini di resistenza al creep, resistenza a fatica e proprietà in temperatura, ma peggiora l'aspetto superficiale. Carbonato di calcio e talco sono materiali naturali che si ricavano da cave. Il carbonato di calcio è in grado di disperdersi e omogeneizzarsi molto bene con la matrice polipropilenica comportando miglioramenti in termini di modulo elastico, stabilità dimensionale, resistenza all'usura e tempo impiegato nel ciclo di stampaggio ad iniezione

rispetto alla matrice polipropilenica. D'altra parte si riscontra un peggioramento della resistenza all'impatto e dell'estetica. Il talco è un silicato di magnesio idrato di formula $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Esso è caratterizzato da una forma lamellare con strati alternati, spessi 19 Å, di magnesio con coordinazione ottaedrica e silicio con coordinazione tetraedrica. L'immissione di questa carica minerale comporta un miglioramento della temperatura di inflessione sotto carico, dello sforzo di snervamento e soprattutto del modulo elastico. Si evidenziano, inoltre, una riduzione del ritiro durante lo stampaggio e della permeabilità del *compound*, un aumento della nucleazione e un miglioramento delle proprietà di barriera. I principali svantaggi sono analoghi a quelli che si ottengono mediante immissione di carbonato di calcio.

Infine si ritiene importante fornire alcune informazioni di carattere economico. Al contrario di quanto è intuibile pensare, non necessariamente il costo del *PP compound* è superiore a quello della matrice polipropilenica. Il prezzo di una comune resina polipropilenica si aggira, infatti, intorno a 1.50 €/kg, mentre il prezzo di alcune cariche minerali di origine naturale quali talco e carbonato di calcio è rispettivamente di 0.05 €/kg e 0.15 €/kg. Tenendo conto anche dei costi di processo e di ammortamento dei macchinari, è possibile comunque ottenere *compound* polimerici più resistenti meccanicamente e termicamente rispetto alla resina base ad un costo inferiore. Il prezzo delle fibre di vetro è, invece, comparabile o leggermente superiore rispetto a quello della resina, mentre il prezzo di altri additivi che possono essere utilizzati è notevolmente superiore. Secondo le valutazioni aggiornate riportate dal software CES EduPack 2017, si registra un prezzo che si aggira intorno ai 10 – 15 €/kg per la grafite e addirittura 40 €/kg per il nitrato di boro.

In Figura 1.4 e in Figura 1.5 sono esposti alcuni esempi di oggetti realizzati in *PP compound*, mediante immissione di talco.



Figura 1.4. *Cestello di una lavatrice in PP compound caricato con il 20% di talco.*



Figura 1.5. *Paraurti di un camion IVECO realizzato in PP compound caricato 20% talco.*

1.2.3 Polimeri termicamente conduttivi

La conducibilità termica λ , talvolta indicata anche con k , rappresenta fisicamente il rapporto, in condizioni stazionarie, tra il flusso di calore e il gradiente spaziale di temperatura che provoca il passaggio di calore. In formule si ha:

$$k = \frac{\vec{q}}{\nabla T} = \frac{q}{\frac{dT}{dx}} \quad (1.1)$$

Essa indica quindi l'attitudine di una sostanza a trasmettere il calore. Si ha pertanto che tanto maggiore è il valore di λ , generalmente misurata in W/mK , tanto più conduttivo sarà un materiale. La conducibilità termica viene influenzata da temperatura, pressione e, nel caso dei compositi, dal tipo, dalla geometria, dall'orientazione e dalla frazione volumetrica di carica presente.

Nel caso dei polimeri, essi sono tipicamente degli isolanti termici. In particolare, tra i vari polimeri, gli amorfi sono i più isolanti dal momento che sono caratterizzati da un valore di λ compreso tra $0.10 W/mK$ e $0.15 W/mK$. Ciò è dovuto al fatto che la conduzione del calore può essere vista come la trasmissione di una vibrazione quantizzata, sotto forma di fonone, su un reticolo cristallino. Si ha quindi che i polimeri che trasferiscono meglio il calore sono coloro i quali dispongono di un grado di cristallinità molto elevato. I semi-cristallini, come il PP, sono generalmente caratterizzati, invece, da un valore di λ compreso tra $0.15 W/mK$ e $0.28 W/mK$. Sono pertanto dei conduttori termici poco efficaci, a causa della presenza della fase amorfa, la quale riduce la trasmissione del calore, soprattutto se confrontati con i metalli. I valori di λ tipici di metalli comuni quali Fe, Al e Cu sono ad esempio 50 , 210 e $385 W/mK$. I polimeri possono però essere resi termicamente conduttivi, mediante l'immissione di cariche nella matrice termoplastica. A seconda che si voglia realizzare un *compound* isolante o conduttivo dal punto di vista elettrico, possono essere addizionate rispettivamente cariche ceramiche, quali ossido di alluminio, nitrato di alluminio, diamante e nitrato di boro esagonale, oppure grafite, grafene, nanotubi di carbonio e polveri di alcuni metalli, quali rame, alluminio e acciai.

È molto importante riuscire ad ottenere polimeri termicamente conduttivi, in quanto l'utilizzo di questi, anziché quello dei metalli, comporta numerosi vantaggi in termini principalmente di pesi, costi e versatilità in termini di progettazione e design. Si ha, infatti, che l'utilizzo di materiali polimerici termoconduttivi permette mediamente un risparmio in peso del 40% rispetto alla realizzazione dei medesimi componenti in alluminio. L'utilizzo dello stampaggio ad iniezione, inoltre, permette un'elevata produzione di pezzi finiti, senza la necessità di effettuare successivi trattamenti, con notevoli vantaggi economici. Rispetto all'alluminio si ha una maggiore flessibilità sia progettuale che produttiva. I progettisti possono, infatti, sfruttare al meglio tutti gli spazi a disposizione e le proprietà intrinseche delle plastiche, scegliendo dunque il tipo di matrice e di rinforzo ideali per una data applicazione. Oltre a ciò si deve considerare che se è difficile ottenere elementi in alluminio con pareti o nervature sottili, con l'utilizzo dei termoplastici si può aumentare la superficie di scambio termico e quindi la quantità di calore asportato.

Si registrano, inoltre, un'elevatissima inerzia chimica, coefficienti di dilatazione termica lineare comparabili a quelli di Cu e Al ed una semplice gestione di scarti e sfridi. Infine per talune applicazioni nelle quali sono richieste caratteristiche da isolante elettrico, i metalli non possono essere utilizzati e i polimeri termoconduttivi sono quindi i materiali che assolvono al meglio questa funzione.

La conducibilità termica dei metalli, in ogni caso, non viene raggiunta dai materiali polimerici, ma soltanto avvicinata in quanto il valore della conducibilità termica bulk può essere aumentato fino ad un massimo di 100 volte.

Per le loro caratteristiche i polimeri termicamente conduttivi vengono utilizzati principalmente nell'elettronica, nella microelettronica e nei settori delle telecomunicazioni, degli elettrodomestici, dei componenti audio-video e dei convertitori elettrici; applicazioni nelle quali vi è generalmente la necessità di asportare modeste quantità di calore. Nel campo dell'elettronica, rilevante è il raffreddamento dei moderni sistemi di illuminazione a LED, ottenibile efficacemente mediante dissipatori in polimero termoplastico stampati ad iniezione. Progettando accuratamente la geometria del radiatore,

possono essere infatti compensate le differenze di conducibilità termica tra *compound* e metalli, in particolare in regime di convezione naturale.

I polimeri conduttivi non vengono solamente utilizzati in sostituzione dei metalli, ma anche dei polimeri tradizionali: il polipropilene è un esempio importante. Recenti esperimenti hanno dimostrato che se viene applicata una sorgente di calore di 5 W al centro di una placchetta di PP convenzionale a temperatura ambiente (23 °C), questo non è in grado di dissipare il calore verso l'esterno e pertanto il calore si localizza al centro della placchetta originando un hot spot di 47 °C, mentre i bordi rimangono a T_{amb} a testimonianza del fatto che non vi è stato un flusso di calore verso l'esterno. Lo stesso esperimento è stato ripetuto anche su una placchetta di PP termoconduttivo e si è registrato un profilo di temperatura isotermico con una differenza di temperatura di soli 4 °C tra centro (33 °C) e bordi della placchetta.

Estendendo questo esperimento ad una valenza più generale, si denota che l'utilizzo di polimeri termicamente conduttivi previene il surriscaldamento locale e di conseguenza eventuali guasti, allungando la vita media dei componenti, dal momento che le temperature di esercizio sono più basse e quindi le proprietà meccaniche migliori. Secondo l'equazione di Arrhenius, il *failure rate* è, infatti, direttamente proporzionale alla temperatura del componente ed un aumento di 10 – 15 °C dimezza la vita media di un componente elettrico. In generale una temperatura di esercizio più bassa permette anche di lavorare con potenze elettriche più elevate. Secondo quanto affermato dalla prima legge di Ohm, a potenziale costante si ha che R ed i sono inversamente proporzionali. La resistenza R nei metalli è direttamente proporzionale alla temperatura, pertanto temperature più basse comportano resistenze più basse e quindi correnti e potenze più elevate.

La riduzione del picco di temperatura permette di eliminare gli *hot spots* e migliorare la stabilità dimensionale del pezzo, riducendone le distorsioni. La scelta di opportune particelle rinforzanti permette, inoltre, anche un ampliamento della scelta della resina di base: possono quindi essere scelte resine più economiche o che erano state scartate precedentemente in quanto termicamente inadeguate. Da un punto di vista del *processing*, e in particolare dello

stampaggio ad iniezione, i termoplastici conduttivi godono di una migliore stabilità dimensionale, la quale comporta un minore coefficiente di dilatazione termica e ne conseguono quindi minori ritiri durante lo stampaggio. Nell'elettronica molto importante è il concetto di miniaturizzazione, ossia di realizzare circuiti integrati sempre più piccoli e veloci. Ciò comporta un generale aumento di temperatura e pertanto i progettisti sono stati forzati ad introdurre trappole di calore e substrati conduttivi in modo da favorire la dissipazione.

Infine, in sistemi tribologici, la possibilità di dissipare calore prodotto per attrito permette alla resina di subire una degradazione minore e di aumentare la vita dei componenti sottoposti ad usura.

Da quanto affermato fino ad ora, si evince l'importanza dei termoplastici conduttivi e, infatti, se ne registra una continua e rapida crescita della domanda, in particolare nell'elettronica, nell'elettrico e nell'*automotive*.

Capitolo 2

Meccanismi e modelli di trasmissione del calore

In questo capitolo sono descritti i tre meccanismi con i quali avviene la trasmissione del calore, ossia conduzione, convezione e irraggiamento. In seguito vengono descritti i principali modelli di trasmissione del calore nei materiali compositi, i quali permettono di determinare a priori i valori di conducibilità di un materiale composito a partire dalle caratteristiche termiche e morfologiche dei singoli costituenti e dalle frazioni volumetriche. Ci si è soffermati su vari modelli specifici a seconda della forma del rinforzo; in particolare è riportata un'analisi approfondita su compositi caricati con microsferiche cave.

2.1 Meccanismi di trasmissione del calore nei materiali

I meccanismi di trasmissione del calore nei materiali sono essenzialmente tre, ossia conduzione, convezione e irraggiamento. La conduzione è la modalità di trasporto di calore tipica dei solidi e dei fluidi in quiete ed avviene in assenza di movimento apparente di materia. Interessa lo scambio di calore tra due corpi a contatto o tra parti dello stesso corpo che si trovano a temperature diverse. Il trasferimento di calore avviene essenzialmente grazie alla diffusione termica delle molecole, le quali scambiano energie con altre molecole a temperatura diversa. Nei metalli deve essere tenuto in considerazione anche il contributo legato al movimento degli elettroni, i quali, muovendosi all'interno del metallo, possono anch'essi trasferire il proprio contributo energetico.

La convezione riguarda tipicamente lo scambio di calore tra un solido e un fluido in movimento che lambisce la superficie del solido. È un meccanismo di trasporto di calore che avviene in presenza di moto macroscopico da parte del fluido.

L'irraggiamento è una modalità di trasporto di calore associata alla propagazione di onde elettromagnetiche emesse dai corpi in funzione dell'energia posseduta. Questo meccanismo è legato alla differenza di temperatura tra un corpo e gli oggetti circostanti, non richiede che vi sia contatto e avviene anche nel vuoto.

2.1.1 Conduzione

Si considerino due piastre poste ad una distanza Y , aventi inizialmente temperatura T_0 . Se si riscalda la piastra inferiore ad una temperatura T_1 , si origina un gradiente di temperatura. Nei primi istanti il materiale a stretto contatto con la piastra inferiore si porta anch'esso alla temperatura T_1 , in seguito dopo un certo tempo si raggiunge un profilo di temperatura lineare. Se si vuole mantenere stabile il profilo di temperatura ottenuto, è necessario fornire una certa quantità di calore Q al sistema. Si ha quindi:

$$\frac{Q}{A} \propto \frac{T_1 - T_0}{0 - Y} \quad (2.1)$$

Il coefficiente di proporzionalità tra il flusso termico, dato dal rapporto tra portata e superficie, e la differenza spaziale di temperatura è dato dalla conducibilità termica λ . Considerando che il trasferimento di calore avviene omogeneamente lungo gli assi x e z , si ha che in termini differenziali il calore trasferito alla quota y è:

$$q_y = -k \frac{dT}{dy} \quad (2.2)$$

Passando in notazione vettoriale, nel caso di un mezzo isotropico, in coordinate rettangolari si ha:

$$q = -k \nabla T \quad (2.3)$$

Si può facilmente dimostrare che la conduzione è un meccanismo di trasporto per diffusione.

Si definisce infatti la diffusività termica α come il rapporto tra la conducibilità termica e il prodotto tra densità ρ e il calore specifico c_p , come illustrato nell'equazione 2.4:

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \quad (2.4)$$

L'equazione 2.3, nota anche come Legge di Fourier, può essere riscritta in funzione della diffusività termica come segue:

$$q = -k\nabla T = -\alpha\nabla(\rho c_p T) \quad (2.5)$$

La conducibilità termica è una proprietà di trasporto e pertanto ci si aspetta che vari a seconda della struttura della materia, oltre che in funzione di temperatura e pressione. In particolare se si considera solamente lo stato gassoso, si osservano delle differenze di λ a seconda che si trattino gas puri monoatomici o poliatomici. Nel primo caso l'energia messa in gioco è quella di traslazione, mentre nel secondo caso vi è la presenza anche delle componenti energetiche rotazionali e vibrazionali. Inoltre nella maggior parte dei casi non si ha a che fare con gas puri, ma piuttosto con miscele gassose. Nel caso di gas puri monoatomici, il modello più utilizzato per la determinazione della conducibilità termica a basse pressioni è il modello di Chapman – Enskog secondo il quale si ha:

$$k = 1.9891 \cdot 10^4 \cdot \frac{T^{1/2}/[PM]^{1/2}}{\sigma^2 \cdot \Omega_K} \quad (2.6)$$

I parametri σ e Ω_K indicano rispettivamente il diametro di collisione e l'integrale di collisione. Nel caso di gas puri poliatomici, invece, il modello più utilizzato per la determinazione della conducibilità termica a basse pressioni è il modello di Eucken secondo il quale si ha:

$$k = \left(c_p + \frac{5}{4} \frac{R}{PM} \right) \cdot \mu \quad (2.7)$$

in cui R è la costante dei gas e μ la viscosità del gas. In entrambi i modelli si nota che la conducibilità termica aumenta all'aumentare della temperatura, mentre la variazione della pressione non è influente. Nel caso delle miscele a bassa pressione si ha, invece:

$$k_{mix} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i k_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (2.8)$$

con

$$\phi_{ij} = \frac{[1 + (\mu_i/\mu_j)^{1/2} \cdot (PM_j/PM_i)^{1/4}]^2}{[8 \cdot (1 + PM_i/PM_j)]^{1/2}} \quad (2.9)$$

Per quanto concerne i liquidi è difficile stimare la conducibilità, pertanto vengono utilizzate correlazione empiriche basate sulle evidenze sperimentali.

Per i solidi esistono moltissimi modelli a seconda della struttura.

2.1.2 Convezione

Si considerino due elementi di volume con lo stesso gas, la stessa pressione e temperature diverse. In un fluido a variazioni di temperatura corrispondono variazioni di densità e quindi di massa dal momento che il volume è costante. Diversa massa comporta diversa gravità e quindi diverse forze di galleggiamento, le quali causano un moto relativo tra i volumi; dove la densità è minore, l'elemento di volume tenderà a salire. Si ha quindi un movimento relativo del fluido, che avviene indipendentemente dalle forze esterne, ed è causato solamente dalla differenza di temperatura tra regioni del fluido. Si parla in questo caso di convezione naturale. Nel caso in cui il moto del fluido sia determinato da forze esterne, il campo di moto può essere valutato a prescindere dalla distribuzione della temperatura nel sistema.

Nella convezione forzata, il flusso termico scambiato tra una superficie ed un fluido a contatto è descritto dalla seguente equazione:

$$q = h \cdot (T_s - T_\infty) \quad (2.10)$$

in cui h indica il coefficiente di scambio termico, espresso in $W/m^2 \cdot k$, T_s indica la temperatura della parete e T_∞ la temperatura del fluido.

2.1.3 Irraggiamento

Si consideri un solido avente temperatura T_s immerso in un ambiente avente temperatura $T_e < T_s$. Nel tempo si osserva una diminuzione di T_s , fino al raggiungimento dell'equilibrio con l'ambiente; ne consegue, pertanto, che si assiste ad una diminuzione di energia interna. Si ha, infatti, un flusso termico netto negativo in quanto il contributo fornito dalla radiazione dall'ambiente al solido è, in valore assoluto, minore rispetto all'emissione di energia dal corpo all'ambiente. L'energia che viene messa in gioco dal solido è dovuta ad oscillazioni o a transizioni di elettroni costituenti la materia, le quali sono sostenute dalla temperatura alla quale si trova il solido. Viene dunque prodotta energia che si propaga nell'ambiente come flusso di particelle (fotoni e quanti) e come onda elettromagnetica. Le radiazioni termiche che colpiscono un corpo sono caratterizzate da lunghezze d'onda diverse e direzioni diverse e possono essere trasmesse, riflesse o assorbite. Nei corpi opachi l'energia viene in parte assorbita e in parte riflessa, nei corpi semitrasparenti l'energia viene in parte assorbita e in parte trasmessa, mentre nei corpi trasparenti tutta l'energia viene trasmessa. Dal momento che nella valutazione dell'irraggiamento la quantità di energia è quella assorbita, si evince che i corpi trasparenti non partecipano allo scambio termico per irraggiamento. Di conseguenza riveste grande importanza il corpo nero in quanto è in grado di assorbire tutta l'energia che lo investe. Secondo la legge di Stefan-Boltzmann per un corpo nero si ha che il flusso di energia emessa da un corpo nero q_{eN} , espresso in $[W/m^2]$, vale:

$$q_{eN} = \sigma \cdot T_s^4 \quad (2.11)$$

Il parametro σ indica la costante di Stefan-Boltzmann e vale $5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4}$, mentre T indica la temperatura assoluta, espressa in kelvin.

Per un corpo comune, invece la legge di Stefan-Boltzmann viene leggermente modificata e si ha:

$$q_e = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_s^4 \quad (2.12)$$

Il termine q_e indica il flusso di energia emessa da un certo corpo, mentre ε è un parametro che indica l'emissività di questo corpo ed è un numero compreso tra 0 e 1.

Il flusso di energia assorbita dal corpo q_a vale:

$$q_a = \alpha G = \alpha \cdot \sigma \cdot T_e^4 \quad (2.13)$$

Il parametro α indica l'assorbanza del corpo ed è un numero compreso tra 0 e 1, G indica invece l'irradiazione ed è espresso anch'esso in $[W/m^2]$ come i flussi di energia.

A partire da queste equazioni si ha che il flusso di energia scambiato per irraggiamento q_{irr} complessivamente vale:

$$q_{irr} = q_e - q_a = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_s^4 - \alpha \cdot \sigma \cdot T_e^4 \quad (2.14)$$

Nell'ipotesi di corpo grigio si ha $\varepsilon = \alpha$ e pertanto l'equazione 2.14 diventa:

$$q_{irr} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_s^4 - T_e^4) \quad (2.15)$$

Di questi tre meccanismi solamente la conduzione dipende quindi dalla conducibilità termica del materiale.

2.2 Principali modelli di trasmissione del calore nei materiali compositi

È già stato anticipato al paragrafo 1.2.3 che i polimeri termoconduttivi non sono in grado di eguagliare la conducibilità termica dei metalli. Tuttavia in moltissime applicazioni, si utilizza un materiale molto più conduttivo di quanto sia realmente necessario. Nasce pertanto l'esigenza di stimare un certo valore target di λ per il quale il comportamento termico dei polimeri termoconduttivi sia confrontabile con quello dei metalli.

A tal proposito si consideri un modello semplificato monodimensionale nel quale avviene il trasferimento del calore attraverso una superficie piana. Non vengono prese in considerazione eventuali perdite nei bordi e nei contorni della placchetta, si suppongono condizioni statiche e si trascura l'irraggiamento. Ne consegue che il calore prodotto da una sorgente viene trasferito attraverso la placchetta per conduzione e rimosso dalla superficie

esterna opposta alla sorgente tramite convezione. Le equazioni coinvolte, rispettivamente per conduzione e convezione, sono la 2.16 e la 2.17:

$$T_1 - T_2 = \frac{q \cdot s}{A \cdot k} \quad (2.16)$$

$$T_2 - T_a = \frac{q}{A \cdot h} \quad (2.17)$$

in cui T_1 e T_2 sono le temperature sulle due facce della placchetta, T_a è la temperatura ambiente, q è la potenza, A è l'area di scambio, s è lo spessore, k è il coefficiente di conduzione termica e h è il coefficiente di convezione termica.

Si considerino, inoltre, nello specifico una potenza di 5 W , uno spessore di 2 cm e un'area di scambio di 20 cm^2 . Viene quindi calcolata la variazione di temperatura totale come somma dei contributi conduttivi e convettivi, in funzione del tipo di materiale. In definitiva si ha che tanto minore è il ΔT totale del sistema, tanto più efficiente sarà il trasferimento di calore.

Per quanto riguarda il contributo legato alla conduzione si consideri Tabella 2.1.

Tabella 2.1 Conducibilità termica di diverse famiglie di materiali e conseguente ΔT .

Materiali	k [W/mK]	$\Delta T_{\text{conduzione}}$ [°C]
Plastiche espanse	0.02	2500
PP convenzionale	0.2	250
Vetro	2	25
PP termoconduttivo	20	2.5
Alluminio	200	0.25
Diamante	2000	0.025

In Tabella 2.1 sono esposti alcuni materiali appartenenti a differenti famiglie, ai quali è associato un caratteristico valore di k , sulla base del quale è stato calcolato il ΔT tramite l'equazione 2.16. Si nota che un aumento di un ordine di grandezza di k produce una

diminuzione di un ordine di grandezza in termini di ΔT ; tuttavia la caduta di temperatura non è lineare con k . Se si misurano i differenziali termici, i quali sono una misura dell'efficienza del trasferimento di calore, si nota ad esempio, infatti, che passando da PP convenzionale a vetro si ha una caduta di temperatura di $225\text{ }^\circ\text{C}$, mentre passando da PP termoconduttivo ad alluminio la caduta di temperatura è di soli $2.25\text{ }^\circ\text{C}$. Pertanto ne consegue che aumentare il valore di k oltre un certo limite comporta dei benefici molto limitati, a testimonianza del fatto che spesso vengono utilizzati materiali molto più conduttivi del necessario. Per quanto riguarda la convezione si hanno due situazioni a seconda che la convezione sia libera o forzata. Il coefficiente h per l'aria in condizioni statiche di convezione libera vale $3 - 6\text{ W/m}^2\text{K}$, mentre in condizioni forzate cresce all'incirca con il quadrato della velocità. Ragionevolmente si assumono $h_{lib} = 5\text{ W/m}^2\text{K}$ e $h_{forz} = 50\text{ W/m}^2\text{K}$. Utilizzando l'equazione 2.17 si possono calcolare le differenze di temperatura nelle due situazioni e si ottiene $\Delta T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ per la convezione libera e $\Delta T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ per la convezione forzata, indipendentemente dal valore di k . In seguito a questi brevi calcoli si ricava che in caso di convezione libera il ΔT derivante dalla convezione è sempre preponderante rispetto al modo per conduzione, ad eccezione di materiali altamente isolanti, mentre in caso di convezione forzata il ΔT derivante dalla convezione è superiore a quello per conduzione già per sistemi caratterizzati da $k \cong 1\text{ W/mK}$.

Elaborando i dati si ottiene un andamento del gradiente di temperatura totale $\Delta T = T_1 - T_a$ in funzione del coefficiente di conduzione k come quello riportato in Figura 2.1.

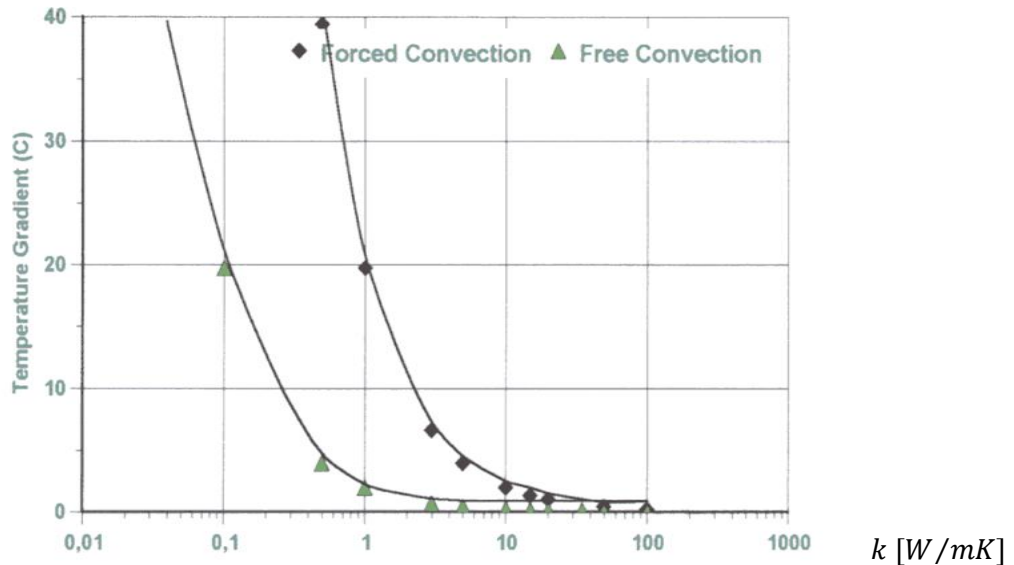


Figura 2.1. Andamento del gradiente di temperatura in funzione di k e del tipo di convezione.

Si evince pertanto che gradienti di temperatura modesti attraverso la placchetta si ottengono per valori di $k \cong 1 - 2 \text{ W/mK}$ nel caso di convezione libera e $k \cong 10 - 20 \text{ W/mK}$ nel caso di convezione forzata. Al di sopra di tali valori, le curve si appiattiscono in quanto la modalità di trasmissione del calore è limitata per convezione e non per conduzione.

L'elaborazione degli stessi dati permette di evidenziare anche l'andamento del ΔT totale in funzione del coefficiente di convezione h , come illustrato in Figura 2.2, per diversi materiali. Si ha che le plastiche tradizionali, caratterizzate da $k = 0.2 \text{ W/mK}$, sono raffigurate con una curva continua spessa, il PP termoconduttivo, caratterizzato da $k = 20 \text{ W/mK}$, è raffigurato con una curva continua sottile e l'alluminio, caratterizzato da $k = 160 \text{ W/mK}$ è raffigurato con una serie di quadratini.

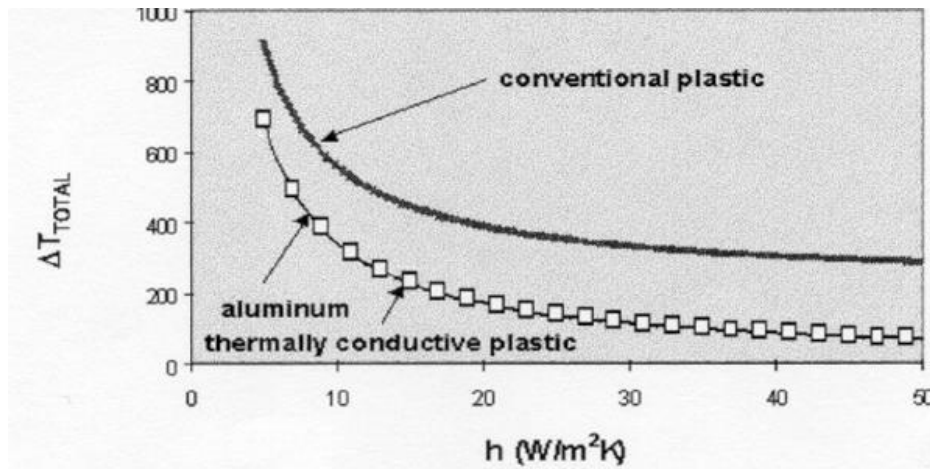


Figura 2.2. Andamento del gradiente di temperatura in funzione di h e del tipo di materiale.

Dal grafico si può notare che le curve relative all'alluminio e al PP termoconduttivo sono praticamente sovrapposte sia per bassi che per alti valori di h , ossia sia in condizioni di convezione libera che forzata. La curva rappresentante le plastiche tradizionali, invece, ha un andamento simile, ma a parità di h presenta dei gradienti di temperatura superiori.

Si può affermare quindi che aumentare il coefficiente k da 0.2 W/mK a 20 W/mK comporta una differenza ingente nel trasferimento di calore complessivo, mentre un ulteriore aumento fino a 160 W/mK ha effetto scarso o addirittura nullo.

In definitiva, a partire da questo modello semplificato, si evince che plastiche termoconduttive, caratterizzate da un coefficiente di conduzione termica k compreso tra $1 - 2 \text{ W/mK}$ e 20 W/mK , sono in grado di trasferire calore come i materiali metallici, soprattutto in condizioni di convezione libera; mantenendo tuttavia la flessibilità progettuale tipica dei termoplastici.

2.2.1 I primi modelli

Si affronta ora la tematica non più da un punto di vista dei meccanismi di trasferimento del calore, ma da un punto di vista microscopico, considerando in particolare quanto avviene nei materiali compositi. È evidente l'importanza di conoscere dei modelli che rappresentino

l'andamento della conduzione termica, in modo da stimare a priori le prestazioni che possono essere ottenute a partire dalle caratteristiche dei materiali costituenti e dalle frazioni ponderali o volumetriche con le quali essi sono presenti. Tipicamente questi modelli derivano inizialmente da basi teoriche ed in seguito vengono adattati alle evidenze sperimentali. I due modelli limite, derivanti da considerazioni puramente teoriche sviluppate negli anni '60 – '70, sono il “*lower bound*” e l’“*upper bound*” o regola della mescolanza. Il “*lower bound*” rappresenta la condizione peggiore e più inefficiente, nella quale tutte le particelle conduttive sono orientate perpendicolarmente alla direzione del flusso di calore. In questo caso si ha che il calore deve passare attraverso il polimero e poi attraverso le particelle conduttive, dunque senza che ne venga sfruttata l'orientazione. Secondo questo modello la conducibilità termica del composito è data dalla seguente equazione:

$$\lambda_c = \frac{1}{\frac{\phi_m}{\lambda_m} + \frac{\phi_f}{\lambda_f}} \quad (2.18)$$

I pedici c, m, f utilizzati nell'equazione indicano rispettivamente il riferimento a composito, matrice e particelle; ϕ indica la frazione volumetrica di particelle.

Il modello “*upper bound*” rappresenta, invece, la condizione fisica migliore, nella quale tutte le particelle conduttive sono orientate nella direzione di trasmissione del calore e non vi sono inefficienze di contatto tra esse. Secondo questo modello la conducibilità del composito viene calcolata come media pesata della conducibilità termica dei singoli componenti. Si ha pertanto:

$$\lambda_c = \lambda_f \cdot \phi_f + \lambda_m \cdot \phi_m \quad (2.19)$$

È evidente che i due modelli limite sono ideali e i risultati reali saranno situati in una regione compresa tra le due curve. In Figura 2.3 sono esposti andamenti esemplificativi dell'andamento della conducibilità termica in un materiale composito. Dal momento che si tratta di un composito ottenuto a partire una matrice polimerica avente bassa conducibilità e da particelle metalliche aventi elevata conducibilità, ne consegue che la differenza tra i valori di λ_c previsti dai due modelli teorici è abissale.

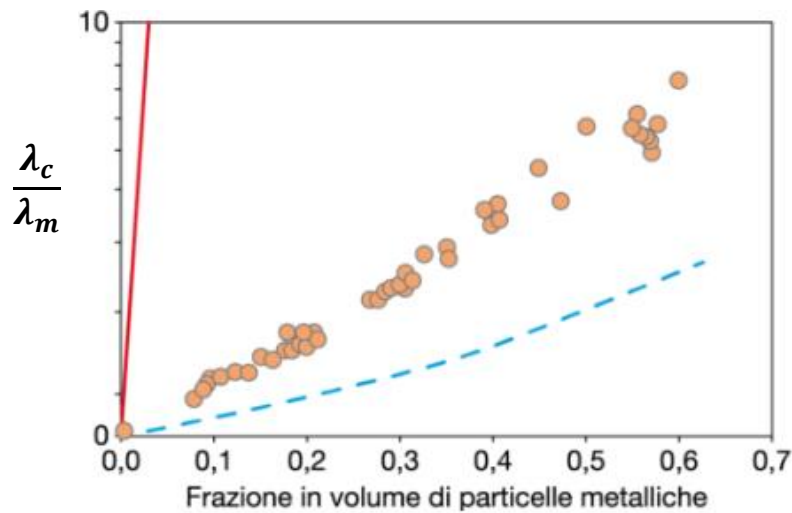


Figura 2.3. Andamento conducibilità termica in materiali compositi secondo modello *lower bound* e *upper bound*.

Dalla Figura 2.3, si nota che i valori sperimentali si avvicinano più al modello *lower bound* e pertanto generalmente vengono determinati nuovi modelli da applicare a casi sperimentali a partire da quest'ultimo. Le modifiche vengono effettuate tenendo in considerazione la dimensione delle particelle, il fattore di forma che le caratterizza e alcuni fenomeni chimico-fisici che ne controllano la conducibilità, quali la resistenza di contatto tra le particelle. Essa è, infatti, la grandezza che quantifica l'inefficienza del passaggio di calore da una particella all'altra.

Affinché modelli teorici più complessi siano rappresentativi dei dati sperimentali, devono essere rispettati una serie di requisiti.

1. Innanzitutto si devono possedere informazioni dettagliate riguardanti la preparazione dei campioni e il *processing* del materiale.
2. I dati devono essere relativi a frazioni volumetriche di particelle appartenenti ad un ampio range di valori.
3. I dati relativi alla conducibilità termica delle materie prime devono essere disponibili nello stesso range di temperatura al quale vengono valutati i compositi.
4. Devono essere utilizzate tecniche sperimentali affidabili e riproducibili.

5. L'interfaccia tra matrice e rinforzo deve essere continua, senza presentare vuoti.
6. Il composito deve essere formato solamente da matrice e fase dispersa.
7. Forma, dimensione e orientazione spaziale della fase dispersa deve essere la stessa nel modello teorico e nella realizzazione sperimentale.

Come anticipato in precedenza, la conducibilità termica viene influenzata dalla forma delle particelle e di conseguenza sono stati sviluppati una serie di modelli teorici relativi alla specifica forma delle particelle di carica immesse. Nel caso delle particelle sferiche si possono considerare due diversi approcci.

Il primo approccio prevede la formazione di un *network* continuo delle particelle, le quali si compenetrano completamente, all'interno della matrice e considera separatamente i contributi provenienti dalle due fasi. Utilizzando questo modello viene determinata la conducibilità effettiva del composito applicando la teoria della percolazione. Sulla base di queste considerazioni, a partire dalla regola delle mescolanze, sono stati sviluppati modelli di interazione più complessi che fittano con maggiore accuratezza i dati sperimentali.

Il secondo approccio prevede che il materiale composito si comporti come un materiale omogeneo, nel quale ogni particella di carica si comporta come un'entità isolata. In questo modello l'effetto della fase dispersa sulla conducibilità termica della matrice viene minimizzato, soprattutto per basse frazioni volumetriche di carica. In questo caso sono stati sviluppati modelli complessi a partire dal modello *lower bound*. In Figura 2.4, si può vedere una schematizzazione dei due modelli.

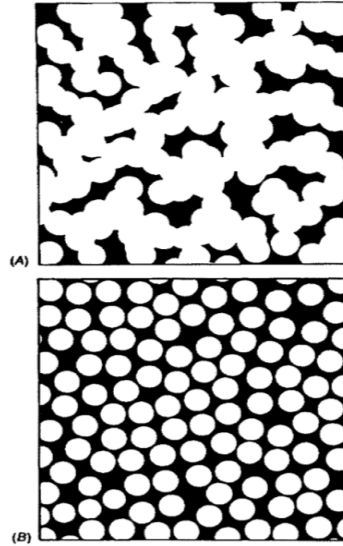


Figura 2.4. Schematizzazione dei diversi comportamenti delle particelle di carica immerse nella matrice.

Un primo modello sviluppato a partire dalla considerazione di particelle isolate e quindi dal modello *lower bound*, è il modello di Bruggeman, il quale viene descritto dalla seguente equazione:

$$\phi_m \cdot \frac{[\lambda_m - \lambda_c]}{\lambda_m + (d - 1) \cdot \lambda_c} + \phi_f \cdot \frac{[\lambda_f - \lambda_c]}{\lambda_f + (d - 1) \cdot \lambda_c} = 0 \quad (2.20)$$

Il significato di pedici e parametri è già stato esplicitato nei modelli limite, rispetto ai quali si ha l'introduzione della costante d , la quale assume un valore pari a 3 nel caso di materiali isotropici. Teoricamente secondo questo modello si raggiunge la soglia di percolazione per $\phi_f = 0.33$, sperimentalmente è molto difficile osservare ciò, ad eccezione di sistemi nei quali la matrice non è una fase continua. Gurland ha dimostrato che, nel caso si microsferi disperse nella matrice, la formazione di un *network* continuo avviene per $\phi_f = 0.35$. Tuttavia il raggiungimento di un *network* continuo, ossia della soglia di percolazione, non comporta discontinuità e quindi variazioni di ordini di grandezza di conducibilità termica. Questa importante differenza rispetto alla conducibilità elettrica suggerisce che la presenza di un *network* continuo non modifica le modalità con le quali avviene il trasferimento termico nei materiali compositi.

Uno sviluppo è stato riportato da Torquado, il quale, per adattare al meglio i dati sperimentali al modello teorico, ha sviluppato un'estensione in serie secondo la quale si ha:

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot [(\lambda_f - \lambda_m)/\lambda_m]^n \quad (2.21)$$

in cui A_n a sua volta vale:

$$A_1 = \phi_f \quad (2.22)$$

$$A_2 = \frac{\phi_m \cdot \phi_f}{d} \quad (2.23)$$

$$A_3 = \frac{\phi_m \cdot \phi_f}{d} \cdot [\phi_m + (d - 1)\phi_f] \quad (2.24)$$

Questo modello si basa su considerazioni statistiche riguardanti le perturbazioni che circondano le singole particelle di carica in un sistema bifase nel quale le particelle sono disperse nella matrice. Per sistemi nei quali la differenza di conducibilità tra carica e matrice è ridotta sono sufficienti i tre parametri A_1, A_2, A_3 , mentre se $\frac{\lambda_f}{\lambda_m} > 2$ sono necessari ulteriori parametri A_n e una conoscenza dettagliata della microstruttura locale. Dal momento che solitamente $\frac{\lambda_f}{\lambda_m} > 2$, ne consegue che l'equazione 2.21 viene raramente utilizzata e sostituita dalla 2.25. Si ha:

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cdot \phi_f^n \quad (2.25)$$

Il termine B_n indica un'integrale multidimensionale, il cui valore è stato determinato per una serie di cariche ideali. Il problema di questo modello riguarda però il fatto che è valido solo per basse frazioni volumetriche di particelle, mentre per alte i risultati che si ottengono non sono affidabili e compatibili con i dati sperimentali. Ciò è dovuto al fatto che in generale i modelli statistici richiedono più informazioni riguardanti la microstruttura di quelle solitamente disponibili. Tutti i modelli descritti appartengono alla categoria dei modelli del primo ordine.

Percorrendo un altro approccio, secondo il quale non è necessaria una conoscenza dettagliata della microstruttura, sono stati teorizzati dei modelli del secondo ordine. Hashin e Shtrikman hanno formulato la seguente equazione valida per particelle sferiche disposte casualmente all'interno della matrice:

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = \frac{1 + (d - 1)\phi\beta}{1 - \phi\beta} \quad (2.26)$$

in cui:

$$\beta = \frac{\lambda_f - \lambda_m}{\lambda_f + (d - 1)\lambda_m} \quad (2.27)$$

e $d = 3$ come nelle equazioni precedenti.

Un altro modello è stato presentato da Hamilton e Crosser. In formule si ha:

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = \frac{\lambda_f + N\lambda_m - N\phi(\lambda_m - \lambda_f)}{\lambda_f + N\lambda_m + \phi(\lambda_m - \lambda_f)} \quad (2.28)$$

in cui N è una costante empirica che vale 2 nel caso di particelle sferiche.

Infine anche Hatta e Taya hanno sviluppato un modello sulla base dell'analogia tra conducibilità termica e modulo elastico secondo il quale si ha:

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = 1 + \frac{\phi}{S(1 - \phi) + \frac{\lambda_m}{\lambda_f - \lambda_m}} \quad (2.29)$$

in cui $S = 1/3$ per particelle sferiche.

Un ulteriore aggiornamento di questi modelli è stato proposto da Nielsen. Egli ha formulato un modello per la conducibilità termica dei compositi basato sulle equazioni di Kerner, le quali descrivono l'andamento del modulo elastico in un sistema bifase. Rispetto ai modelli precedenti rappresentati dalle equazioni 2.26, 2.28 e 2.29, in questo modello, oltre alla conducibilità relativa delle due fasi, viene tenuto in considerazione l'effetto di ϕ_{max} , ossia il massimo fattore di riempimento della carica. Ciò è molto importante dal momento che permette di ovviare alle problematiche relative ai compositi con elevata percentuale di carica, i quali possono essere analizzati con precisione con questo modello. Inoltre, la validità non è relativa solamente a particelle sferiche, in quanto il modello può essere opportunamente

modificato e adattato anche ad altre forme e orientazioni mediante determinati coefficienti.

In formule si ha:

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = \frac{1 + (A - 1)B\phi}{(1 - \psi B\phi)} \quad (2.30)$$

con

$$\psi = 1 + \frac{(1 - \phi_{\max})}{\phi_{\max}^2} \quad (2.31)$$

e

$$B = \frac{\frac{\lambda_f}{\lambda_m} - 1}{\frac{\lambda_f}{\lambda_m} + A - 1} \quad (2.32)$$

Il coefficiente A dipende invece dalla geometria e dall'orientazione delle particelle di carica. In Tabella 2.2 sono illustrati i valori di A in funzione della tipologia di carica e dell'*aspect ratio* ricavati da Nielsen, mentre in Tabella 2.3 si possono notare i massimi fattori di riempimento.

Tabella 2.2. Valori del parametro A in funzione della tipologia di carica e dell'*aspect ratio*.

Tipologia di carica	<i>l/D</i>	A
Microsfere	1	2.5
Particelle isotrope	1	3.5
Fibre random, 3D	2	2.58
Fibre random, 3D	4	3.08
Fibre random, 3D	6	3.88
Fibre random, 3D	10	5.93
Fibre random, 3D	15	9.83
Fibre random, 3D	35	30
Fibre parallele orientate uniassialmente	-	$2l/D$
Fibre perpendicolari orientate uniassialmente	-	0.5

Tabella 2.3. Valori di ϕ_{max} in funzione della tipologia di carica, della forma e della struttura.

Tipologia di carica	Forma	Struttura	ϕ_{max}
Generica	Microsfere	Esagonale	0.7405
Generica	Microsfere	Cubica a facce centrate	0.7405
Generica	Microsfere	Cubica a corpo centrato	0.60
Generica	Microsfere	Cubica semplice	0.524
Generica	Microsfere	<i>Random loose</i>	0.601
Generica	Microsfere	<i>Random close</i>	0.637
Generica	Irregolare	<i>Random close</i>	~ 0.637
Talco	Scaglie	Random 3D	0.40 – 0.56
Mica	Scaglie	Random 3D	0.38 – 0.45
Wollastonite	Fibre	Random 3D	0.62
Amianto	Fibre	Random 3D	0.60
Vetro/carbonio	Fibre	Random 3D, $l/D = 10$	0.42
Generica	Microsfere	Bimodale, $d_2/d_1 = 7$	0.85
Generica	Microsfere	Broad	0.70

In Figura 2.5 si può osservare un confronto tra i modelli di Hashin e Shtrikman, Hamilton e Crosser, Hatta e Taya con il modello di Nielsen.

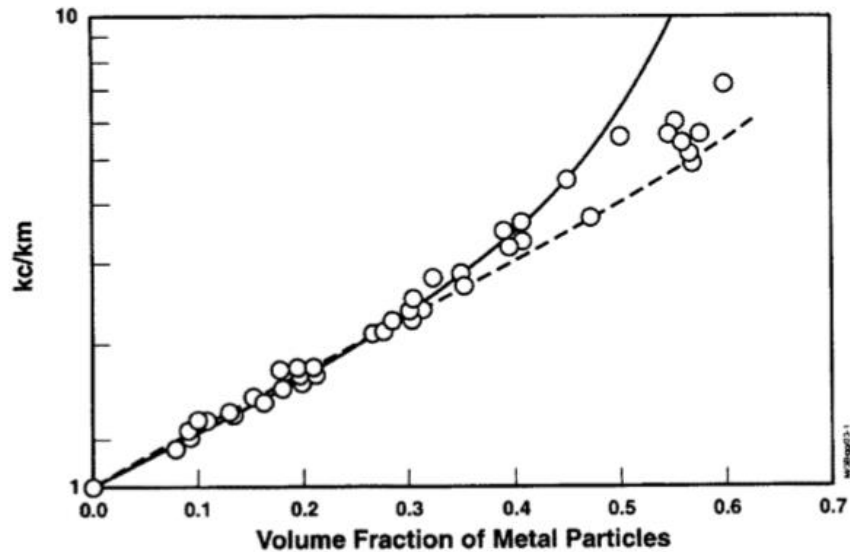


Figura 2.5. Confronto tra il modello di Nielsen e i modelli di Hashin e Shtrikman, Hamilton e Crosser, Hatta e Taya sull'andamento della conducibilità termica in compositi caricati con particelle sferiche.

Si può notare che per $\phi_f < 0.3$ il modello di Nielsen (curva continua) è perfettamente in accordo con i precedenti (curva tratteggiata), mentre per $\phi_f > 0.3$ si ha una divergenza ed in particolare il modello di Nielsen sovrastima la conducibilità termica del composito. Questo fatto è tanto più marcato quanto più ϕ_f si avvicina a ϕ_{max} . Nel modello di Nielsen, in Figura 2.5 viene considerato $\phi_{max} = 0.637$. Le differenze riscontrate per elevate frazioni volumetriche sono dovute al grado di formazione oppure alla mancanza di formazione di *network* interparticellari all'interno della matrice. Nel caso in esame, i dati sperimentali mostrano chiaramente che non vi è un significativo grado di interazione tra le particelle sferiche per $\phi_f > 0.3$. Dal momento che i dati sperimentali si collocano in una regione compresa tra i due tipi di modelli, si evince però che comunque c'è in parte interazione tra le particelle, anche se questa è difficilmente determinabile.

In ogni caso entrambi i modelli descrivono piuttosto bene i dati sperimentali; si può notare, infatti, un notevole miglioramento rispetto ai modelli *lower bound* e *upper bound*.

Per avere delle previsioni più precisi riguardanti i compositi molto carichi, sono stati sviluppati dei modelli del terzo e del quarto ordine, i quali necessitano però di informazioni riguardanti la microstruttura del composito.

In Figura 2.6 è invece rappresentato l'andamento della conducibilità termica relativa del composito in funzione del rapporto λ_f/λ_m , con curve parametriche a diverse frazioni volumetriche secondo i comuni modelli del secondo ordine (SOLBM) e quello di Nielsen.

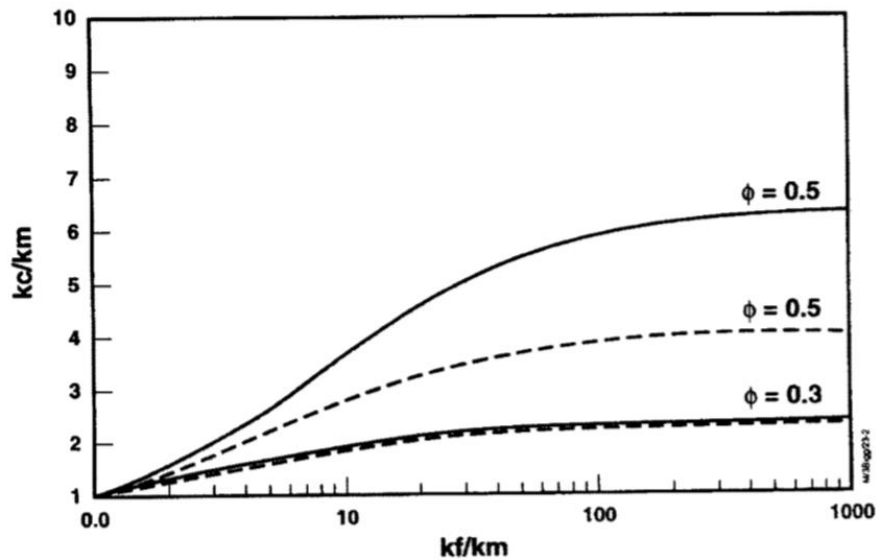


Figura 2.6. Andamento della conducibilità del composito in funzione di λ_f/λ_m e di ϕ .

Questo grafico mostra diversi aspetti interessanti. Innanzitutto si nota che per $\phi_f = 0.3$ il modello di Nielsen (curva continua) è in perfetto accordo con i modelli SOLBM (curva tratteggiata), mentre vi è una grande discrepanza per $\phi_f = 0.5$, a conferma di quanto rilevato in precedenza. Inoltre, si osserva che in entrambi i modelli, in corrispondenza di un rapporto $\lambda_f/\lambda_m > 100$, l'aumento di conducibilità termica che si riscontra nel composito è praticamente trascurabile. Questa osservazione assume una grande importanza se si considera che nei metalli il rapporto $\lambda_f/\lambda_m \cong 1000$, mentre in alcune cariche inorganiche ceramiche, come ad esempio CaO, MgO e Al_2O_3 , $\lambda_f/\lambda_m \cong 100$ nel caso di matrici polimeriche. Ciò significa che sfruttando il fatto che i polimeri sono altamente isolanti, si

possono ottenere dei compositi con conducibilità termica comparabile sia immettendo particelle di materiale metallico che particelle di materiale ceramico. Ne consegue che si possono ottenere compositi conduttivi termicamente ed isolanti elettricamente con una densità di molto inferiore a quella che si avrebbe utilizzando compositi metallici.

In Figura 2.7 viene esplicitato ancora più chiaramente che un aumento del rapporto λ_f/λ_m da 100 a 1000 è sostanzialmente ininfluenza. Gli andamenti raffigurati assecondano il modello di Nielsen nel caso di particelle sferiche disposte casualmente.

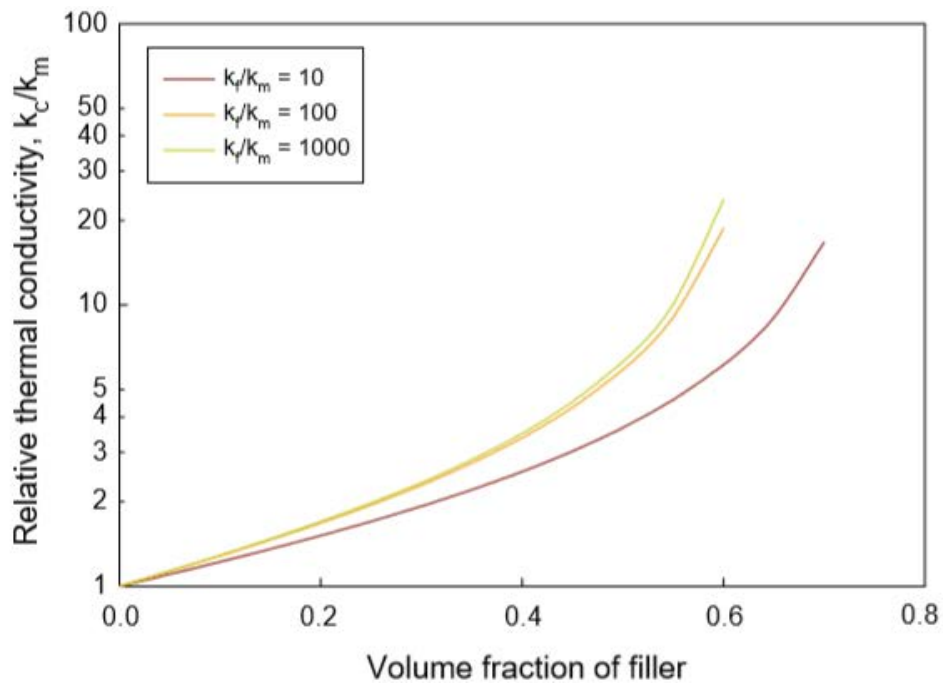


Figura 2.7. Andamento della conducibilità del composito in funzione di λ_f/λ_m e di ϕ .

Infine, solamente nel caso in cui carica e matrice abbiano una conducibilità termica simile, Hashin e Shtrikman hanno sviluppato un modello *upper bound*, con il quale la conducibilità termica del composito viene ricavata tramite la seguente equazione:

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = \frac{\lambda_f \cdot [1 + (d - 1) \cdot (1 - \phi) \cdot b]}{\lambda_m \cdot [1 - (1 - \phi) \cdot b]} \quad (2.33)$$

in cui

$$b = \frac{\lambda_m - \lambda_f}{\lambda_m + (d - 1) \cdot \lambda_f} \quad (2.34)$$

Come anticipato in precedenza, i modelli del secondo ordine hanno il vantaggio di poter essere applicati anche a particelle di forma irregolare. È sufficiente infatti modificare i valori dei parametri d, N, S, A rispettivamente dei modelli di Hashin e Shtrikman, Hamilton e Crosser, Hatta e Taya e Nielsen. Per particelle di forma irregolare caratterizzate da un rapporto $\lambda_f/\lambda_m > 100$ e da una granulometria compresa tra $10 \mu\text{m}$ e 0.60mm , vengono posti $d = 4, N = 3, S = 0.25, A = 3.5$.

Per particelle di forma irregolare, come si può notare in Figura 2.8, sia i classici modelli SOLBM che il modello di Nielsen approssimano molto bene i dati sperimentali fino a $\phi_f = 0.4$, per frazioni volumetriche superiori, invece, il modello di Nielsen prevede dei valori di conducibilità superiori a quelli che vengono effettivamente ottenuti.

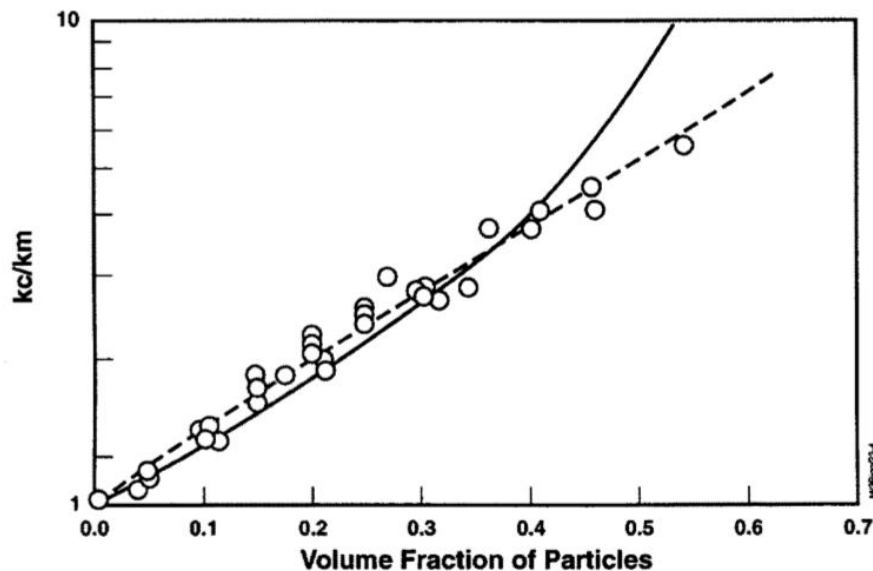


Figura 2.8. Confronto tra il modello di Nielsen e i modelli di Hashin e Shtrikman, Hamilton e Crosser, Hatta e Taya sull'andamento della conducibilità termica in compositi caricati con particelle aventi forma irregolare.

Un nuovo approccio per prevedere la conducibilità termica di un materiale composito formato da particelle sferiche, irregolari o fibre disperse casualmente in una matrice è stato

proposto da Agari. Questo modello si basa essenzialmente sulla media logaritmica della conducibilità termica dei due componenti. In formule si ha:

$$\lambda_c^n = \phi_m \cdot (C_1 \lambda_m)^n + \phi_f \lambda_f^{nC} \quad (2.35)$$

In questa espressione C_1 è un termine relativo all'effetto della carica sulla cristallinità della matrice polimerica e di conseguenza sulla conducibilità termica. In ogni caso il termine C_1 può essere approssimato ad 1 e pertanto si ottiene l'equazione semplificata 2.36 a partire dall'equazione 2.35:

$$(\lambda_c/\lambda_m)^n = \phi_m + \phi_f (\lambda_f/\lambda_m)^{Cn} \lambda_m^{n(C-1)} \quad (2.36)$$

in cui n è un indice relativo al grado di uniformità della dispersione della carica nella matrice. Se la dispersione è perfetta si ha $n = 0$ e di conseguenza si ottiene $\phi_m + \phi_f = 1$. Agari ha dunque assunto $n \neq 0$, ma sufficientemente vicino a 0 da rendere valida la seguente equazione:

$$(\lambda_c/\lambda_m)^n = 1 + n \log(\lambda_c/\lambda_m) \quad (2.37)$$

e quindi:

$$(\lambda_c/\lambda_m)^{Cn} = 1 + Cn \log(\lambda_f/\lambda_m) \quad (2.38)$$

Usando quest'espressione, l'equazione 2.36 diventa:

$$\log(\lambda_c/\lambda_m) = \phi_f C \log(\lambda_f/\lambda_m) \quad (2.39)$$

Il coefficiente C indica l'abilità delle particelle a formare un *network* continuo. La differenza principale tra Nielsen e Agari riguarda il fatto che il primo considera ϕ_{max} come parametro strutturale chiave, mentre il secondo considera la frazione volumetrica alla quale si osserva la formazione di un *network* continuo tra le particelle. È possibile, infine, determinare una relazione tra il parametro C e la frazione volumetrica critica per la formazione del *network* continuo. Si ha:

$$C = \log\left(\frac{1}{\phi_{cr}}\right) \quad (2.40)$$

Sperimentalmente ϕ_{cr} viene determinato come la frazione volumetrica alla quale si assiste un significativo cambio di pendenza nella curva che esprime l'andamento della resistività in funzione della concentrazione di carica.

Hatta e Taya hanno sviluppato un modello per determinare la conducibilità termica di compositi anche nel caso in cui le particelle siano a forma di scaglie, quali ad esempio mica e talco, i quali sono caratterizzati da un elevato *aspect ratio*. La formula finale è la stessa già presentata nell'indagine riguardante le particelle sferiche, ma in questo caso è necessario tenere in considerazione anche l'orientazione delle particelle data la particolare geometria di queste ultime. Se le scaglie sono tutte allineate lungo una lamina del composito, S dipende dalla modalità di misurazione della conducibilità termica. Possono, infatti, essere effettuate misurazioni nel piano, e in questo caso si parla di *in-plane thermal conductivity*, o attraverso lo spessore della lamina e quindi ortogonalmente all'orientazione delle scaglie, e in questo caso si parla di *through-plane thermal conductivity*. Nel primo caso il parametro S può essere calcolato mediante la seguente equazione:

$$S = \frac{\pi L}{4X} \quad (2.41)$$

con L diametro effettivo e X spessore della scaglia.

Nel caso in cui le scaglie siano orientate ortogonalmente alla direzione nella quale viene misurata la conducibilità termica, invece, si ha:

$$S = 1 - \frac{\pi L}{2X} \quad (2.42)$$

Sperimentalmente si registrano tipicamente dei valori di conducibilità termica del composito leggermente inferiori a quelli previsti dal modello di Hatta e Taya, in quanto raramente tutte le scaglie sono perfettamente allineate nella direzione desiderata. Generalmente si riesce ad ottenere, infatti, un allineamento preferenziale di buona parte delle scaglie, ma una quantità significativa si trova fuori dal piano. Se le scaglie sono caratterizzate da diametri molto piccoli, come ad esempio nel caso del talco, esse si distribuiscono casualmente nella matrice

e in questo caso i modelli che meglio descrivono la conducibilità termica del composito sono i SOLBM.

Ulteriori modelli sono stati sviluppati per descrivere il comportamento di compositi con fibre corte, lunghe e continue.

Nel caso di compositi rinforzati con fibre corte isotrope, Hatta e Taya hanno previsto che la conducibilità termica di un composito sia data dall'equazione 2.43:

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = 1 + \frac{\phi[(\lambda_f - \lambda_m)(2S_{33} + S_{11}) + 3\lambda_m]}{J} \quad (2.43)$$

con:

$$J = 3(1 - \phi)(\lambda_f - \lambda_m)S_{11}S_{33} + \lambda_m[3(S_{11} + S_{33}) - \phi(2S_{11} + S_{33})] + \frac{3\lambda_m^2}{(\lambda_f - \lambda_m)} \quad (2.44)$$

$$S_{11} = \frac{l/D}{2[(l/D)^2 - 1]^{3/2}} \cdot \{(l/D)[(l/D)^2 - 1]^{1/2} - \cosh^{-1}(l/D)\} \quad (2.45)$$

$$S_{33} = 1 - 2S_{11} \quad (2.46)$$

I termini l e D indicano rispettivamente la lunghezza media e il diametro delle fibre.

La conducibilità termica relativa planare in compositi nei quali le fibre sono allineate nel piano vale:

$$\lambda_c/\lambda_m = 1 + \phi(\lambda_f - \lambda_m)[(\lambda_f - \lambda_m)(S_{33} + S_{11}) + 2\lambda_m]/H \quad (2.47)$$

con:

$$H = 2(1 - \phi)(\lambda_f - \lambda_m)^2 S_{11}S_{33} + \lambda_m[(\lambda_f - \lambda_m)(2 - \phi)(S_{11} + S_{33}) + 2\lambda_m^2] \quad (2.48)$$

La conducibilità termica relativa assiale, invece, può essere calcolata utilizzando l'equazione 2.29, assegnando ad S il valore $1 - 2S_{11}$.

Nel caso di compositi rinforzati con fibre lunghe, da un punto di vista teorico i modelli per determinare la conducibilità termica dovrebbero essere più semplici dal momento che le fibre lunghe si allineano meglio nel piano rispetto alle fibre corte, le quali tendono ad allinearsi casualmente o a subire orientazioni preferenziali localizzate. In ogni caso le equazioni 2.43

e 2.47 proposte da Hatta e Taya per la determinazione della conducibilità di compositi a fibre corte sono valide anche per le fibre lunghe e vengono generalmente utilizzate.

Nel caso di compositi con fibre continue, la trattazione è molto semplice in quanto si possono utilizzare i modelli *upper bound* e *lower bound* del primo ordine a seconda che la conducibilità venga misurata nella direzione parallela o perpendicolare alle fibre.

2.2.2 Modelli più recenti

In anni più recenti sono stati sviluppati una serie di modelli teorici riguardanti anche lo specifico caso dei compositi a matrice polimerica con presenza di microsfere cave. Esse contengono gas inerte e, oltre a migliorare l'isolamento termico della matrice, ne migliorano anche l'isolamento acustico e vengono spesso utilizzate anche perché permettono di ridurre la densità del composito. Inoltre la superficie sferica e liscia di queste particelle previene eventuali zone di concentrazione dello sforzo all'interfaccia tra le microsfere e la matrice. Uno dei modelli più importanti che sono stati teorizzati è sicuramente il modello di Liang e Li. Secondo questo modello, lo studio del trasferimento termico è complesso in quanto vi sono tre fasi: resina, gas e involucro delle microsfere.

Esso è dovuto principalmente a tre meccanismi:

1. Conduzione termica tra solido e gas.
2. Irraggiamento termico tra le superfici delle microsfere cave.
3. Convezione termica naturale del gas all'interno delle microsfere cave.

Precedenti studi da parte di Skochdopole hanno però dimostrato che il terzo contributo è trascurabile nel caso in cui il diametro delle microsfere cave sia inferiore ai 4 *mm*, pertanto nello studio della conducibilità termica dei compositi con presenza di microsfere vengono presi in considerazione solamente i primi due contributi legati alla conduzione e all'irraggiamento. Inoltre, se si osserva che i compositi polimerici lavorano tipicamente a basse temperature, si ha che il termine legato all'irraggiamento è poco rilevante se

confrontato con il termine conduttivo e pertanto anche questo contributo viene spesso trascurato.

Il modello si basa sulla legge della minima resistenza termica e sulla legge della conducibilità termica equivalente. I risultati ottenuti confrontando il modello teorico con le simulazioni numeriche agli elementi finiti, hanno riportato degli ottimi risultati per frazioni volumetriche di microsfere cave fino a $\phi = 0.20$, mentre per frazioni superiori i risultati ottenuti sono più disomogenei. Nello specifico si è registrata una diminuzione lineare della conducibilità del composito con l'aumentare della frazione volumetrica delle microsfere di vetro e una leggera riduzione con l'aumentare della dimensione delle microsfere. Ciò è dovuto al fatto che l'isolamento termico è migliore nel caso di microsfere aventi diametro maggiore a parità di rapporto spessore/diametro, in quanto un diametro maggiore comporta una maggiore quantità di gas nella sfera, il quale è caratterizzato da bassa conducibilità termica e bassa densità, rispettivamente dell'ordine di 0.023 W/mK e 0.09 kg/m^3 . Valori tipici per i gusci di vetro si aggirano intorno ai 1.4 W/mK e 2210 kg/m^3 , mentre per il PP si ha una conducibilità termica di circa $0.20 - 0.25 \text{ W/mK}$ e una densità di 915 kg/m^3 .

Questi risultati sono stati ottenuti supponendo che vi sia una dispersione uniforme delle microsfere cave all'interno della matrice polimerica e che la distribuzione di temperatura lungo la direzione del flusso di calore sia lineare. Si assume, inoltre, che la temperatura alla quale si trova il materiale sia inferiore rispetto alla temperatura di rammollimento della resina.

In Figura 2.9, è illustrato il modello fisico relativo al processo di trasferimento del calore in un composito polimerico caricato con microsfere di vetro. Viene considerato un elemento cubico di lato H , contenente una microsfera cava di raggio interno r e di raggio esterno R . Nell'elemento sono presenti le tre fasi: polimerica, gassosa e relativa all'involucro della microsfera. Infine la quantità di calore Q viene trasferita dal basso verso l'alto.

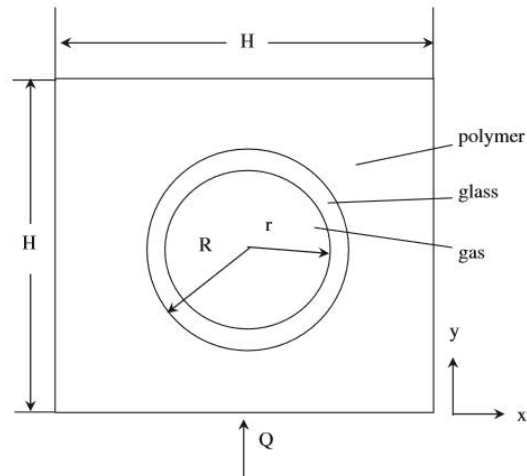


Figura 2.9. Modello fisico di trasferimento di calore.

Lo studio da parte di Liang e Li prevede il passaggio dal modello fisico, illustrato in Figura 2.9, al modello matematico, illustrato in Figura 2.10.

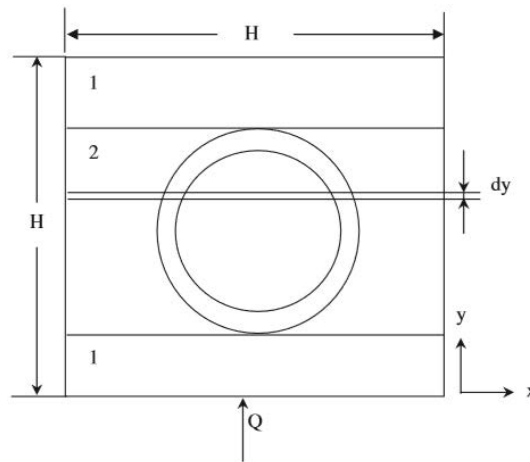


Figura 2.10. Modello matematico di trasferimento di calore.

Come si può vedere in Figura 2.10, l'elemento viene suddiviso in due zone. Nella zona 1 è presente solamente il polimero e lo spessore è $h_1 = H - 2R$, nella zona 2 sono presenti le tre fasi e lo spessore è $h_2 = 2R$. Come anticipato in precedenza, il modello si basa sulla legge della minima resistenza termica e sulla legge della conducibilità termica equivalente come

dimostrato negli studi di Chen, Qian e Ye. Si ha quindi che combinando le resistenze termiche delle due zone, si può ottenere la resistenza termica dell'intero elemento.

Per quanto concerne la zona 1, si ha:

$$k_1 = k_p \quad (2.49)$$

mentre, considerando un sottile strato di materiale di spessore dy , per la zona 2, in accordo con il teorema di Fourier, si ha:

$$k_2 = \frac{Q_p + Q_g + Q_a}{(dT/dy) \cdot S} = k_p \cdot \frac{S_p}{S} + k_g \cdot \frac{S_g}{S} + k_a \cdot \frac{S_a}{S} \quad (2.50)$$

in cui S indica l'area della sezione trasversale, k_p , k_g e k_a indicano rispettivamente le conducibilità termiche della fase polimerica, del guscio della sfera e della fase gassosa, S_p , S_g e S_a indicano le aree delle sezioni trasversali relative a polimero, guscio e interno della microsfera. Q_p , Q_g e Q_a rappresentano rispettivamente le quantità di calore attraverso matrice, guscio e gas.

Dal momento che si è assunta una distribuzione della temperatura lineare, la conducibilità termica media di ogni zona può essere ottenuta tramite le equazioni 2.51 e 2.52.

Per la zona 1 si ha:

$$\bar{k}_1 = \int_{h_1} k_1 \cdot \frac{dy}{h_1} = k_p \quad (2.51)$$

Per la zona 2 si ha:

$$\bar{k}_2 = \frac{1}{h_2} \cdot \int_{h_2} (k_p \cdot \frac{S_p}{S} + k_g \cdot \frac{S_g}{S} + k_a \cdot \frac{S_a}{S}) dy = \frac{1}{h_2 S} \cdot (k_p V_p + k_g V_g + k_a V_a) \quad (2.52)$$

in cui V_p , V_g e V_a indicano rispettivamente i volumi di polimero, guscio delle microsfeere e gas.

In accordo con il teorema delle resistenze termiche in serie, si può quindi calcolare la conducibilità termica effettiva del composito k_{eff} , utilizzando l'equazione 2.53.

$$k_{eff} = \frac{H}{RS} = \frac{H}{(R_1 + R_2) \cdot S} = \frac{H}{((h_1/k_p \cdot S) + (h_2^2/(k_p V_p + k_g V_g + k_a V_a))) \cdot S} \quad (2.53)$$

in cui R , R_1 e R_2 sono rispettivamente le resistenze termiche totale, relativa alla zona 1 e relativa alla zona 2.

Nel caso delle microsfele si ha:

$$V_g \rho_g + (V_s - V_g) \rho_a = V_s \rho_s \quad (2.54)$$

in cui ρ_g , ρ_a e ρ_s sono rispettivamente le densità effettive di guscio, gas e microsfera e V_s è il volume totale della microsfera cava.

A questo punto effettuando alcune sostituzioni e manipolazioni matematiche si ottiene l'espressione finale data dall'equazione 2.55:

$$k_{eff} = \left[\frac{1}{k_p} \left(1 - \frac{6\phi_f}{\pi} \right)^{1/3} + 2 \left(k_p \left(\frac{4\pi}{3\phi_f} \right)^{1/3} + \pi \left(\frac{2\phi_f}{9\pi} \right)^{1/3} \cdot \left(k_g \left(\frac{\rho_s - \rho_a}{\rho_g - \rho_a} \right) + k_a \left(\frac{\rho_g - \rho_s}{\rho_g - \rho_a} \right) - k_p \right) \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (2.55)$$

in cui ϕ_f rappresenta la frazione volumetrica delle microsfele cave nella matrice polimerica.

Zhu e altri ricercatori dell'Università di Wuhan hanno condotto ricerche riguardanti l'effetto delle microsfele di vetro cave sulla conducibilità termica di compositi a matrice LDPE, avente conducibilità 0.317 W/mK . Si sono utilizzate microsfele cave di vetro S60HS e S38HS aventi densità rispettivamente pari a 0.60 g/cm^3 e 0.38 g/cm^3 e conducibilità termica pari a 0.200 W/mK e 0.127 W/mK . È stata ottenuta una diminuzione di k_{eff} pressoché lineare: nel caso delle microsfele S60HS si è ottenuto $k_{eff} = 0.218$ per $\phi_f = 50 \%$, mentre per le microsfele S38HS si è ottenuto $k_{eff} = 0.198$ per $\phi_f = 50 \%$.

Applicando le leggi della minima resistenza termica e della conducibilità termica equivalente, Liang ha sviluppato insieme a Liu, un modello in grado di determinare la conducibilità termica di compositi caricati con generiche particelle inorganiche. Sono stati effettuati in particolare esperimenti con polvere di allumina, costituita da particelle aventi densità 2670 kg/m^3 , conducibilità termica 203.5 W/mK e diametro medio $112 \text{ }\mu\text{m}$, su una resina fenolica.

L'equazione risolutiva è la seguente:

$$k_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{k_p} - \frac{1}{k_p} \left(\frac{6\phi_f}{\pi}\right)^{1/3} + \frac{2}{k_p \left(\frac{4\pi}{3\phi_f}\right)^{1/3} + \left(\frac{2\phi_f}{9\pi}\right)^{1/3} \pi (k_f - k_p)}} \quad (2.56)$$

A differenza dell'equazione 2.55, l'equazione 2.56 non prevede un andamento lineare della conducibilità termica del composito in funzione della frazione volumetrica di carica immessa, ma si prevede che con l'aumentare di ϕ_f , k_{eff} aumenti in maniera sempre più rapida rispetto alla linearità, con un andamento simile a quello di una funzione esponenziale. Questa equazione approssima molto bene i dati sperimentali, soprattutto per $\phi_f < 0.40$. Per frazioni volumetriche superiori, il modello sottostima i dati sperimentali in quanto ad elevate concentrazioni le particelle producono *heat transfer links* nella matrice a causa della piccola distanza presente tra particelle adiacenti. Pertanto la capacità conduttiva del sistema incrementa molto rapidamente e si crea quindi una certa differenza tra i valori registrati dei dati sperimentali rispetto a quelli previsti dal modello teorico.

Liang ha studiato anche la conducibilità termica di compositi a matrice polipropilenica caricati con antifiamma quali allumina tri-idrata e idrossido di magnesio, i quali hanno rispettivamente una densità di 2.42 g/cm^3 e di 2.39 g/cm^3 e una conducibilità termica di 8.3 W/mK e di 9.0 W/mK . Si è evidenziato un andamento non lineare della conducibilità termica in quanto k_{eff} aumenta con ϕ_f molto rapidamente per $\phi_f < 7\%$ e per $\phi_f > 13\%$, mentre nel range intermedio si osserva un aumento di k_{eff} meno significativo. Tramite analisi morfologica al microscopio elettronico si è osservato, infatti, che la dispersione delle particelle è abbastanza uniforme, con qualche aggregato di carica, per $\phi_f < 7\%$. Per $7\% < \phi_f < 13\%$, gli aggregati sono, invece, presenti in quantità molto superiore ed essi indeboliscono l'interazione tra particelle adiacenti, rendono difficile l'ottenimento di un *network* conduttivo. Per percentuali maggiori gli aggregati non sono molti, si formano catene conduttive e pertanto k_{eff} torna ad aumentare rapidamente. Si è valutata k_{eff} anche in relazione alla granulometria delle particelle, in corrispondenza di determinate percentuali di carica costanti, ed in particolare si è osservato un aumento significativo di k_{eff} per particelle

con diametro crescente fino a 5 μm , mentre per diametri superiori k_{eff} è sostanzialmente costante. Le particelle più grandi sono, infatti, più facili da disperdere e ne consegue che la formazione di *network* conduttivi è più facile.

Liang ha sviluppato un ulteriore modello, insieme a Qiu, al fine di determinare la conducibilità termica di compositi a matrice polimerica caricati con particelle. L'equazione finale è la 2.57:

$$k_{eff} = k_m \left[1 - \pi \left(\frac{3\phi_f}{4\pi} \right)^{2/3} \right] + \frac{\pi k_f k_m}{k_f \left[\left(\frac{3\phi_f}{4\pi} \right)^{-2/3} - 2 \left(\frac{3\phi_f}{4\pi} \right)^{-1/3} \right] + 3k_m \left(\frac{3\phi_f}{4\pi} \right)^{-1/3}} \quad (2.57)$$

Nel caso delle particelle di allumina tri-idrata e di idrossido di magnesio immersi in una matrice di PP, l'equazione 58 approssima molto bene i dati sperimentali per $\phi_f < 10\%$, mentre per percentuali superiori l'errore relativo cresce fino al 10% per $\phi_f = 16\%$.

Capitolo 3

Descrizione delle materie prime utilizzate e metodologie di dispersione delle cariche

In questo capitolo per ogni materia prima viene riportata inizialmente una descrizione generica e in secondo luogo vengono approfondite le caratteristiche dello specifico materiale utilizzato tramite informazioni presenti in scheda tecnica. Sono, inoltre, descritte le principali tecnologie che vengono utilizzate allo scopo di disperdere le varie cariche nella matrice polimerica.

3.1 Descrizione delle materie prime utilizzate

3.1.1 Polipropilene

Le caratteristiche generali del PP sono già state descritte ampiamente al paragrafo 1.2.1. In questo paragrafo, pertanto, ci si limita a descrivere lo specifico polipropilene utilizzato, ossia il PP H030 GP/3 prodotto dall'azienda petrolchimica russa SIBUR. Il PP in questione è un polipropilene omopolimero, caratterizzato da una distribuzione bimodale standard del peso molecolare e da un ottimo bilanciamento delle proprietà fisiche, reologiche, meccaniche e termiche. È resistente a corrosione e alla degradazione termo-ossidativa. In Tabella 3.1 sono esposti i valori relativi alle principali proprietà.

Tabella 3.1. Principali proprietà del PP H030 GP/3.

Specifica proprietà	Famiglia di appartenenza	Valori	Metodo utilizzato
Densità	Proprietà fisiche	0.905 g/cm ³	ISO 1183
MFR (230 °C / 2.16 kg)	Proprietà reologiche	3.0 g/10 min	GOST 11645
Sforzo di snervamento (50 mm / min)	Proprietà meccaniche	30.0 MPa	GOST 11262
Allungamento % a snervamento (50 mm / min)	Proprietà meccaniche	10 %	GOST 11262
Modulo elastico a flessione (5 mm / min)	Proprietà meccaniche	1300 MPa	GOST 9550
Resistenza all'impatto Izod con intaglio (23 °C)	Proprietà meccaniche	2.0 kJ/m ²	GOST 19109
Temperatura di rammollimento Vicat (10 N)	Proprietà termiche	155 °C	GOST 15088
HDT (0.45 MPa)	Proprietà termiche	80 °C	GOST 12021

Le normative GOST, sono delle normative russe molto simili alle normative ISO. In particolare la normativa GOST 11645 è molto simile alla normativa ISO 1133, la GOST 11262 alla ISO 527-2, la GOST 9550 alla ISO 178, la GOST 19109 alla ISO 180, la GOST 15088 alla ISO 306 e la GOST 12021 alla ISO 75.

Il produttore suggerisce l'utilizzo di questo materiale per processi di estrusione, stampaggio ad iniezione e termoformatura. Questo prodotto è inoltre compatibile con le normative europee per l'applicazione nel settore alimentare.

3.1.2 Microsfere cave

Le microsfere cave sono materiali formati da un involucro esterno in vetro o materiale ceramico e da un gas inerte all'interno. Le proprietà principali di cui dispongono sono bassa

conducibilità termica, bassa costante dielettrica, bassa densità ed elevato isolamento acustico. Vengono tipicamente disperse in matrici polimeriche in applicazioni strutturali nei settori aerospaziale, aeronautico e *automotive*. Il prezzo si aggira intorno ai 7.50 €/kg.

Sono state processate tre tipologie di microsfere cave di vetro, ossia le K1, le K37 e le iM16K, prodotte dalla 3M, mentre le MIR 100, prodotte dalla Bitossi S.r.l., sono delle microsfere cave in materiale ceramico.

Per quanto riguarda le microsfere cave di vetro, esse appaiono di colore bianco e costituiscono un'alternativa ai *fillers* tradizionalmente utilizzati quali talco, carbonato di calcio e argille. Le microsfere cave della 3M sono caratterizzate da una forma perfettamente sferica, la quale comporta una serie di benefici tra i quali una riduzione del ritiro anisotropo, dello svergolamento (*warpage*) e della viscosità. È possibile, inoltre, la realizzazione di compositi contenenti un'elevata frazione volumetrica di microsfere. Il guscio delle microsfere è in vetro soda-lime borosilicato, chimicamente stabile, e quindi ne consegue che si possono creare delle emulsioni particolarmente stabili a causa dell'eccellente resistenza all'acqua. Le microsfere sono anche non combustibili, non porose, non assorbono la resina, sono caratterizzate da una bassa alcalinità che le rende compatibili con la maggior parte delle resine e da una viscosità stabile che ne permette un tempo di vita consistente.

Una caratteristica importante riguardante le microsfere cave di vetro è la resistenza a compressione. In generale le microsfere di vetro cave prodotte dalla 3M vengono formulate specificamente per avere un elevato valore del rapporto resistenza/peso. Microsfere caratterizzate da un basso valore di resistenza a compressione sono, infatti, molto più soggette a rottura durante i processi di estrusione e di stampaggio ad iniezione. Se vi è una rottura parziale delle microsfere, vengono perse buona parte delle caratteristiche che si vogliono ottenere in termini di riduzione della conducibilità termica e della densità del composito e inoltre la frazione volumetrica reale delle microsfere intatte risulta difficile da stimare.

Le microsfere di vetro cave prodotte dalla 3M possono essere suddivise in tre principali famiglie, ossia le serie K,S ed iM, e a sua volta ogni famiglia comprende diverse tipologie di microsfere.

In Tabella 3.2 sono esposte le principali caratteristiche, ricavate da scheda tecnica, delle microsfere utilizzate: K1, K37 e iM16K.

Tabella 3.2. *Principali caratteristiche microsfere di vetro.*

Microsfere	Isostatic Crush Strenght [psi]	Densità minima [g/cm³]	Densità tipica [g/cm³]	Densità massima [g/cm³]	Conducibilità termica (21 °C) [W/mK]
K1	250	0.10	0.125	0.14	0.047
K37	3000	0.34	0.37	0.40	0.124
iM16K	16000	0.43	0.46	0.49	0.153

I valori di resistenza a compressione delle microsfere cave non vengono determinati con metodi standardizzati a causa della particolarità di questi materiali, ma vengono effettuati *Isostatic Crush Strenght* test, secondo la normativa 3M QCM 14.1.8. I numeri riportati in Tabella 3.2 corrispondono ai valori della forza applicata, espressi in psi, per i quali si ha che il 90% delle microsfere non manifesta alcuna rottura.

Per quanto riguarda la densità, i valori riportati in Tabella 3.2 sono i valori minimi, tipici e massimi relativi alla densità vera delle microsfere, secondo la normativa 3M QCM 14.24.1. La conducibilità termica delle microsfere, calcolata a 21 °C, tende ad aumentare all'aumentare della temperatura, ma sperimentalmente si è osservato che non si riscontrano variazioni significative per temperature inferiori ai 600 °C.

In Tabella 3.3 sono, invece, riportate le caratteristiche granulometriche delle microsfere, presenti in scheda tecnica, secondo la normativa 3M QCM 193.0.

Tabella 3.3. Caratteristiche granulometriche microsfere di vetro.

Microsfere	Dimensione delle particelle [μm]			Effective Top Size
	Distribution: 10th%	Distribution: 50th%	Distribution: 90th%	
K1	30	65	115	120
K37	20	45	80	85
iM16K	12	20	30	40

Prendendo ad esempio le microsfere K1, si ha che i dati presenti in Tabella 3.3 riguardanti la distribuzione granulometrica delle microsfere devono essere interpretati come segue:

- Distribution 10th% indica che il 10% delle microsfere ha un diametro inferiore ai 30 μm ;
- Distribution 50th% indica che il 50% delle microsfere ha un diametro inferiore ai 65 μm , ossia 65 μm è il diametro medio di questa tipologia di microsfere;
- Distribution 90th% indica che il 90% delle microsfere ha un diametro inferiore ai 115 μm ;
- Effective Top Size indica il valore relativo alla microsfera con diametro maggiore, ossia 120 μm per le K1.

Per quanto concerne le microsfere K1, esse vengono principalmente utilizzate per migliorare le proprietà termiche dei serbatoi criogenici ed alleggerirli. Tra tutte le tipologie di microsfere di vetro cave esistenti, infatti, le K1 sono quelle aventi il maggior diametro medio, la minore densità e la minore conducibilità termica. Queste caratteristiche non sono indipendenti, infatti maggiore è il diametro delle microsfere, maggiore è la quantità di gas presente. Dal momento che il gas ha densità e conducibilità termica molto inferiori a quella del vetro ne consegue che ad un maggior diametro corrisponda una minor densità ed una minor conducibilità termica. Le microsfere K1 sono quindi teoricamente le migliori per alleggerire un componente ed aumentarne l'isolamento termico, ma in realtà bisogna tenere in

considerazione che sono caratterizzate da una bassa resistenza a compressione e pertanto non sono ideali per tutte le tecnologie di lavorazione.

Oltre alle caratteristiche principali riportate in Tabella 3.2 e in Tabella 3.3, altre proprietà sono riportate in Tabella 3.4.

Tabella 3.4. *Ulteriori proprietà microsferi di vetro.*

Proprietà	Valori	Normativa
Fattore di impaccamento	60%	
Contenuto volatile	Massimo 0.5 % ponderale	3M QCM 1.5.7
Alcalinità	Massimo 0.5 milliequivalenti/grammo	3M QCM 55.19
pH	9.5 quando presenti in acqua al 5%	ASTM D3100 – 1982

In Tabella 3.4 si può notare che il fattore di impaccamento, ossia il rapporto tra la densità del bulk e la densità delle particelle, è 60%, in linea con la maggior parte delle microsferi. La volatilità di queste sfere è bassa e, inoltre, anche l'alcalinità è ridotta così come il pH non è eccessivamente basico. Per quanto riguarda il costo, le K1 sono tra le tipologie di microsferi più economiche e per questo motivo sono vastamente utilizzate in molte applicazioni nelle quali, oltre all'alleggerimento e all'isolamento termico, si desidera ridurre il costo complessivo del manufatto.

I valori delle proprietà riportate in Tabella 3.4, i quali sono relativi alle microsferi K1, sono validi anche per le K37 e per le iM16K.

Le microsferi di vetro cave K37 sono caratterizzate da un diametro medio minore e quindi da una maggiore densità e da una maggiore conducibilità termica rispetto alle K1, ma da una resistenza a compressione molto maggiore. Dato l'elevato rapporto resistenza/densità, ne consegue che questa tipologia di microsferi venga utilizzata in diversi settori applicativi, tra i quali l'*automotive*, il settore delle costruzioni, marino, dell'elettronica, delle pitture e dei

rivestimenti. Esse infatti contribuiscono alla riduzione dei pesi, del rumore, delle vibrazioni, dell'espansione termica e anche in alcuni casi ad un risparmio economico. Esse possono essere utilizzate anche nel *compounding*, anche se si potrebbero avere delle rotture se le condizioni di processo sono severe. Il produttore pertanto raccomanda di minimizzare l'esposizione ad elevati sforzi di taglio e, per quanto concerne il processo di estrusione, suggerisce di aggiungere il materiale a valle della tramoggia, mediante dosatori laterali, in modo simile a quanto si fa solitamente del caso di compositi con fibre di vetro.

Le iM16K sono caratterizzate da un diametro medio ancora minore rispetto alle K37 e pertanto i vantaggi teorici in termini di riduzione della densità e della conducibilità termica sono minori. Tuttavia, la resistenza a compressione è più di 5 volte superiore e pertanto queste microsfele vengono utilizzate per applicazioni nelle quali è richiesta elevatissima resistenza. L'utilizzo principale di queste sfere è quello di *filler* a bassa densità su plastiche e gomme in modo da ottenere compositi caratterizzati da una riduzione del peso mediamente del 15%, senza comprometterne l'integrità meccanica. Queste microsfele vengono addizionate alla matrice mediante estrusione, stampaggio ad iniezione e ad altri sistemi di miscelazione vigorosi, tra i quali il Banbury mixer, preferibilmente mediante dosatori laterali al pari delle K37.

In generale le microsfele di vetro cave iM16K permettono di ridurre il peso, migliorare la stabilità dimensionale, ridurre il ritiro anisotropo e contribuiscono ad un risparmio in termini di materiale e di costi di processo. Esse sono additivi ideali nel campo dell'*automotive*, dei trasporti pesanti, aerospaziale, elettrico, sportivo, elettronico, dell'elettrodomestico e dei beni durevoli in generale.

Sia le K37 che le iM16K vengono tipicamente utilizzate nella realizzazione di componenti plastici nelle quali il processo di ottimizzazione della formulazione è critico.

Per quanto riguarda le microsfele cave MIR 100, invece, non è disponibile una gran quantità di informazioni come nel caso delle microsfele di vetro.

In ogni caso le MIR 100 sono delle microsfere cave di mullite e silice vetrosa amorfa, le cui caratteristiche principali sono riportate in Tabella 3.5.

Tabella 3.5. *Principali caratteristiche microsfere MIR 100.*

	Densità	pH	$T_{max,utilizzo}$	Conducibilità termica	Granulometria media
MIR 100	0.70 g/cm^3	6 – 7	1200	0.08 W/mK	94 μm

Rispetto a tutte le tipologie di microsfere cave di vetro, le MIR 100 hanno un pH meno basico, una temperatura massima di utilizzo molto superiore e una granulometria media sensibilmente più elevata. Nonostante il diametro medio sia quasi dell'ordine del decimo di millimetro e quindi vi sia una gran quantità di fase gas all'interno delle microsfere, densità e conducibilità termica sono relativamente elevate. Per quanto riguarda la densità, ciò è dovuto al fatto che i gusci delle microsfere sono costituiti da silice e soprattutto da mullite, la quale è caratterizzata da una densità di 3.17 g/cm^3 , superiore del 30% rispetto a quella del vetro borosilicato. Per quanto concerne la conducibilità termica, essa è intermedia tra quella delle K1 e quella delle K37. Nonostante la gran quantità di gas presente all'interno delle microsfere, infatti, si ha che la mullite presente nei gusci è caratterizzata da una conducibilità termica che è circa quattro volte superiore rispetto a quella del vetro.

Non sono a disposizione informazioni riguardanti la resistenza a compressione di queste sfere.

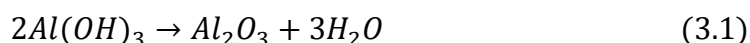
3.1.3 Allumina tri-idrata

L'allumina è un materiale ceramico, il quale viene ricavato industrialmente a partire dalla bauxite tramite il processo Bayer. Essa è caratterizzata da una buona combinazione di proprietà meccaniche termiche ed elettriche; ne consegue che sia comunemente utilizzata nel campo degli abrasivi, dei refrattari e delle ceramiche tecniche. Esistono diverse tipologie di allumina, tra le quali l'allumina calcinata e l'allumina idrata. La prima è dotata di elevata durezza e resistenza meccanica, all'abrasione, agli attacchi chimici e alla corrosione e viene

tipicamente utilizzata nell'industria ceramica. La seconda si presenta come una polvere cristallina bianca e se la granulometria è grossa viene utilizzata per produrre alluminio solfato, PAC, fluoruro di alluminio e vetro.

In generale, se la granulometria è fina, invece, l'allumina tri-idrata viene immessa in matrici polimeriche. Essa svolge una triplice funzione, dal momento che agisce come carica, come ritardante di fiamma ed è inoltre responsabile della soppressione dei fumi.

L'allumina tri-idrata è il ritardante di fiamma più utilizzato in assoluto e la sua azione è descritta dalla seguente reazione:



Questa reazione è una reazione endotermica che inizia a 180 – 200 °C, assorbe calore ed abbassa la temperatura del polimero, ritardandone la decomposizione termica. Inoltre, il vapore acqueo che si forma diluisce i gas combustibili e ritarda l'afflusso dell'ossigeno atmosferico, mentre l'ossido di alluminio crea uno strato superficiale, il quale svolge la funzione di ostacolare l'apporto di ossigeno ed agisce come diluente in fase solida.

L'allumina tri-idrata è un additivo economico, in quanto il prezzo si aggira intorno agli 1.50 €/kg, il quale viene principalmente utilizzato nelle gomme e nel PVC.

A partire dalle proprietà anti-fiamma dell'allumina tri-idrata, si deduce che essa sia caratterizzata anche da una buona capacità di dissipare il calore e che quindi possa essere utilizzata per aumentare la conducibilità termica delle resine polimeriche al fine di ottenere polimeri termoconduttivi. L'allumina tri-idrata utilizzata sperimentalmente è stata prodotta dall'Azienda Minelco FordaGard a partire da cave site in Europa, caratterizzate da estrema purezza. In Tabella 3.6 si può constatare ciò, osservando la composizione chimica.

Tabella 3.6. *Composizione chimica allumina tri-idrata.*

Analisi chimica (composizione)	% ponderale
Al_2O_3	65
H_2O	34.5
CaO	0.1
SiO_2	0.01
Fe_2O_3	0.007

In Tabella 3.7 sono, invece, riportate le principali proprietà fisiche.

Tabella 3.7. *Proprietà fisiche allumina tri-idrata.*

Aspetto	Polvere cristallina bianca
Densità	2.40 g/cm^3
Durezza (scala Mohs)	2.5 – 3
Area superficiale per unità di massa (BET)	$1.1 \text{ m}^2/\text{g}$
Loose bulk Density (densità relativa al minerale in polvere)	0.80 g/cm^3
pH	9
Contenuto di umidità	1 % max
Granulometria (diametro medio)	10 – 13 μm

In Tabella 3.7 si osserva che la durezza è limitata e la granulometria è fine, pertanto questo specifico materiale è adatto ad essere utilizzato come additivo in *compound* polimerici. Il B.E.T., ossia l'area superficiale per unità di massa, è un indicatore della forma delle particelle. Il valore presente in scheda tecnica è basso, pertanto si evince che le particelle non siano lamellari.

3.1.4 Idrossido di magnesio

L'idrossido di magnesio è un composto inorganico presente in natura come brucite e avente struttura cristallina esagonale. Gli anioni idrossido formano un impaccamento

esagonale compatto, mentre i cationi magnesio occupano i siti ottaedrici riempiendo strati alternati.

Il suo utilizzo a livello industriale è esteso a vari settori, tra i quali l'industria della carta, la fabbricazione di ceramiche e di materie plastiche, i ritardanti di fiamma e il trattamento delle acque reflue.

Quanto affermato nel caso dell'allumina tri-idrata a granulometria fine vale anche per l'idrossido di magnesio, il quale svolge pertanto anch'esso le funzioni di *filler* e ritardante di fiamma ed è inoltre responsabile della soppressione dei fumi quando viene immesso in matrici polimeriche. È bene sottolineare che idrossido di magnesio e allumina tri-idrata appartengono alla categoria degli *halogen free*, caratteristica molto richiesta e che acquista continuamente importanza con il passare degli anni.

L'azione dell'idrossido di magnesio come ritardante di fiamma è descritta dalla seguente reazione:



L'utilizzo di idrossido di magnesio è vantaggioso rispetto all'allumina tri-idrata in molte applicazioni, in quanto nella reazione si ha liberazione di vapore acqueo a temperature sensibilmente più elevate, comprese tra i 325 e i 350 °C. L'elevata stabilità termica ne permette l'utilizzo nei termoplastici, nei termoindurenti, nelle gomme e anche in formulazioni polimeriche ad elevate prestazioni. Esso è però anche leggermente più costoso, in quanto il prezzo si aggira intorno ai 2.50 €/kg.

L'idrossido di magnesio utilizzato sperimentalmente è il FR – 20 – 100 S7 prodotto dalla ICL Industrial Products a partire da materie prime site nel Mar Morto trasformate con speciali tecnologie di lavorazione. Questa particolare tipologia di idrossido di magnesio viene utilizzata principalmente come additivo nelle poliolefine, nelle PA, nel PVC e in altri polimeri termoplastici per applicazioni riguardanti cavi elettrici e manufatti stampati ad iniezione nel campo dell'elettronica e dell'elettrodomestico. In Tabella 3.8 si possono notare

le principali proprietà fisiche, mentre in Tabella 3.9 è esposta l'analisi chimica composizionale.

Tabella 3.8. *Proprietà fisiche idrossido di magnesio.*

Aspetto	Polvere bianca
Densità	2.36 g/cm ³
Loose bulk Density (densità relativa al minerale in polvere)	0.70 – 0.85 g/cm ³
d_{50}	1.45 – 1.8 μm
d_{90}	2.5 – 5 μm
Area superficiale per unità di massa (BET)	6 – 8 m ² /g

Tabella 3.9. *Composizione chimica idrossido di magnesio.*

Analisi chimica (composizione)	% ponderale
$Mg(OH)_2$	99.5
Perdita in peso a 105 °C	0.15
CaO	0.08
SiO_2	0.05
Fe_2O_3 (ppm)	35
Cloruri (ioni Cl^-)	0.05
Solfati (ioni SO_4^{2-})	0.2

Innanzitutto dall'analisi composizionale si nota che il grado di purezza dell'idrossido di magnesio è elevato. Per quanto concerne le proprietà fisiche, la densità è comparabile a quella dell'allumina, mentre la granulometria è sensibilmente minore. Le particelle, infatti, sono almeno 5 volte più piccole rispetto a quelle dell'allumina tri-idrata e di conseguenza l'area superficiale per unità di massa è decisamente superiore.

3.1.5 Nitruro di boro

Il nitruro di boro è un materiale ceramico che esiste in diverse forme allotropiche, tra le quali le più comuni sono la forma esagonale, analoga alla grafite, e la forma cubica, analoga al diamante.

La struttura cubica, la quale viene prodotta sottoponendo la struttura esagonale ad elevate temperature e pressioni, è molto dura e utilizzata prevalentemente nell'industria manifatturiera come utensile per l'asportazione di truciolo. La struttura esagonale, illustrata in Figura 3.1, è invece stratificata ed estremamente soffice. In questa struttura stratificata si hanno le forze di Van Der Waals le quali tengono uniti i vari *layers* composti da atomi di boro e azoto legati tra loro tramite legame covalente. Si evince che si ha una struttura altamente anisotropa e ciò ha particolari ripercussioni sulla conducibilità termica. Sperimentalmente si sono registrati, infatti, valori di 300 W/mK , per la conduzione nel piano e solamente di 3 W/mK per la conduzione assiale. Ciò è dovuto all'ottima conduzione fononica nel piano e alla scarsa conduzione fononica attraverso i vari strati.

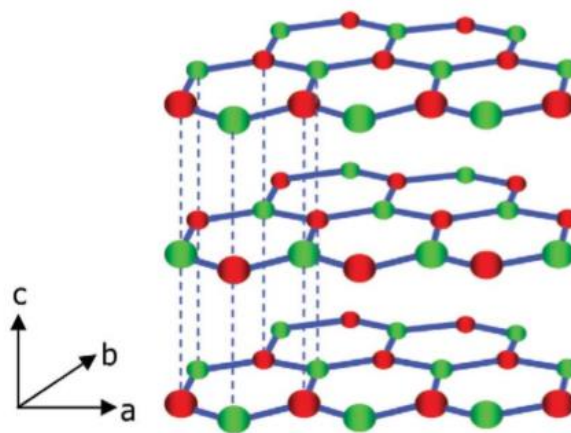


Figura 3.1. Struttura esagonale del nitruro di boro.

Il nitruro di boro a struttura esagonale è pertanto utilizzato come carica per migliorare il comportamento termico delle resine per determinate applicazioni. In passato veniva

principalmente additivato a polimeri termoindurenti, quali resine epossidiche, acriliche e gomme siliconiche, mentre recentemente sta crescendo sempre più l'utilizzo in polimeri termoplastici, soprattutto per la sostituzione dei componenti metallici in componenti elettronici come i LED. Oltre ad aumentare la conducibilità termica, il nitruro di boro è isolante elettricamente, è caratterizzato da una densità piuttosto bassa, aumenta la resistenza all'usura e facilita il processo produttivo. Inoltre è bianco, pertanto in alcune applicazioni nelle quali è richiesta bianchezza, viene spesso utilizzato poiché i *filler* conduttivi a base di carbonio sono neri e quindi non consentirebbero di ottenere la colorazione del manufatto desiderata.

In Tabella 3.10, si possono osservare i valori relativi alle principali proprietà termiche, elettriche e meccaniche del nitruro di boro grado BN – 35 prodotto dall'Azienda Nachmann S.r.l.

Tabella 3.10. *Proprietà termiche, elettriche e meccaniche nitruro di boro.*

PROPRIETÀ TERMICHE	
Conducibilità termica [W/mK]	300
Calore specifico [J/kg·K, 25 °C]	794
Densità teorica a 20 °C [g/cm ³]	2.2
PROPRIETÀ ELETTRICHE	
Costante dielettrica	3.9
Resistività di volume	10 ¹⁵
PROPRIETÀ MECCANICHE	
Modulo di Young [Gpa]	40
Durezza Knoop [kg/mm ²]	11

Il grado di purezza del BN è superiore al 99 %, ma il prezzo è molto elevato, dell'ordine di 80 €/kg.

3.1.6 Carbon black

Il Carbon black o nerofumo è un pigmento prodotto dalla combustione incompleta o dalla decomposizione termica di prodotti petroliferi pesanti in condizioni controllate oppure da

grassi ed oli vegetali. È una forma di particolato carbonioso, dotato di un elevato rapporto superficie/volume, tale per cui si ottiene un'elevata resa colorimetrica. È un materiale poco costoso, in quanto il prezzo oscilla tra 1.12 €/kg e i 1.28 €/kg.

Si presenta come una polvere nera con composizione variabile, nella quale l'elemento principale è il carbonio, mentre altri elementi sono presenti in tracce. La maggior parte del Carbon black viene utilizzato nell'industria della gomma ed in particolare in campo automobilistico. Il nerofumo, infatti, grazie alla sua ottima capacità di condurre il calore, è in grado di ridurre il danno termico sui pneumatici aumentandone la durata ed inoltre non si ha decolorazione a seguito di fenomeni di usura e attrito. Si segnalano anche ottime proprietà di conduzione elettrica per le quali il Carbon black viene impiegato anche come filler nella produzione di plastiche elettricamente conduttrici. Altre applicazioni tipiche del Carbon black riguardano il settore dei rivestimenti, degli inchiostri, delle materie plastiche e dei sigillanti.

In generale le performance del Carbon black dipendono dal grado di dispersione nella matrice, dalla granulometria, dalla porosità, dalla struttura e dalla chimica di superficie. La dimensione delle particelle è la caratteristica che influenza maggiormente le proprietà colorimetriche, infatti più piccole sono le particelle, maggiore è l'area superficiale e maggiore è la forza colorante. In generale un'elevata area superficiale permette di avere una notevole conducibilità, resistenza agli agenti atmosferici ed elevata viscosità; tuttavia è richiesta una maggiore energia per avere una buona dispersione. La struttura è un indicatore di come si compenetrano le particelle tra loro per formare aggregati. Se questo fenomeno è significativo, ne consegue che si ottengono alte viscosità, un'ottima conducibilità elettrica per basse concentrazioni di nerofumo e un'agevole dispersione nella matrice. Per massimizzare la conducibilità elettrica è necessario avere, inoltre, un elevato grado di porosità. Infine a seconda dell'applicazione molto importante è anche la chimica di superficie, la quale si riferisce essenzialmente alla presenza di gruppi contenenti ossigeno sulla superficie delle particelle di Carbon black. In alcuni casi superfici ossidate migliorano

la bagnatura del pigmento, la dispersione e le proprietà reologiche, in altri, invece, l'ossidazione incrementa la resistività elettrica e rende il Carbon black più idrofilico.

L'Azienda Birla Carbon produce due tipologie di Carbon black, ossia Raven® e Conductex®. In entrambe le tipologie si possono avere le varianti Ultra®, le quali sono caratterizzate dal maggior grado di purezza possibile e permettono di ottenere ottima uniformità, di migliorare dispersione, compatibilità e processabilità e di ridurre gli scarti.

Il Carbon black utilizzato sperimentalmente è il Conductex® 7055 Ultra, prodotto in Canada. Il produttore suggerisce l'utilizzo di questo materiale per ottimizzare la conducibilità elettrica e termica di matrici polimeriche, senza che vi sia un significativo incremento di viscosità, in applicazioni che riguardano cavi elettrici e rivestimenti conduttivi. Conductex® 7055 Ultra è caratterizzato da un'area superficiale specifica di $55 \text{ m}^2/\text{g}$ e da una forza colorante pari a 61, secondo la normativa D3265; la volatilità è trascurabile. Il pH si attesta tra 8 e 11, la densità è di circa 1.8 g/cm^3 , mentre la densità della polvere è di circa 200 kg/m^3 .

3.1.7 Nanotubi di carbonio

Gli atomi di carbonio sono in grado di comporre delle strutture ordinate di forma sferica, denominate fullereni, le quali, a seguito di un rilassamento, tendono ad arrotolarsi su se stesse dando origine ad una forma cilindrica, ossia a nanotubi di carbonio.

Come si può vedere in Figura 3.2, esistono due tipologie di nanotubi di carbonio: i single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) e i multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs).

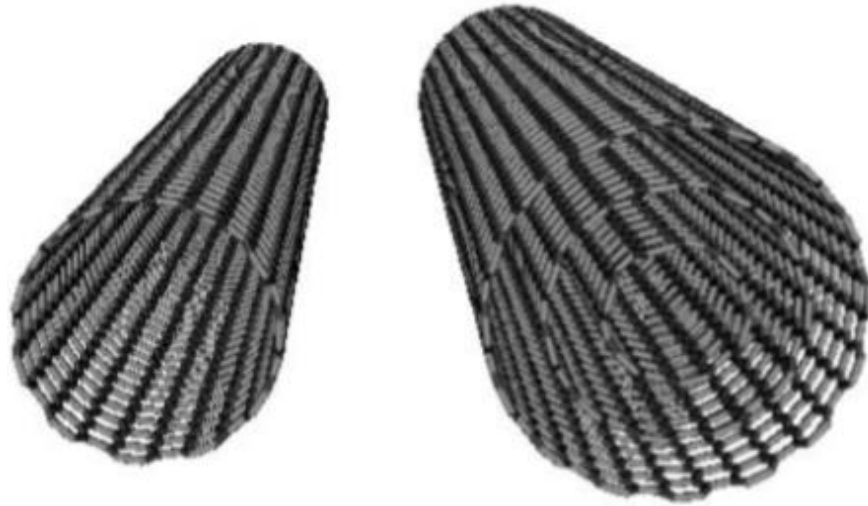


Figura 3.2. *Single-wall carbon nanotubes a sinistra e multi-wall carbon nanotubes a destra.*

I primi sono costituiti da un singolo foglio di grafite avvolto su se stesso, mentre i MWCNTs sono costituiti da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro e legati assieme da forze di Van Der Waals. Potenzialmente, per quanto concerne le proprietà elettriche, i SWCNTs sono più promettenti, in quanto caratterizzati da un elevatissimo rapporto di forma, il quale può raggiungere anche $l/d = 10000$. Per questo motivo, bastano piccole concentrazioni di SWCNTs, immessi in una matrice isolante, per creare un percorso conduttivo e raggiungere la soglia di percolazione. Sperimentalmente è però difficile ottenere SWCNTs, pertanto si prendono in considerazione tipicamente i MWCNTs. Tuttavia, è difficile prevedere il comportamento risultante dei MWCNTs, in quanto ogni nanotubo si comporta indipendentemente. Inoltre, un secondo svantaggio è dato dal fatto che nei MWCNTs spesso si ha presenza di difetti, i quali limitano le potenzialità di questi materiali, riducendo alcune proprietà di ordini di grandezza. La forte anisotropia presente in queste strutture, oltre ad avere un impatto notevolissimo sulle proprietà elettriche, ha un effetto significativo anche sulle proprietà meccaniche e termiche. I nanotubi di carbonio possiedono, infatti, ottime proprietà meccaniche, soprattutto in termini di resistenza a trazione e modulo di Young, in direzione assiale. Ciò è una diretta conseguenza dell'aspetto microstrutturale, dal momento che è presente un'ibridazione sp_2 del legame carbonio-carbonio. Essi manifestano, inoltre, anche interessanti proprietà termiche, soprattutto in termini di conducibilità. Sia per i SWCNTs che per i MWCNTs, si evidenzia un

andamento della conducibilità termica proporzionale a T^2 per un range di temperature che va dai 30 K fino a temperatura ambiente, mentre si osserva una dipendenza lineare per temperature prossime allo 0 K. A temperatura ambiente è stata misurata una conducibilità termica radiale dei MWCNTs elevatissima, addirittura maggiore di 3000 W/mK .

I nanotubi di carbonio possono essere sintetizzati mediante varie tecniche quali la deposizione da fase vapore (CVD), la scarica ad arco e la vaporizzazione laser. Tra queste la tecnica CVD è quella industrialmente più promettente in quanto permette di ottenere nanotubi caratterizzati da elevata purezza.

In generale i nanotubi di carbonio sono caratterizzati da una densità di circa 1.9 g/cm^3 .

Sperimentalmente si sono utilizzati i NANOCYL® NC7000™, ossia una serie di MWCNTs prodotti mediante tecnica CVD. La principale caratteristica che li contraddistingue è l'elevata conducibilità elettrica, la quale ne permette l'utilizzo in dispositivi plastici dissipatori elettrostatici ad elevate prestazioni e nei rivestimenti. Vengono tipicamente utilizzati anche nel settore dei trasporti, energetico, in applicazioni industriali e in merci sportive per la buona processabilità, le buone proprietà meccaniche, la resistenza agli UV, la capacità di dissipare il calore e ritardare la fiamma, l'elevata riciclabilità nel caso di utilizzo in matrici termoplastiche e il costo relativamente basso.

In Tabella 3.11 sono riportate le principali proprietà, mentre in Figura 3.3 è presente una micrografia dei NANOCYL® NC7000™, realizzata al TEM.

Tabella 3.11. *Principali proprietà nanotubi di carbonio.*

Aspetto	Polvere nera
Diametro medio	9.5 nm
Lunghezza media	1.5 μm
Area superficiale per unità di massa (BET)	250 – 300 m ² /g
Percentuale di carbonio	90 %
Resistività volumetrica	$10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

L'aspetto di una polvere nera è dato dai nanotubi, i quali hanno la tendenza ad ammassarsi e agglomerarsi. A livello nanometrico, per sfruttare completamente le potenzialità dei nanotubi è importante evitare ciò ed avere una dispersione ottimale nella matrice.

Per quanto concerne le proprietà elettriche il produttore segnala che la soglia di percolazione dovrebbe essere raggiunta per percentuali ponderali di NANOCYL® NC7000™ inferiori al 5 %. Questa percentuale può comunque essere soggetta a variazioni a seconda del tipo di polimero (PC, PA, PP, HDPE) e delle relative proprietà reologiche, tra le quali viscosità e peso molecolare. Inoltre, bisogna tenere in considerazione che la dispersione dei nanotubi è più agevole in polimeri polari, rispetto a polimeri apolari.

Inoltre rispetto ad altri *fillers* conduttivi, quali grafite e Carbon black, la presenza dei nanotubi inficia meno negativamente alcune proprietà meccaniche, quali la resistenza all'impatto e l'allungamento a rottura.

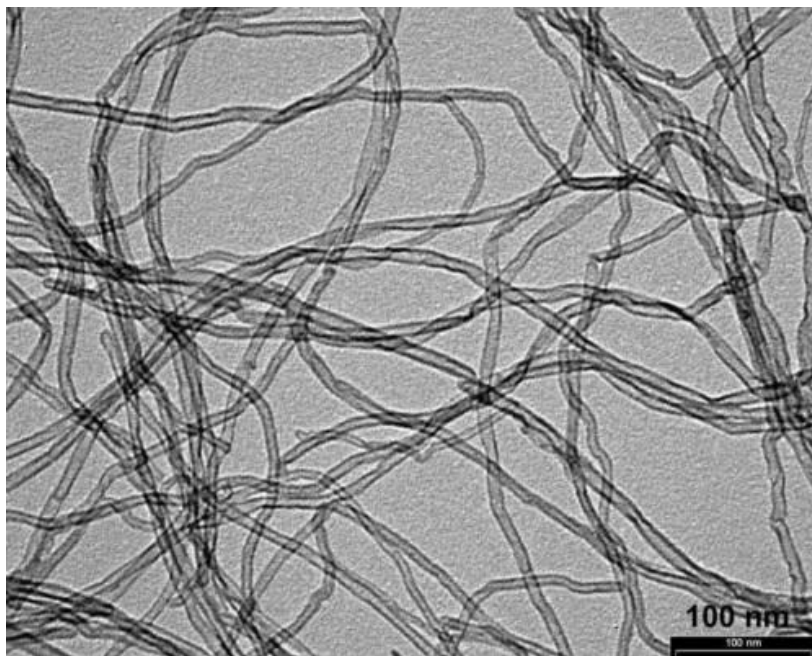


Figura 3.3. *Micrografia al TEM dei nanotubi.*

A livello industriale l'utilizzo dei nanotubi di carbonio non è ancora estremamente diffuso nel mercato a causa del prezzo molto elevato, intorno ai 19 €/g, il quale deriva da complesse tecnologie di fabbricazione.

3.1.8 Grafite

La grafite è un minerale che rappresenta uno degli stati allotropici del carbonio. Dal punto di vista strutturale, essa è composta da atomi di carbonio, i quali formano un reticolo esagonale a strati. All'interno di ogni strato, quindi nello stesso piano, gli atomi di carbonio sono legati mediante legami forti σ e π , mentre i diversi strati sono tenuti insieme dalle forze di Van Der Waals, ossia da legami deboli. Ne consegue che la grafite è un materiale altamente anisotropo, ossia caratterizzato da proprietà elettriche, termiche e meccaniche molto diverse nelle direzioni radiale e assiale. In particolare si hanno conducibilità elettrica, conducibilità termica e modulo di rigidezza estremamente elevati in direzione radiale e piuttosto modesti in direzione assiale. L'utilizzo di grafite permette anche di ridurre attrito e usura e di incrementare la stabilità termica, ma se essa viene addizionata ad elevate percentuali, si ha un sensibile infragilimento del materiale composito sia in termini di allungamento a rottura che di resistenza all'impatto.

La temperatura di fusione della grafite è di circa 3500 °C, la densità di 2.2 g/cm^3 e la durezza di 1 – 1.5 nella scala Mohs.

Oltre alla realizzazione di compositi polimerici termicamente ed elettricamente conduttivi, la grafite viene utilizzata anche per produrre refrattari, lubrificanti, matite, coloranti ed elettrodi per l'elettroerosione.

È stato dimostrato che la grafite è il miglior additivo per la realizzazione di compositi a matrice polimerica termoconduttivi, particolarmente importanti per il settore *automotive* e dell'elettrodomestico. In Figura 3.4 è rappresentato l'andamento della conducibilità termica radiale e assiale di un composito a matrice polimerica in funzione della percentuale ponderale di grafite addizionata.

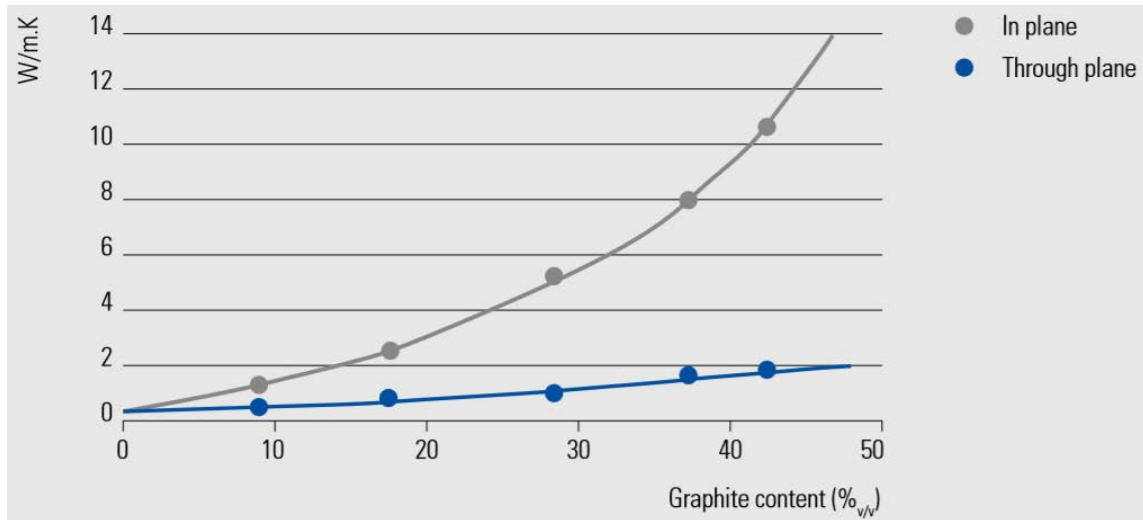


Figura 3.4. Andamento conducibilità termica composito a matrice polimerica rinforzato con grafite.

La grafite utilizzata sperimentalmente è la TIMREX® C-THERM 001, prodotta dalla IMERYS in modo sintetico e quindi dotata di estrema purezza (contenuto di ceneri < 0.3 %), sviluppata al fine di massimizzare la conducibilità termica dei compositi. Da un punto di vista granulometrico si hanno *nanoplatelets*, ossia particelle aventi almeno una dimensione nanometrica. In questo caso si tratta dello spessore, mentre nel piano le due dimensioni sono dell'ordine delle decine di micron. Ne consegue che la grafite sia dotata di una struttura lamellare, caratterizzata da un rapporto di forma molto elevato. La densità della polvere è di 0.19 g/cm^3 . Il prezzo si aggira intorno ai 16 – 18 €/kg.

3.1.9 Antiossidanti

Gli antiossidanti hanno la principale funzione di prevenire l'ossidazione termica del polimero durante l'estrusione e lo stampaggio.

Sperimentalmente è stato utilizzato l'antiossidante IRGANOX® 1010, il quale è un antiossidante fenolico primario in polvere per la stabilizzazione termica del *compound* a lungo termine. Ha buona compatibilità e bassa volatilità. È inodore ed insapore, ha una

temperatura di fusione di circa 120 °C e una densità di $1.15 \frac{g}{cm^3}$. La sua struttura chimica è rappresentata in Figura 3.5.

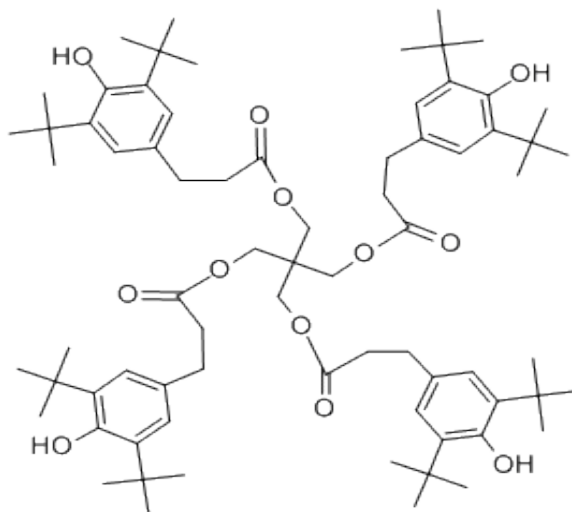


Figura 3.5. Struttura chimica ©IRGANOX 1010.

3.2 Metodologie di dispersione delle cariche

In generale gli additivi, oltre ad adempiere alla loro funzione, devono essere stabili sia nelle condizioni di processo che in esercizio, non devono essudare (*bleeding*) o segregare in superficie (*chalking o blooming*), non devono essere tossici, né conferire odore o sapore, e in generale devono essere economici e non influenzare significativamente e negativamente altre proprietà del polimero.

La dispersione di questi additivi nella matrice avviene mediante cinque principali tecniche: *direct mixing*, polimerizzazione in-situ, tecnica del sol-gel, dispersione in soluzione e intercalazione nel fuso. A livello industriale l'intercalazione nel fuso è sicuramente la metodologia più utilizzata, soprattutto se le cariche hanno dimensione micrometrica.

Nel caso delle nanocariche, e in particolare nel caso dei nanotubi di carbonio e delle nanoargille, la dispersione delle cariche nella matrice è più complessa. Come anticipato al paragrafo 1.2.2, infatti, le nanocariche sono caratterizzate da un elevato *aspect ratio* e da

un'elevatissima area superficiale e tendono a formare aggregati a causa delle elevate forze di Van Der Waals che si instaurano tra le superfici. Se la dispersione non è ottimale e si formano aggregati, vengono persi i vantaggi derivanti dalla granulometria nanometrica e i *nanofiller* possono essere accumulati ai *micofiller*.

Il *direct mixing* è una metodologia di dispersione utilizzata esclusivamente con i polimeri termoindurenti e consiste nella dispersione delle nanocariche nella resina liquida tramite miscelazione meccanica o ultrasuoni. Il tutto viene effettuato antecedentemente all'immissione dell'induritore in modo da ottenere al termine del processo una reticolazione irreversibile, nella quale le nanocariche rimangono intrappolate.

Nella polimerizzazione in-situ le nanocariche vengono aggiunte in una soluzione non polimerizzata del monomero e vengono disperse tramite agitazione meccanica o ultrasuoni portando alla formazione di legami covalenti e non tra le particelle della carica e la matrice polimerica attraverso varie reazioni di condensazione. Nel caso dei nanotubi, essi possono legarsi chimicamente alle catene del polimero, se è stata precedentemente funzionalizzata la superficie con ammine. In modo simile al *direct mixing*, i nanotubi vengono dispersi in un liquido a basso peso molecolare e a bassa viscosità. Alla fine del processo i nanotubi si imbrigliano nella matrice polimerica in seguito a reticolazione o polimerizzazione. Questa tecnica è molto promettente, ma industrialmente scarsamente utilizzata poiché è molto complicato ottenere una dispersione uniforme di nanotubi in una grande quantità di monomero. Nel caso delle nanoargille, il silicato stratificato viene "rigonfiato" (*swelling*) dal monomero stesso o da una soluzione di esso. La polimerizzazione avviene quindi tra gli strati intercalati e viene attivata da un opportuno iniziatore e dal calore o da una radiazione. Quando si utilizza questa tecnica, è molto importante conoscere il rapporto tra la velocità di polimerizzazione extra e interlamellare, in quanto esso permette di prevedere il tipo di struttura ottenibile. Se, infatti, la velocità di reticolazione intralamellare è molto superiore a quella extralamellare si giunge alla formazione di un sistema completamente delaminato.

Il processo sol-gel permette di ottenere la formazione in-situ delle nanocariche. Questa tecnica, principalmente utilizzata a livello di laboratorio per originare film sottili di silice e titania, consiste nella gelazione per esposizione all'aria di miscele alcoliche di sali metallici e alcossidi metallorganici. Attraverso reazioni controllate di idrolisi e condensazione, le miscele si trasformano inizialmente in sol ed in seguito in gel umidi, i quali devono essere essiccati e sottoposti a trattamenti termici al fine di ottenere nanoparticelle disperse nella matrice.

Nella dispersione in soluzione è necessario innanzitutto individuare un solvente nel quale il polimero sia solubile. Questa tecnica avviene generalmente in tre stadi: in primo luogo viene sciolto il polimero in un solvente, in seguito vengono aggiunte e disperse le nanocariche nello stesso solvente ed infine viene rimosso il solvente. Per omogeneizzare la sospensione della carica nel solvente si può ricorrere alla sonicazione, ponendo particolare attenzione a non dilungare eccessivamente l'esposizione ad elevate potenze, in quanto queste potrebbero indurre dei difetti nella carica e di conseguenza si potrebbe registrare un peggioramento delle proprietà del composito.

Polimeri tipicamente utilizzati in soluzione sono PEO, PVOH, PI, PU e PA.

Affinché il processo avvenga spontaneamente, da un punto di vista termodinamico deve essere soddisfatta la seguente condizione:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (61)$$

In questo metodo si ipotizza che la diminuzione di entropia dovuta al confinamento del polimero sia compensata dall'aumento di entropia causato dal deassorbimento di un gran numero di molecole di solvente precedentemente intercalate. Durante la fase di estrazione del solvente viene favorita l'intercalazione del polimero dal punto di vista entropico, in quanto il guadagno entropico dovuto al deassorbimento del solvente compensa l'entropia dovuta all'accoppiamento del polimero all'interno dell'interstrato.

Nel caso dei nanotubi essi vengono dispersi con tecniche analoghe a quelle precedentemente descritte. La rimozione del solvente avviene mediante evaporazione. Questa tecnica presenta però due principali aspetti critici:

- L'evaporazione di una grande quantità di solvente rende inapplicabile questo metodo per applicazioni industriali, in quanto la stabilità termica del solvente può aumentare notevolmente una volta che esso è stato intercalato e quindi possono essere necessari trattamenti termici sottovuoto estremamente lunghi per estrarlo;
- Alcuni polimeri si sciolgono solamente in solventi altamente tossici e ad alta temperatura. Oltre ad un problema di compatibilità tra polimero, *filler* e solvente, si ha anche il problema del costo legato all'acquisto e allo smaltimento dei solventi utilizzati; non trascurando tuttavia le problematiche legate all'impatto ambientale.

Nel caso delle nanorgille, si ha che viene sciolto il polimero nel solvente (solitamente acqua), il silicato viene inizialmente "rigonfiato" nel solvente e le due soluzioni vengono mescolate. In questo modo le catene polimeriche intercalano e spostano le molecole di solvente entro gli interstrati dei silicati; alla rimozione del solvente rimane la struttura intercalata nanocomposita.

Infine si ha l'intercalazione nel fuso, la quale, come anticipato in precedenza, è la tecnica principalmente utilizzata a livello industriale. In questa tecnica le nanocariche vengono immesse in un polimero termoplastico allo stato fuso e quindi disaggrovigliate e disperse nelle matrici mediante il contributo fornito dall'utilizzo di elevati sforzi di taglio in sinergia con il contributo termico. Questo approccio è molto semplice, relativamente economico, non richiede l'utilizzo di solventi, ed è compatibile con l'estrusione e lo stampaggio ad iniezione, ossia le tecniche industriali maggiormente diffuse, in quanto non richiede ulteriori apparecchiature. In particolare nel caso della nanoargilla, a seconda del grado di penetrazione delle catene polimeriche entro il polimero, si ottengono strutture intercalate o esfoliate. È importante tenere in considerazione che il grado di intercalazione/esfoliazione oltre a dipendere dall'affinità termodinamica tra organoargilla e polimero, dipende anche dal tipo di estrusore e dal profilo vite utilizzati, dalle temperature di lavorazione e dai tempi di permanenza nell'estrusore.

Oltre a queste cinque principali metodologie di dispersione della carica nella matrice, sono state sviluppate tecniche più raffinate, particolarmente significative nel caso di nanocompositi polimerici additivati con grafene, quali il *solid state ball milling* (SSBM) e il *solid state shear pulverization* (SSSP). Nel primo caso il polimero viene polverizzato mediante macinazione criogenica utilizzando l'azoto liquido. La polvere di polimero e la polvere di grafene vengono dunque immessi in un contenitore di acciaio inossidabile, nel quale sono presenti sei palle di acciaio atte alla macinazione. Al termine del processo si ottengono particelle di polimero ulteriormente ridotte e uniformemente ricoperte di grafene. Per quanto concerne il secondo metodo, vengono immessi insieme *pellets* di polimero e polvere di grafite e vengono estrusi portando all'ottenimento di un prodotto simile a quello ottenuto con il SSBM ma con granulometria leggermente maggiore.

Capitolo 4

Macchine

In questo capitolo vengono descritte le apparecchiature utilizzate per la realizzazione delle varie formulazioni. Estrusore e plastografo permettono di ottenere i granuli di PP *compound* a partire dai granuli di PP vergine e dalle varie cariche in polvere, mentre le presse ad iniezione e a compressione permettono di ottenere provini e placchette necessari per le successive caratterizzazioni.

4.1 Estrusore

Nella sua valenza più generale, l'estrusione è un processo di produzione vastamente utilizzato su scala industriale, il quale permette di ottenere pezzi o manufatti a sezione costante a seguito di deformazione plastica. Questa definizione rimanda principalmente ai materiali metallici, ma l'estrusione è anche il processo maggiormente utilizzato per la realizzazione di *compound* polimerici. Si registra che circa il 60 % della produzione mondiale di componenti in materiale polimerico viene processato mediante estrusione.

Tuttavia, anche nel campo dei polimeri e in particolare delle poliolefine, l'estrusione non avviene sempre nella medesima modalità. Si possono distinguere, infatti, l'estrusione e l'estrusione reattiva. In quest'ultimo processo le poliolefine vengono chimicamente modificate tramite un certo processo di funzionalizzazione, ossia il graffaggio. Nell'estrusione reattiva vengono introdotti dei perossidi, i quali generano dei siti attivi nei quali avviene l'ancoraggio di un certo monomero sulla catena principale del polimero. Uno dei monomeri più utilizzati per il graffaggio delle poliolefine è l'anidride maleica, dal momento che è chimicamente molto reattiva a causa della presenza del doppio legame carbonio-carbonio nell'anello dell'anidride.

In ogni caso il processo mediante il quale si sono realizzati i compositi polimerici in questa tesi è l'estrusione non reattiva o semplicemente estrusione.

L'estrusione è un processo prettamente fisico, nel quale non avviene alcuna reazione chimica, che permette la produzione di granuli attraverso la fusione continua di materiale plastico con cariche, additivi e coloranti e la sua forzatura attraverso una filiera di formatura.

Anche l'estrusione può essere ulteriormente suddivisa in più categorie a seconda della morfologia dell'estrusore che può essere monovite o bivate e tra gli estrusori bivate vi sono i co-rotanti e i controrotanti.

Prima di soffermarsi sulle diverse configurazioni, si desidera procedere con la descrizione generale del processo al fine di poter comprendere in seguito appieno le differenze e i vantaggi e gli svantaggi delle varie configurazioni.

Il polimero in granuli viene introdotto all'interno di una camera cilindrica riscaldante contenente una o due viti in rotazione, mediante una tramoggia volumetrica o gravimetrica oppure tramite coclee nel caso in cui gli additivi siano in forma di polveri sottili. Alla fine del sistema cilindro-vite, il polimero, opportunamente miscelato con gli additivi desiderati, fuoriesce attraverso la filiera formando degli "spaghetti" oppure delle microsfele nel caso della tecnologia a taglio sommerso. Il materiale viene successivamente raffreddato in un bagno di acqua freddo e ridotto nuovamente in granuli grazie ad un sistema di taglio posto di seguito al bagno. In Figura 4.1 è riportata la schematizzazione di un estrusore.

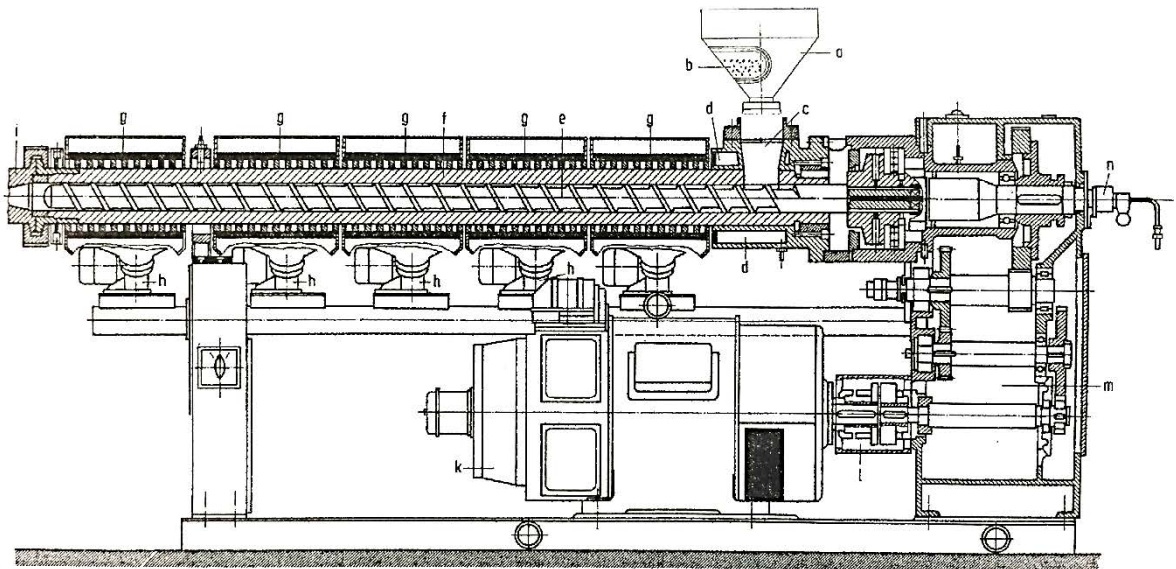


Figura 4.1. Principali componenti di un estrusore. a) tramoggia di caricamento, b) massa di estrusione, c) apertura alimentazione, d) canali di raffreddamento, e) vite, f) cilindro, g) elementi di riscaldamento a nastro e canali ad aria, h) soffiante di raffreddamento, i) adattamento per la filiera di estrusione, k) motore elettrico, l) giunto, m) riduttore per comando vite, n) collegamenti per il condizionamento termico della vite.

Il motore elettrico e gli elementi riscaldanti posti sul cilindro forniscono l'energia necessaria per attuare il processo di estrusione. Considerando l'energia meccanica fornita dal motore, solamente una quantità trascurabile ne viene dissipata nel riduttore e nei giunti sotto forma di attrito, mentre la maggior parte viene utilizzata per fare ruotare la vite e fondere il polimero. Una piccola parte di energia viene utilizzata per compattare l'alimentazione del polimero e per far fuoriuscire il polimero fuso dal *die*.

Le principali zone che compongono un estrusore sono illustrate in Figura 4.2. È importante sottolineare che non si deve considerare ogni singola zona come un blocco monolitico a sé stante, ma ogni singola zona è strettamente correlata con le altre. Ad esempio l'incorporamento delle particelle di carica minerale nella resina polimerica non avviene solamente nella zona di dispersione, nella quale gli agglomerati di carica vengono dispersi, ossia sminuzzati per formare particelle di dimensioni micrometriche, ma anche nella zona di distribuzione, nella quale le particelle vengono appunto distribuite nella matrice polimerica.

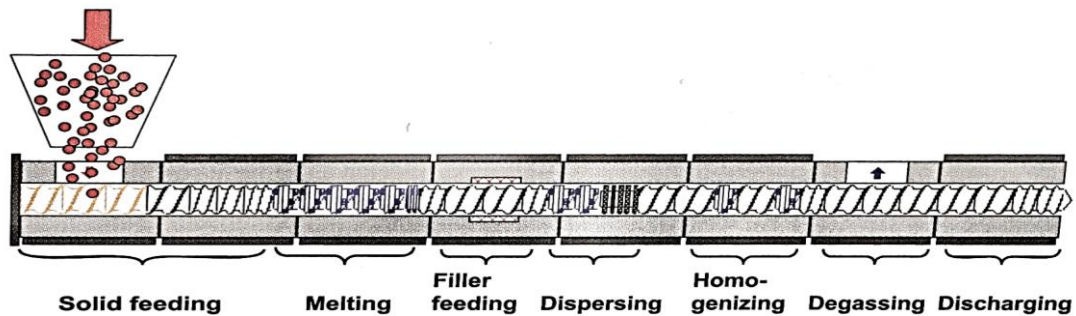


Figura 4.2. Principali zone di un estrusore.

La prima zona interessata dal processo di estrusione è la zona di convogliamento del solido. Essa non è solamente una zona di alimentazione, in quanto, oltre a trasmettere e convogliare i granuli di polimero, svolge anche la funzione di rimuovere l'aria presente che viene aspirata. L'avanzamento del materiale è permesso dalla forza frenante e soprattutto dalla forza motrice, le quali corrispondono rispettivamente alla forza di attrito sulla vite e alla forza di attrito sul cilindro. Parametri particolarmente influenti in questa fase sono il volume libero della vite (profondità dei canali, filettatura della vite) ed il passo. Maggiore è il passo, maggiore è la capacità di convogliamento.

Il materiale in seguito passa dalla zona di convogliamento del solido alla zona di plastificazione, la quale, nel caso degli estrusori più complessi quali i bivate co-rotanti Coperion, è situata innanzi alla prima laterale. In questa zona avviene la fusione del polimero se cristallino o il rammollimento se amorfo. L'energia per la fusione è fornita sia dalle resistenze poste sulla superficie del cilindro, sia soprattutto dall'interazione del materiale con il cilindro e con se stesso. Successivamente avviene il convogliamento del fuso, il quale si muove seguendo una traiettoria ad "8" passando da una vite all'altra (nel caso di estrusori bivate co-rotanti). Quando il polimero è fuso, nella zona di dispersione, vengono quindi introdotti agglomerati di cariche attraverso la prima laterale, i quali vengono sminuzzati, senza essere danneggiati tramite opportuni masticatori (*kneading elements*) presenti nel profilo vite. La geometria della vite ed in particolare la forma, la distribuzione e l'orientazione dei masticatori è di grande rilevanza e dovrebbe essere modificata ed

ottimizzata a seconda delle cariche che si vogliono introdurre nel *compound* in modo da disperderle in modo quanto più possibile omogeneo, senza romperle. In questa fase avviene anche l'omogeneizzazione della temperatura del fuso. Dopo la seconda laterale, invece, vi è la zona di distribuzione, nella quale la configurazione della vite è pensata per garantire una distribuzione delle particelle all'interno della matrice polimerica.

In seguito a queste fasi, il materiale spesso contiene acqua, monomeri residui, impurità e solventi che devono essere rimossi mediante degasaggio. Il degasaggio ha una particolare conformazione che permette l'aspirazione di queste sostanze volatili indesiderate per effetto di una pompa da vuoto.

Infine in prossimità dell'uscita del materiale nella filiera vi è un accumulo di pressione che serve per vincere le perdite di carico generate dalle attrezzature a valle. Una buona configurazione consiste nella generazione di pressione con un ridotto consumo energetico.

È bene sottolineare che quanto descritto riguarda estrusori complessi con un elevato numero di diametri e un numero di settori superiori alle dieci unità. Il numero di diametri $N = L/D$ è un parametro che identifica l'estrusore, in funzione del diametro interno del cilindro e della lunghezza, in termini di capacità di miscelare gli additivi nel polimero. Generalmente $D = 25 - 150 \text{ mm}$, mentre N va da 5 a 35; in particolare gli estrusori con $N < 20$ vengono utilizzati per processare gli elastomeri, mentre estrusori caratterizzati da valori superiori di N vengono utilizzati per i termoplastici. I vantaggi derivanti dall'utilizzo di un estrusore con elevato L/D si possono riassumere nella migliore miscelazione e omogeneizzazione dei materiali e in una maggiore flessibilità nel disegno della vite. D'altra parte in estrusori con bassi L/D il tempo di residenza del materiale nell'estrusore e quindi l'esposizione alla temperatura è limitato. Da un punto di vista operativo lo spazio richiesto è ridotto e i costi di investimento iniziali e di manutenzione sono inferiori rispetto agli estrusori aventi elevati L/D .

Nella realizzazione di *compound* poliolefinici, assume grande importanza l'inglobamento delle cariche. Lo scopo è quello di garantire che le cariche solide vengano completamente bagnate dal fuso. Per alte percentuali di carica introdotta, vi è la possibilità che questa non

riesca ad essere opportunamente miscelata in una sola laterale; pertanto sono possibili due soluzioni alternative: se si hanno due coclee laterali distinte a disposizione, generalmente si suddivide la carica in queste due coclee, altrimenti può essere immessa una percentuale di carica in bocca principale insieme al polimero. Generalmente si cerca di limitare questa percentuale quanto più possibile.

Dopo aver descritto il processo di estrusione, si possono dunque analizzare le differenze tra i vari estrusori. Attualmente gli estrusori maggiormente utilizzati sono gli estrusori bivate, i quali garantiscono una maggiore portata, coppia e potenza rispetto ai monovite a parità di diametro. In particolare l'aumento della portata si ottiene aumentando la velocità con cui gira la vite. L'aumento dei giri vite comporta un tempo di processo minore, ma uno stress meccanico maggiore che può portare ad una riduzione della qualità del prodotto estruso nel caso vi siano disomogeneità. Nasce così l'esigenza di ottimizzare e adattare il processo alle esigenze in modo da evitare un decremento in termini di qualità.

Rispetto agli estrusori monovite, gli estrusori bivate sono inoltre più flessibili, hanno una maggiore capacità di fusione del materiale e di eliminare i vapori, un migliore *mixing* dispersivo e sono autopulenti. Lo svantaggio principale riguarda il processo, il quale è più complesso tecnicamente e più costoso.

Tra gli estrusori bivate i co-rotanti hanno migliore autopulenza, sono caratterizzati da basse pressioni nella zona di *intermeshing*, si ha che il materiale passa da una vite all'altra e il *mixing* distributivo è migliore rispetto agli estrusori contro-rotanti. Tuttavia i co-rotanti hanno anche una minore capacità di convogliamento, sono meno semplici da alimentare e hanno una capacità produttiva inferiore. La capacità di fusione ed il *mixing* dispersivo sono buoni, ma leggermente inferiori a quelli degli estrusori contro-rotanti.

Dal punto di vista applicativo gli estrusori monovite sono prevalentemente utilizzati per la realizzazione di prodotti finiti quali tubi, film, lastre e profili, mentre i bivate per il *compounding*.

Come accennato in precedenza, grande importanza ha il profilo vite, il quale deve essere progettato appositamente per uno specifico *compound*.

La vite è principalmente composta da una zona di alimentazione, da una zona di compressione e da una zona di laminazione. Nella zona di alimentazione la profondità del filetto è costante e il polimero è ancora solido e viene semplicemente trasportato verso la successiva zona di compressione. In questa zona intermedia grazie alla sinergia delle resistenze elettriche e degli sforzi meccanici sviluppati sul polimero dal moto della vite, il materiale giunge gradualmente a fusione. Il fuso polimerico viene dunque trasportato e lavorato dalla zona di compressione a quella di laminazione. L'importanza di questa ultima zona risiede nell'ottenere un'intima miscelazione ed omogeneizzazione del polimero. In ogni caso la zona più importante, quella che si differenzia di più tra una vite e l'altra a seconda del *compound* da realizzare, è la zona di compressione. In questa zona la configurazione della vite permette un'elevata miscelazione dei vari componenti e la trasmissione di elevati sforzi di taglio a causa della presenza di diversi masticatori che svolgono il compito di mescolare radialmente il materiale ed aumentarne il tempo di residenza rallentandone il flusso. In questa fase essendoci molti masticatori che rallentano il flusso per poter lavorare il materiale, il passo è chiaramente minore rispetto alle altre due fasi di trasporto. In Figura 4.3 è raffigurato un generico profilo vite nel quale sono ben evidenti le fasi di trasporto e quelle di lavorazione del materiale.



Figura 4.3. Profilo vite nel quale sono evidenziate le fasi di trasporto e i masticatori.

Da un punto di vista ingegneristico è molto interessante scendere nel particolare per apprendere il flusso del materiale nella vite a partire dai parametri geometrici della stessa. In Figura 4.4 è presente un dettaglio del profilo vite.

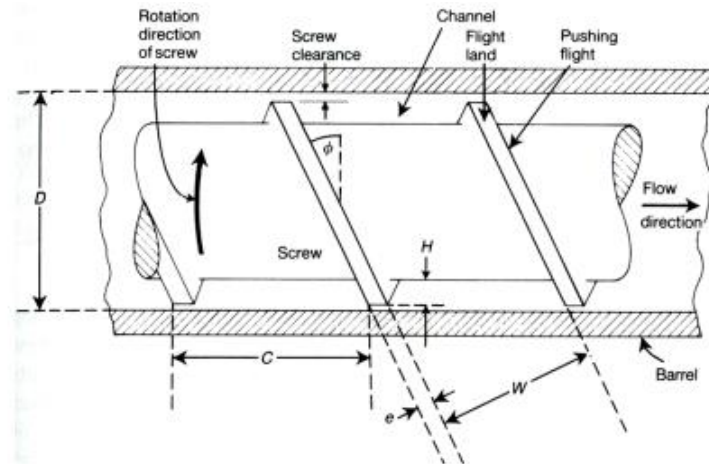


Figura 4.4. Dettaglio del profilo vite.

Si ha che:

- D è il diametro interno del cilindro;
- ϕ è l'angolo di inclinazione tra cilindro e filettatura;
- $C = \pi \cdot D \cdot \tan \phi$ è il passo della vite;
- H è l'altezza del filetto;
- W è la distanza tra le ali della filettatura;
- e è l'ampiezza del filetto;
- δ è la luce tra il cilindro e la cresta del filetto (*screw clearance*). Può essere trascurata.
- L è la lunghezza dell'estrusore;
- N è la velocità di rotazione della vite espressa in rpm.

Analizzando nello specifico il flusso del materiale nella vite si può dimostrare che la portata totale Q è data dalla differenza tra la portata di trascinamento Q_d e il retroflusso Q_p dato dalla presenza della filiera che spinge il polimero in senso opposto rispetto al trascinamento.

$$Q_d = \frac{1}{2} \pi^2 \cdot D^2 \cdot N \cdot H \cdot \sin \phi \cdot \cos \phi \quad (4.1)$$

$$Q_P = \frac{\pi \cdot D \cdot H^3 \cdot \sin^2 \phi}{12\eta} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta L} \quad (4.2)$$

$$Q = Q_d - Q_P = \frac{V_Z \cdot W \cdot H}{2} - \frac{W \cdot H^3}{12\eta} \cdot \frac{dP}{dz} \quad (4.3)$$

Il parametro η rappresenta la viscosità del polimero espressa in $Pa \cdot s$, mentre V_Z indica la velocità di trascinamento. V_Z è pertanto la componente della velocità responsabile dell'avanzamento del polimero verso l'uscita dell'estrusore. In formule si ha:

$$V_Z = \pi \cdot D \cdot N \cdot \cos \phi \quad (4.4)$$

La componente V_X , invece, induce il mixing nel canale e vale:

$$V_X = \pi \cdot D \cdot N \cdot \sin \phi \quad (4.5)$$

Il termine $\frac{dP}{dz}$ indica la caduta di pressione attraverso la filiera. Si ha che $\frac{dP}{dz} = \frac{dP}{dL} \cdot \sin \phi$.

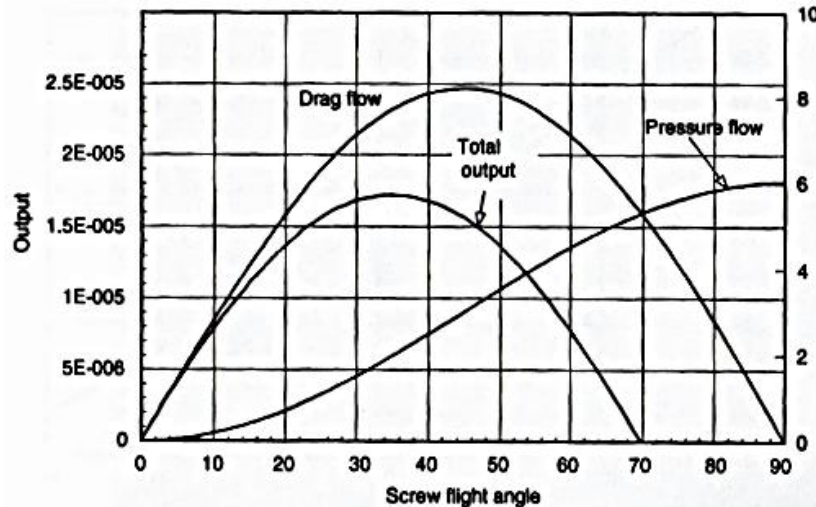


Figura 4.5. Andamento complessivo della portata in funzione dell'angolazione del filetto.

Come si può vedere in Figura 4.5, la massima portata si ottiene con un'angolazione del filetto di 35° . Tuttavia, nella pratica industriale, solitamente si preferisce lavorare con un'inclinazione di 17.7° . Questa scelta è dovuta innanzitutto ad un motivo tecnologico, in

quanto se si utilizza un'angolazione del filetto di 17.7° , si ha che questo valore è uguale a quello dell'angolo risultante nel caso in cui diametro e passo della vite siano uguali; ne consegue che la costruzione è più semplice. Inoltre, bisogna tenere in considerazione che buona parte della lunghezza della vite opera come un trasportatore di solidi e si è dimostrato che in questo caso l'angolo ottimale è compreso tra i 17° e i 20° . Talvolta si lavora con angoli ϕ diversi dagli angoli tradizionali a seconda della tipologia di carica e della difficoltà che incorre nella miscelazione della stessa. In riferimento alle equazioni 65 e 66, se la miscelazione della carica non è molto problematica ed avviene agevolmente, si può lavorare con angoli ϕ ridotti in modo da massimizzare la portata di trascinamento e quindi la produttività. Se, invece, si ha il caso contrario, nel quale polveri sottili sono difficilmente amalgamabili nel fuso polimerico, è necessario aumentare la componente relativa al *mixing* a discapito della produttività, utilizzando pertanto angoli ϕ più elevati.

4.2 Plastografo Brabender

Il plastografo Brabender® è un macchinario progettato per la prima volta negli anni '30 da Carl Wilhelm Brabender, da cui prende il nome. Un esempio di plastografo attualmente in utilizzo è illustrato in Figura 4.6.



Figura 4.6. Plastografo Brabender®.

Il plastografo è un reometro di coppia che viene utilizzato principalmente per ricerche di laboratorio per la sua flessibilità e versatilità. È costituito da un motore in grado di erogare una specifica potenza necessaria per mettere in rotazione le viti, le quali ruotano in senso opposto l'una all'altra ad una velocità impostata all'interno di un certo range caratteristico dello specifico plastografo. Il materiale viene immesso tramite una tramoggia in una camera del volume di circa 50 cm^3 e viene sottoposto a sforzi di taglio dati dalla vite in rotazione. Essi, in combinazione con l'azione riscaldante di tre resistenze generano la fusione del materiale, in modo del tutto simile a quanto accade nell'estrusione. Il controllo della temperatura si ottiene grazie alla presenza di tre termocoppie in corrispondenza delle resistenze e di un'ulteriore termocoppia situata nella piastra esterna. Per quanto concerne il funzionamento, non appena il sistema è in temperatura, le viti vengono messe in rotazione e viene alimentato il polimero in granuli. In questa fase si registra un aumento del momento torcente, misurato elettronicamente, ed una diminuzione della temperatura dal momento che viene introdotto del materiale freddo allo stato solido. Dopo un piccolo intervallo di tempo il momento torcente si abbassa e si stabilizza e la temperatura aumenta, dal momento che il materiale inizia a fondere e si ha quindi una diminuzione della viscosità del materiale. La temperatura può raggiungere il valore di set point impostato, oppure raggiungere anche valori leggermente superiori a causa di una certa inerzia termica. In ogni caso nel momento in cui si osserva nel display associato allo strumento la stabilizzazione del momento torcente, si può procedere con l'immissione degli additivi necessari per realizzare il composito voluto. Terminato questo processo si lascia lavorare lo strumento per un tempo di circa 15 minuti in modo da assicurarsi una buona miscelazione e omogeneizzazione degli additivi nella matrice polimerica, senza incorrere nella degradazione del materiale all'interno del plastografo.

Il principale vantaggio del plastografo rispetto all'estrusore riguarda il fatto che è possibile (e anche necessario, date le dimensioni della camera) lavorare con quantità molto ridotte di materiale. Il plastografo è pertanto un macchinario ideale per sviluppare materie prime e formulazioni e raccogliere dati da utilizzare successivamente in macchinari più complessi

come gli estrusori mono o bivate. Permette, inoltre, di testare la qualità del materiale in parallelo con la produzione e di ottimizzare il processo produttivo.

Al contrario, a differenza dell'estrusore non vi è uno "spaghetto" e un sistema di taglio che permette l'ottenimento di *pellet*, ma si ottiene una massa informe, la quale deve essere ridotta manualmente in piccoli frammenti. Questo svantaggio comporta due conseguenze: la prima riguarda il fatto che la catena produttiva non è completamente automatizzata, ma è necessario un lavoro manuale da parte dell'operatore; la seconda che i frammenti che si sono ottenuti non possono essere stampati ad iniezione, ma devono essere necessariamente stampati a compressione. Inoltre, un altro svantaggio è dato dal fatto che la miscelazione che si ottiene con il plastografo talvolta non è comparabile a quella che si ottiene processando il materiale in estrusore.

4.3 Stampaggio ad iniezione

Lo stampaggio ad iniezione è una delle più importanti tecnologie di trasformazione di tipo discontinuo delle materie plastiche e può essere applicata sia ai termoindurenti che soprattutto ai termoplastici. Nel caso dei termoplastici è la tecnica principale per trasformare i granuli precedentemente processati tramite estrusione in prodotti finiti. I manufatti ottenuti possono avere forme tridimensionali qualsiasi, anche asimmetriche e possono avere dimensioni comprese tra qualche millimetro e qualche metro. La pressa ad iniezione viene utilizzata, inoltre, anche dalle aziende B2B al fine di ottenere provini e placchette opportunamente normalizzati, necessari per caratterizzare meccanicamente e termicamente il materiale estruso. I test vengono effettuati simultaneamente al processo di estrusione nell'ambito del controllo qualità, ma anche a 48 ore di distanza dallo stampaggio dei provini, tempo normalizzato necessario per permettere la cristallizzazione del polimero. La pressa ad iniezione è il macchinario ideale per la produzione di un numero elevato di oggetti di forme complesse che richiedono dimensioni precise.

In generale, una pressa per lo stampaggio ad iniezione è composta da tre unità principali, ossia le unità di plastificazione ed iniezione, il gruppo di chiusura e la cavità dello stampo.

Nelle unità di plastificazione ed iniezione il polimero in granuli viene inizialmente scaldato e quindi fuso. La massa fusa viene accumulata nella camera vite ed in seguito iniettata ad elevate velocità nello stampo. A questo punto viene rilasciata gran parte della pressione, ma non tutta in quanto è importante avere una certa pressione, denominata pressione di mantenimento, durante il raffreddamento.

Il gruppo di chiusura può essere di tipo meccanico o idraulico ed è costituito da due parti, una fissa e l'altra mobile. La funzione principale consiste nel mantenere chiuso lo stampo durante la fase di iniezione, contrastando l'elevata pressione generata dal gruppo di iniezione, la quale porterebbe all'apertura delle due metà dello stampo.

La configurazione del gruppo di chiusura permette, inoltre, di aprire lo stampo nel momento in cui si desidera estrarre il pezzo. Tipicamente si utilizza un sistema di estrazione di tipo meccanico se i pezzi da realizzare sono costituiti da una geometria semplice, idraulico se essi sono più complessi e/o delicati.

Lo stampo è il componente più importante della pressa ad iniezione, in quanto permette l'ottenimento della forma finale desiderata. Si ha una distribuzione del polimero fuso all'interno delle cavità presenti nello stampo tramite i *runners*, ossia canali di piccolo diametro che permettono il trasferimento del materiale dall'ugello alle forme da stampare.

Lo stampo modella pertanto la forma dell'oggetto da espellere, tramite orientazione dell'ugello nella direzione desiderata, raffredda la massa fusa ed espelle il prodotto finito.

In Figura 4.7 sono rappresentate schematicamente le unità ed i componenti principali di una pressa ad iniezione.

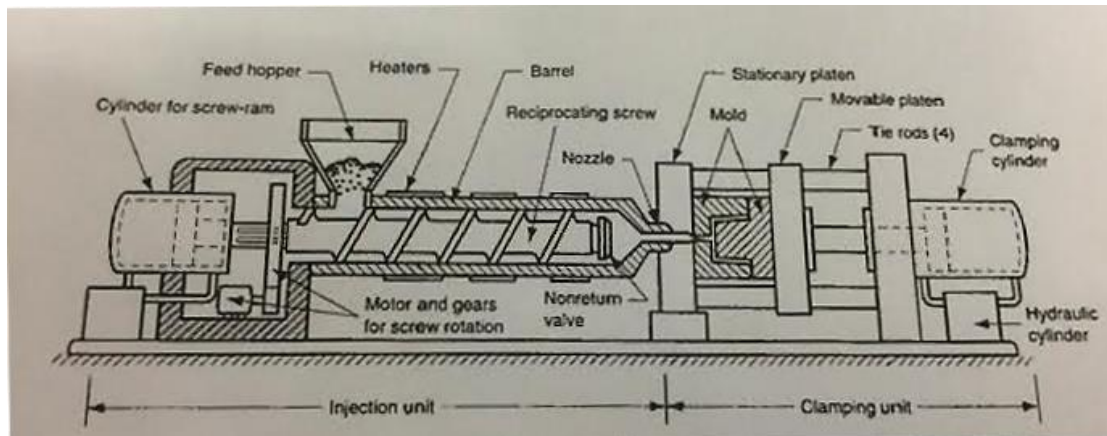


Figura 4.7. Layout di una pressa per lo stampaggio ad iniezione.

Per realizzare un oggetto perfettamente riempito, con la corretta quantità di materiale, è necessario settare al meglio i parametri di iniezione. A seconda delle condizioni di stampaggio impostate, infatti, si potrebbe incorrere nell'ottenimento di manufatti aventi i bordi sbavati a causa di un eccesso di materiale, oppure addirittura in manufatti carenti di materiale. Con il termine parametri di iniezione non si intendono solamente i parametri macchina, ma anche il *design* dello stampo e le proprietà reologiche, fisiche, termiche e meccaniche del polimero in funzione del profilo di temperatura. Tra le proprietà reologiche le più importanti sono la viscosità e il *melt flow rate*, tra le termiche il calore specifico, la conducibilità termica e la diffusività termica, tra le fisiche la densità del fuso, la densità del solido e il volume specifico, tra le meccaniche il modulo di Young, il coefficiente di Poisson, il modulo di taglio e il coefficiente di espansione termica trasversale. Il *design* dello stampo riguarda essenzialmente i *layout* delle cavità, dell'ugello e dei *runners*. I parametri macchina da ottimizzare sono molteplici, in quanto bisogna tenere in considerazione la dimensione del getto, la pressione, lo *shear rate* e lo *shear stress*, la velocità e la temperatura di iniezione, la pressione di mantenimento, la temperatura dello stampo e di estrazione, il tempo di mantenimento e le quote di fine carica della vite e di bassa pressione. Si noti che i parametri pressione e velocità di iniezione non sono indipendenti tra loro, in particolare la velocità di iniezione dipende dalla pressione, infatti qualora vengano impostate elevate velocità e basse

pressioni, il macchinario non permette il raggiungimento delle elevate velocità, le quali rimangono pertanto solamente nominali. Infine, è bene sottolineare che lo stampaggio ad iniezione non è processo stazionario, anzi deve avvenire molto rapidamente in modo da ovviare alla degradazione del fluido polimerico e al prematuro raffreddamento durante il trasferimento dalla camera calda allo stampo.

In Figura 4.8 sono descritte schematicamente le quattro principali fasi che costituiscono il ciclo di una pressa ad iniezione. Nel primo stadio (a) viene immesso il materiale, tramite una tramoggia, nella zona di alimentazione della vite. A causa del moto roto-traslatorio della vite, situata all'interno del cilindro, si crea un attrito tra materiale e vite che provoca la fusione del materiale stesso. Tuttavia, la fusione del materiale è facilitata anche da un altro contributo, ossia l'apporto termico generato dalle resistenze elettriche situate sul cilindro di plastificazione. Nel secondo stadio (b) si ha l'iniezione del polimero attraverso l'ugello nello stampo. Come anticipato in precedenza, il trasferimento di materiale alle forme da realizzare si effettua attraverso i *runners* posti nello stampo. In essi si realizzano gradienti di velocità di taglio molto elevati, i quali sono necessari in quanto la potenza in essi dissipata si converte in calore che riscalda il materiale fluente. Nonostante l'elevato rapporto superficie/volume dei *runners* che favorisce una rapida dispersione del calore, il materiale deve infatti riuscire a mantenersi sufficientemente caldo per avere un completo riempimento dello stampo. In questa fase, dal momento che il materiale viene iniettato ad alta pressione, si necessita della presenza di una valvola di non ritorno, la quale svolge la funzione di impedire il retroflusso di parte del materiale fuso.

Una volta riempita la cavità, inizia la fase di compattamento (c) durante la quale il polimero viene mantenuto in pressione. È fondamentale, infatti, non avere un completo rilascio della pressione, in quanto durante il raffreddamento e la conseguente solidificazione del pezzo si registra un ritiro dimensionale. La diminuzione di volume è quindi associata alla diminuzione di temperatura. È necessario dunque compensare questo fenomeno con l'immissione di altro materiale, il quale viene forzato all'interno della cavità causando un aumento di densità. Sono molto importanti sia le fasi di compattamento, in particolare per i polimeri semi-cristallini, i

quali sono soggetti a maggiore ritiro dimensionale rispetto agli amorfi, che di raffreddamento. Durante la fase del raffreddamento, il manufatto solidifica portandosi alla temperatura dello stampo. La diminuzione di temperatura non è più compensata dal flusso di mantenimento e quindi provoca una diminuzione di pressione a volume e densità costanti. Se il raffreddamento non è adeguato e il pezzo viene quindi estratto quando è ancora troppo caldo, esso può subire deformazioni non volute compromettendo il risultato finale. In questa fase contemporaneamente al compattamento ed al raffreddamento avviene anche il caricamento della vite per lo stampaggio del pezzo successivo. Al termine del processo (d) si apre la parte mobile dello stampo e si espelle il pezzo, grazie a degli appositi estrattori.

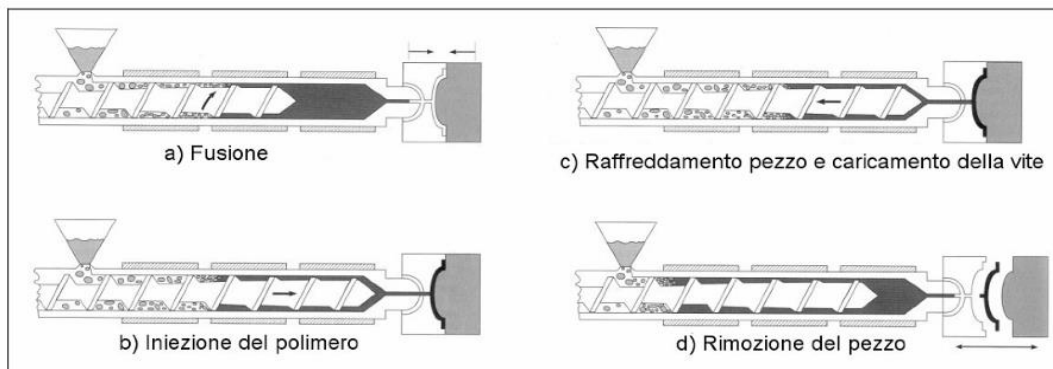


Figura 4.8. *Ciclo di trasformazione dello stampaggio a iniezione.*

In Figura 4.9 è rappresentato il generico profilo di pressione in cavità che caratterizza il processo di stampaggio ad iniezione.

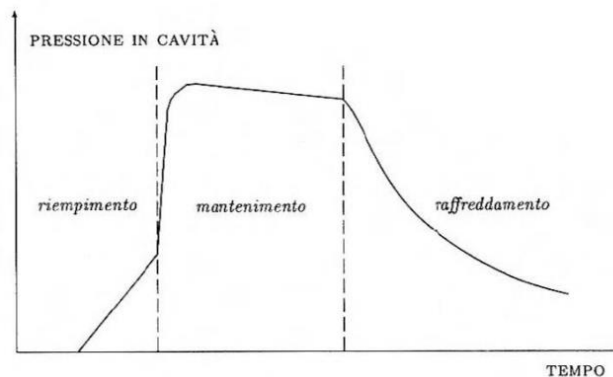


Figura 4.9. *Profilo di pressione all'interno della cavità dello stampo.*

I principali vantaggi di questa tecnologia consistono nella possibilità di produrre pezzi di diverse dimensioni con geometrie complesse e nell'elevata produttività ed automazione dei processi. Lo svantaggio principale è essenzialmente l'elevato costo di stampi, presse ed iniettori. Questo svantaggio può essere però ammortizzato se vengono stampate grandi quantità di pezzi; in tal caso lo stampaggio ad iniezione diventa un processo vantaggioso.

Nel tradizionale processo di stampaggio ad iniezione si produce una gran quantità di materiale di scarto in ogni ciclo dovuto al materiale presente nei *runners*. Nonostante questo materiale possa essere riciclato meccanicamente tramite macinazione (processo costoso, nel quale non sono esclusi problemi di contaminazione con altri materiali), vi è un'alternativa al processo standard che permette di evitare la produzione di questi scarti: si tratta dell'utilizzo di stampi a canali caldi. Ricorrendo all'uso dei canali caldi si ha che essi permettono di mantenere il materiale nei *runners* sempre allo stato fuso fino al raggiungimento del *gate*, minimizzando gli scarti di materiale. Questa tecnica si può perseguire utilizzando uno stampo a tre piastre, in cui la piastra centrale, contenente i *runners*, rimane sempre riscaldata. Nel momento in cui lo stampo si raffredda, il *gate* solidifica, ma il materiale contenuto nei *runners* viene mantenuto caldo. Quando la piastra mobile si ritira, essa trascina il pezzo con sé, si rompe il *gate* e viene espulso il pezzo. Lo svantaggio principale di questa tecnologia riguarda la notevole complessità degli stampi, i quali sono anche molto costosi. Un altro problema prettamente pratico riguarda il fatto che è necessario smontare l'intero stampo nel caso si intasino i *runners*. Infine questa tecnica non è attuabile per tutti i polimeri, in particolare non vengono processati in questo modo il PVC e molti altri polimeri contenenti antifiamma. In Figura 4.10 è schematizzato un esempio di stampo a canali caldi.

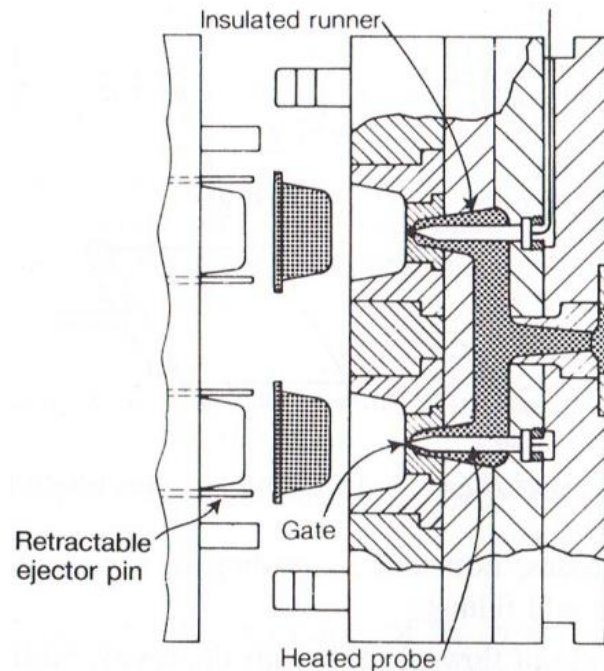


Figura 4.10. *Stampo a canali caldi.*

4.4 Stampaggio a compressione

La pressa a compressione è un macchinario costituito da due piastre termostate, di cui quella inferiore fissa e quella superiore mobile. E' generalmente possibile impostare un programma di stampaggio in più fasi, per ognuna delle quali si possono specificare temperatura, pressione e durata. L'azione combinata di temperatura, sufficientemente elevata da permettere la completa fusione del materiale in granuli, ma non troppo da causarne la degradazione, e della pressione porta all'ottenimento di campioni di spessore variabile, controllabile utilizzando apposite cornici metalliche sagomate che fungono da stampo.

Uno svantaggio della pressa a compressione rispetto a quella ad iniezione riguarda la finitura superficiale. Se le placchette che si ottengono ad iniezione presentano una superficie perfettamente liscia, le placchette che si ottengono a compressione presentano una rugosità superficiale molto maggiore, la quale può essere problema per alcune analisi successive.

Inoltre, nella pressa a compressione non è presente il degasaggio e pertanto l'eliminazione delle bolle d'aria che si formano durante il processo diventa maggiormente difficoltosa. Un altro svantaggio riguarda il riempimento di placchette di spessori significativi, infatti maggiore è lo spessore della placchetta che si vuole stampare, più difficoltoso sarà l'ottenimento di una placchetta omogenea. Infine da un punto di vista industriale la pressa a compressione viene scarsamente utilizzata in quanto il tempo di processo è enormemente maggiore rispetto al tempo necessario per stampare ad iniezione. Tuttavia talvolta risulta l'unico macchinario utilizzabile per stampare materiale plastico. Se le quantità di materiale sono ridotte, infatti, non può essere utilizzata una pressa ad iniezione che richiede almeno mezzo chilogrammo di materiale. Un'altra casistica dove viene utilizzata è per frammenti di materiale che si sono ottenuti tramite plastografo.

Capitolo 5

Tecniche di caratterizzazione

In questo capitolo sono descritte tutte le tecniche di caratterizzazione utilizzate sperimentalmente. Esse sono state suddivise in: meccaniche, termiche, elettriche e morfologiche. Vengono quindi descritte le prove di flessione, di resistenza all'impatto, di conducibilità termica, le analisi TGA, DSC, OIT, DMA, le misure elettriche tramite elettrometro e multimetro e infine si riporta una descrizione piuttosto dettagliata del SEM.

5.1 Caratterizzazione meccanica

Le analisi meccaniche sono le caratterizzazioni principali che vengono effettuate su qualsiasi tipo di materiale. Esse indicano se il materiale si comporta in modo elastico o inelastico quando viene sottoposto ad una sollecitazione e sono solitamente finalizzate al dimensionamento dei manufatti, in modo particolare per quanto riguarda i compositi polimerici. Si ha, infatti, che tanto più la rigidità (spesso identificata con il modulo elastico a flessione) di un materiale è elevato, tanto inferiori potranno essere gli spessori sufficienti a sostenere un determinato carico.

Le proprietà meccaniche vengono determinate in risposta a diverse tipologie di sollecitazione, le quali possono essere statiche, dinamiche, concentrate, d'attrito o periodiche. Le corrispondenti proprietà meccaniche sono la resistenza meccanica, la resilienza, la durezza, la resistenza d'attrito e la resistenza a fatica. Per quanto riguarda la resistenza meccanica, a seconda della tipologia di sollecitazione applicata, si definiscono la resistenza a trazione, a compressione, a flessione, a torsione e a taglio.

Tali proprietà meccaniche vengono determinate tramite specifiche prove, le quali devono essere svolte seguendo determinate normative, tra le quali le più importanti sono ASTM, EN, ISO e DIN.

Riprendendo quanto anticipato in precedenza si ha che quando una forza viene applicata ad un materiale solido, questo si deforma. Nell'ipotesi di piccole deformazioni, si hanno due possibilità:

1. Non appena viene rimossa la sollecitazione, il provino torna alla configurazione di partenza.
2. Non appena viene rimossa la sollecitazione, il provino rimane deformato irreversibilmente.

Nel primo caso si è in campo elastico, mentre nel secondo plastico. Da un punto di vista strutturale, il progettista non vuole che la struttura subisca deformazioni in esercizio e pertanto si desidera operare in campo elastico. Si ha che tutto il lavoro che viene fatto per deformare il campione, viene immagazzinato sotto forma di energia elastica, la quale viene completamente recuperata alla rimozione della sollecitazione.

La progettazione si basa sull'utilizzo dei parametri ingegneristici σ ed ϵ . σ indica lo sforzo ed è definito dal rapporto tra la forza applicata sulla sezione trasversale, mentre ϵ indica l'allungamento ed è definito dal rapporto tra la variazione di lunghezza sulla lunghezza iniziale. Il modulo elastico E ingegneristicamente è dato dal rapporto tra lo sforzo e la deformazione e fisicamente può essere individuato come la pendenza relativa alla prima parte della curva $\sigma - \epsilon$.

In realtà se si desiderano valori precisi di E , questi vengono ottenuti mediante misurazioni che sfruttano la tecnologia degli ultrasuoni.

Non tutti i materiali manifestano curve $\sigma - \epsilon$ con la stessa forma; queste, infatti, differiscono principalmente a seconda del rapporto tra la T_g del polimero e la temperatura ambiente. Si hanno cinque diverse forme, come illustrato in Figura 5.1.

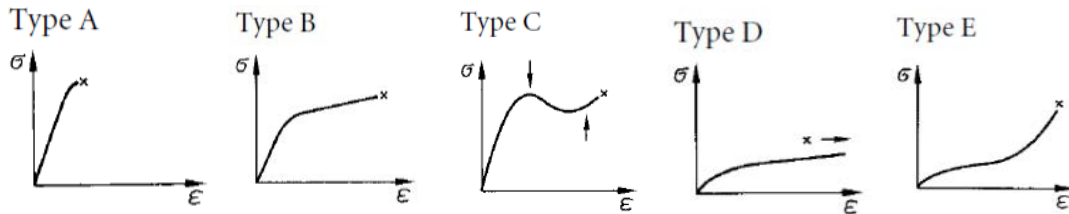


Figura 5.1. Tipiche forme delle curve σ - ϵ caratteristiche dei polimeri.

La curva σ - ϵ del tipo A è tipica di materiali fragili, quali PS, PMMA e SAN, i quali sono caratterizzati da una $T_g > T_{amb}$. Si nota una pendenza molto elevata della curva nel primo tratto, la quale testimonia un elevato modulo elastico. La curva σ - ϵ del tipo B è caratteristica dell' HIPS, il quale ha $T_g > T_{amb}$. A differenza del caso precedente, però, non si giunge a rottura subito dopo aver raggiunto la tensione di snervamento, ma per valori di deformazione significativamente più elevati. In questo caso le particelle di gomma si comportano come se fossero dei difetti, ne consegue la formazione di una gran quantità di *crazes* in direzione normale e pertanto l'energia richiesta per formare una microcricca è superiore e quindi la resistenza all'impatto e le deformazioni a rottura risultano maggiori. La curva σ - ϵ del tipo C è tipica di polimeri quali PA, PP e PBT, i quali hanno una $T_g \cong T_{amb}$. È la forma più comune, nella quale si osserva un progressivo aumento dello sforzo fino al raggiungimento dello snervamento, strizione localizzata, la quale porta ad una diminuzione fittizia dello sforzo all'aumentare della deformazione, ed infine si giunge a rottura. La curva σ - ϵ del tipo D è tipica di polimeri che manifestano $T_g < T_{amb}$, tra i quali il più comune è il LDPE. La rottura avviene in corrispondenza di valori di deformazione elevati; la strizione non è localizzata, ma avviene uniformemente nel campione, il quale pertanto snerva senza presentare un massimo. Infine la curva σ - ϵ del tipo E è tipica degli elastomeri, i quali sono caratterizzati da $T_g < T_{amb}$ e $\nu = 0.5$.

5.1.1 Prova a flessione

La metodologia di prova per la determinazione delle proprietà a flessione dei materiali plastici in condizioni definite viene definita dalla normativa europea UNI EN ISO 178 o alternativamente dalla normativa americana ASTM D790. La prova di flessione viene generalmente applicata a provini appoggiati liberamente e caricati nella mezzeria della distanza tra i supporti (prova a tre punti), ma può essere effettuata anche una prova di flessione a 4 punti.

Il provino può essere sottoposto a flessione ad una velocità di prova costante, differente a seconda della normativa utilizzata, fino all'avvenimento della rottura o fino a che la deformazione raggiunge un valore predeterminato. Durante il procedimento viene misurato in continuo il carico applicato sul provino. I parametri che vengono tipicamente misurati sono:

- Carico unitario a flessione, σ_f : carico unitario nominale sulla superficie esterna del provino nella mezzeria della distanza tra gli appoggi. È definito come $\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2}$, dove F è il carico applicato in newton, L è la distanza tra gli appoggi in millimetri, b è la larghezza del provino in millimetri, h è lo spessore del provino in millimetri. Esso è espresso in megapascal (MPa).
- Carico unitario di flessione alla rottura, σ_{fB} : carico unitario di flessione alla rottura del provino. È espresso in megapascal (MPa).
- Resistenza a flessione, σ_{fM} : carico unitario massimo a flessione sopportato dal provino durante la prova di flessione. È espresso in megapascal (MPa).
- Deformazione a flessione, ϵ_f : variazione frazionaria della lunghezza di un elemento della superficie esterna del provino nel punto di mezzo. È espressa come rapporto adimensionale o in percentuale (%).
- Deformazione a flessione alla rottura, ϵ_{fB} : deformazione a flessione alla rottura del provino. È espressa come rapporto adimensionale o in percentuale (%).

- Modulo a flessione, E_f : Rapporto tra la differenza dei carichi unitari $\sigma_{f2} - \sigma_{f1}$ e la corrispondente differenza dei valori delle deformazioni ($\varepsilon_{f2} = 0.0025$) – ($\varepsilon_{f1} = 0.0005$). È espresso in megapascal (MPa) ed è definito come $E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}}$, dove σ_{f1} è il carico unitario a flessione misurato in corrispondenza dell'inflessione s_1 e analogamente σ_{f2} è il carico unitario a flessione misurato in corrispondenza dell'inflessione s_2 . Le inflessioni, espresse in millimetri, sono definite come $s_i = \frac{\varepsilon_{fi} L^2}{6h}$ ($i = 1 ; 2$).

L'apparecchiatura per il corretto svolgimento della prova è costituita da supporti e coltello di carico, dagli indicatori del carico, dal micrometro e dal calibro a veniero. I due supporti ed un punzone a bordo emisferico devono essere disposti come in Figura 5.2. L'allineamento dei supporti e del punzone di carico deve essere preciso entro ± 0.2 mm. Il raggio R_1 del bordo del punzone deve essere pari a 5.0 ± 0.1 mm, mentre il raggio R_2 del bordo dei supporti deve essere pari a 5.0 ± 0.2 mm. La distanza L degli appoggi deve essere regolabile e pari a 16 volte lo spessore del campione. Riguardo agli indicatori del carico, secondo la normativa l'errore per il carico indicato non deve superare l'1%. Il micrometro è uno strumento con accuratezza ≤ 0.01 mm per la misura dello spessore h e della larghezza b del provino, mentre il calibro a veniero è uno strumento con accuratezza del $\pm 0.1\%$ per la determinazione della distanza tra gli appoggi.

In Figura 5.2 è stilizzato il principio di applicazione del carico (F), mediante un punzone (1), al provino (2) appoggiato sui supporti (3).

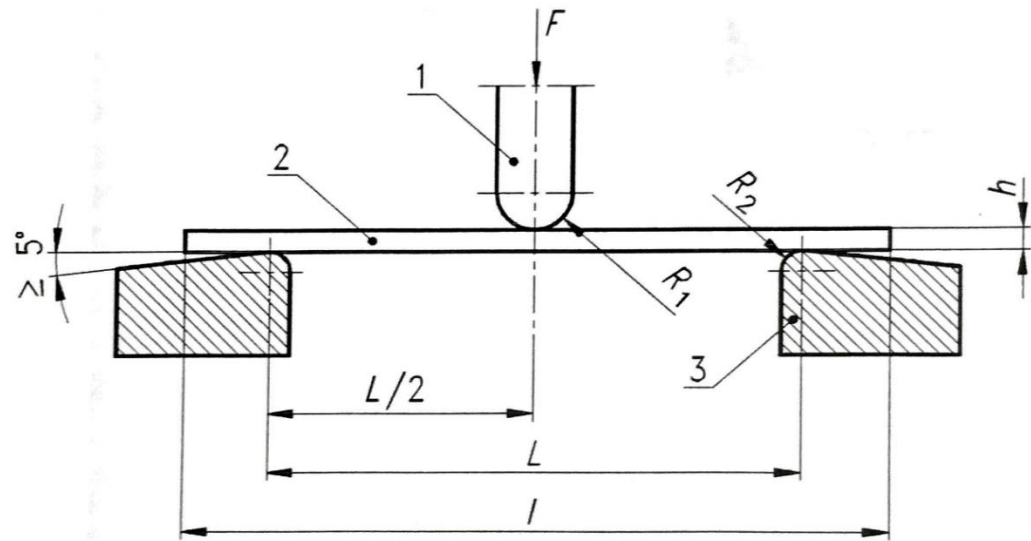


Figura 5.2. Sistema di applicazione del carico nelle prove di flessione.

5.1.2 Prova di resistenza all'impatto

Innanzitutto la resistenza all'impatto non è una proprietà intrinseca del materiale e i valori che si ottengono dipendono da molte variabili, tra le quali temperatura, anisotropia, geometria e condizioni di fabbricazione del campione, percentuale di umidità (in particolare per le PA) e saldature interne, le quali costituiscono delle aree di debolezza. Ne consegue che il valore presente in scheda tecnica non può essere utilizzato per il dimensionamento, in quanto esso è fortemente influenzato dalla geometria del difetto presente nel campione. Nonostante ciò è una prova molto utilizzata in fase di selezione del materiale più adatto per una specifica applicazione, ossia per confrontare il comportamento di vari materiali. Inoltre, per la notevole velocità di esecuzione viene molto utilizzata anche in fase di controllo qualità del materiale durante la produzione.

La metodologia di prova per la determinazione della resistenza all'impatto Izod dei materiali plastici in condizioni definite viene definita dalla normativa europea UNI EN ISO 180 o alternativamente dalla normativa americana ASTM D256. La finalità di questa prova consiste nel sottoporre i provini normati a determinate sollecitazioni d'urto in modo da stimarne la

tenacità o la fragilità. La prova può essere tipicamente effettuata su due tipi di provini: intagliati e non intagliati. Mentre nel primo caso viene misurata l'energia necessaria per propagare la frattura presente corrispondente all'intaglio, nel secondo caso viene misurata l'energia necessaria sia per generare che per propagare la frattura. Secondo la normativa europea, per i provini intagliati l'energia misurata, espressa in $[kJ/m^2]$, è:

$$a_{iN} = \frac{E_c}{h \cdot b_N} * 10^3 \quad (5.1)$$

in cui E_C è l'energia corretta assorbita durante la rottura in joule, h e b_N sono rispettivamente lo spessore e la larghezza rimanente (a seguito dell'intaglio) del provino espressi in millimetri.

Nel caso di provini non intagliati, l'energia misurata, espressa in $[kJ/m^2]$, è invece:

$$a_{iU} = \frac{E_c}{h \cdot b} * 10^3 \quad (5.2)$$

in cui b indica la larghezza iniziale del provino, espressa in millimetri.

A seconda che l'intaglio sia più (*sharp*) o meno appuntito (*blunt*), ossia che il raggio di curvatura sia più o meno piccolo, si osserva che polimeri diversi manifestano comportamenti diversi come si può vedere in Figura 5.3.

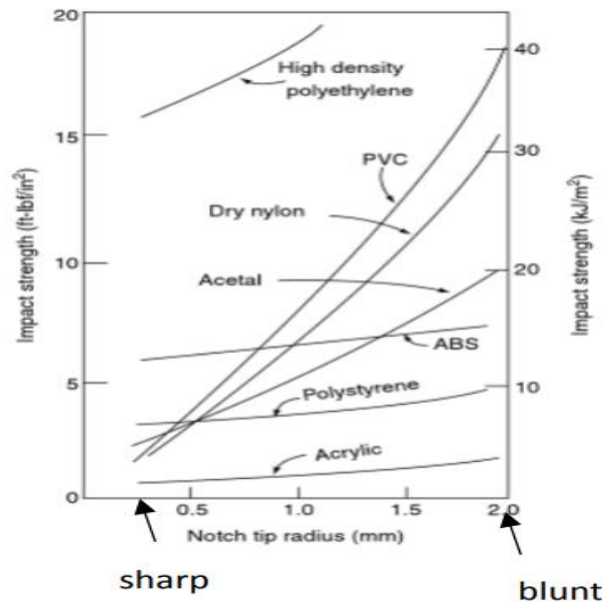


Figura 5.3. Andamento della resistenza all'impatto di diversi polimeri in funzione del tipo di intaglio.

Se il raggio di curvatura è molto piccolo il contributo energetico per rompere un provino è legato essenzialmente alla propagazione della cricca, mentre in caso di intaglio smussato si ha anche un contributo energetico legato alla formazione della cricca. Nel grafico si nota che per alcuni polimeri, quali ABS, PS e resine acriliche, l'andamento dell'energia in funzione del raggio di curvatura è quasi costante, mentre per altri, quali PVC, PA essiccate e resine acetaliche, si osserva una notevole diminuzione dell'energia necessaria per arrivare a frattura se si passa da intagli smussati a intagli appuntiti. Ne consegue che nel primo caso è richiesta elevata energia di propagazione della cricca e bassa energia di formazione della stessa, mentre nel secondo caso si ha la situazione opposta.

Generalmente in sede di progettazione si cercano quindi di evitare gli intagli acuti, soprattutto nel caso di resine acetaliche, PA e PVC, per non avere concentrazione dello sforzo e quindi bassa resistenza all'impatto.

Per quanto riguarda la metodologia di prova, la normativa europea descrive che il provino deve essere fissato al supporto come una trave incastrata verticale ed in seguito rotto da un solo impatto del percussore, il quale deve avvenire ad una distanza prefissata dal punto di fissaggio del provino. La distanza del punto di impatto dal supporto, espressa in metri, è definita da $L = \left(\frac{g}{4\pi^2}\right) \cdot p^2$, dove p è il periodo, espresso in secondi, di un'oscillazione completa. La velocità, espressa in metri al secondo, con la quale il percussore impatta il provino è invece definita come $V = (2gh)^{0.5}$, dove h è l'altezza dalla quale cade il percussore.

Il macchinario è costituito da una base massiva sulla quale è montata una morsa per serrare il campione ed alla quale è collegato un pendolo a forma di martello. Il macchinario deve avere anche un meccanismo di tenuta in quota e rilascio del pendolo. Inoltre tramite un dispositivo elettronico associato viene misurata l'energia dissipata e indicata l'energia necessaria per rompere il provino. Il pendolo è costituito da un braccio fissato al macchinario all'estremità del quale vi è una mazza. Il braccio deve essere sufficientemente rigido in modo da mantenere la geometria prestabilita tra le parti della macchina e il campione per ridurre l'energia vibrazionale persa. La lunghezza del pendolo deve essere compresa tra 0.33 m e

0.40 m, mentre la mazza del pendolo deve essere in acciaio rinforzato ed avere una superficie cilindrica con un raggio di curvatura di (0.80 ± 0.20) mm. La morsa deve essere sufficientemente rigida per mantenere il corretto allineamento tra la mazza e il provino sia nel momento dell'impatto che durante la rottura per minimizzare l'energia dissipata a causa delle vibrazioni.

Infine, quando viene svolta questa prova, è importante verificare che l'apparecchiatura prescelta sia in grado di effettuare la prova con la velocità di impatto specificata e che l'energia assorbita sia compresa tra il 10% e l'80% dell'energia disponibile. In caso contrario la prova non è considerata valida ed è dunque necessario sostituire la mazza e sceglierne una adeguata a seconda del campione da testare.

5.2 Caratterizzazione termica

L'analisi termica, nella sua descrizione più generale, consiste in una serie di tecniche atte a studiare la variazione di una certa proprietà fisica in funzione di un profilo di temperatura noto. Le grandezze fisiche che vengono più comunemente misurate sono la massa e l'entalpia, oltre alle proprietà meccaniche. Le più importanti proprietà termiche che vengono indagate sono la conducibilità termica, il calore specifico, il coefficiente di dilatazione termica, la temperatura di rammollimento Vicat e la temperatura di deflessione termica sotto carico (HDT). La caratterizzazione termica permette, inoltre, di valutare anche il contenuto di umidità, la stabilità termica e termo-ossidativa e anche il grado di cristallinità e le varie temperature di transizione vetrosa, di cristallizzazione e di fusione caratteristiche di ciascun polimero. Le applicazioni nelle quali vengono sfruttate le potenzialità della caratterizzazione termica sono molteplici e riguardano i più svariati campi tra i quali la chimica, la fisica e la scienza dei materiali, sia a livello di laboratorio che industriale.

5.2.1 Prova di conducibilità termica

La conducibilità termica λ di un materiale è stata già definita al paragrafo 1.2.3. Nei solidi il calore può essere trasportato da portatori di carica, quali elettroni o lacune, oppure da fononi. Mentre per i metalli il contributo preponderante è dato dal moto degli elettroni, per gli isolanti e i semiconduttori si devono considerare i fononi. Nelle strutture cristalline di un materiale solido, gli atomi eccitati ad una frequenza vibratoria più elevata impartiscono vibrazioni negli atomi adiacenti attraverso i legami atomici; ciò crea delle onde, le quali si propagano nella struttura reticolare del materiale alla velocità del suono. Sono tali onde che sono responsabili del trasporto di energia nella conduzione termica.

In un materiale isolante, come un materiale polimerico, da un punto di vista atomico, la conducibilità termica può essere calcolata attraverso l'equazione di Debye:

$$\lambda = \frac{C_p \cdot v \cdot l}{3} \quad (5.3)$$

Il termine C_p indica la capacità termica specifica per unità di volume, v la velocità media del fonone e l il libero cammino medio del fonone o la lunghezza di diffusione del fonone, la quale nelle matrici polimeriche ha la dimensione di qualche nanometro.

La conducibilità termica può essere misurata servendosi di diverse tecniche e strumentazioni. Ci si limita a descrivere il metodo utilizzato sperimentalmente, ossia il *Transient Plane Source* (TPS), in quanto esso rappresenta attualmente la tecnologia più precisa e conveniente al fine di studiare le proprietà di trasporto del calore nei materiali, quali la conducibilità termica, la diffusività termica e il calore specifico per unità di volume. Questo metodo si basa sull'uso di un sensore piano riscaldato per via transitoria e costituito da un *pattern* conduttivo dello spessore di 10 μm a forma di doppia spirale in Nickel, la quale è inserita tra due strati anch'essi molto sottili di materiale isolante, il quale può essere Kapton o Mica. I sensori di Kapton vengono utilizzati per temperature comprese tra i 30 K e 573 K, mentre i sensori di Mica per temperature più elevate, fino a 1273 K. Per effettuare la misurazione nella modalità

standard (bulk), il sensore viene interposto tra due pezzi di campione aventi superfici piane (con rugosità di almeno un ordine di grandezza inferiore rispetto al diametro del sensore); viene fatta fluire una corrente elettrica sufficiente a causare un aumento di temperatura del campione compreso tra una frazione di grado e qualche grado e allo stesso tempo viene registrato un aumento della resistenza in funzione del tempo. I profili di corrente e di temperatura sono illustrati in Figura 5.4.

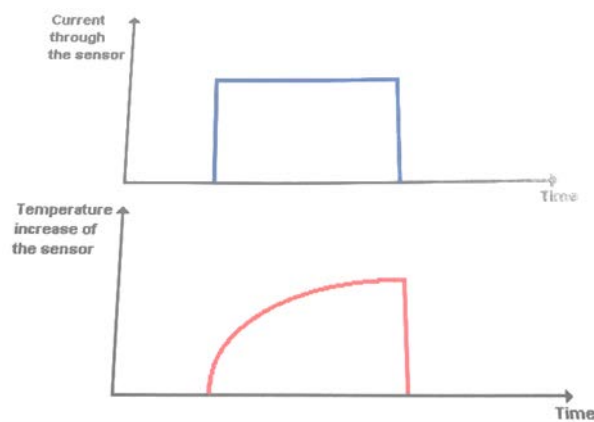


Figura 5.4. Profili di corrente e di temperatura nel sensore nel tempo.

Il sensore deve essere scelto in modo da ricoprire solamente la parte centrale della superficie piana del materiale; deve esserci, infatti, una certa quantità di materiale tra il sensore e il perimetro esterno del campione in modo da non avere un transitorio termico eccessivamente breve. Una delle assunzioni principali di questa tecnica sperimentale riguarda il fatto che il sensore deve essere posto in un materiale infinitamente esteso in modo che l'onda di calore non raggiunga il perimetro del campione durante il transitorio termico. Inoltre, per avere misure accurate, è necessario avere uno spessore del campione non minore del raggio del sensore. Per campioni particolarmente conduttivi è necessario aumentare il rapporto tra spessore del campione e raggio del sensore in modo da aumentare il tempo di transitorio termico e ottenere risultati più precisi.

In Figura 5.5 è illustrata la geometria di un sensore tipicamente utilizzato, ossia il C5501.



Figura 5.5. Geometria sensori metodo TPS.

Come si può vedere in Figura 5.5, in ogni sensore sono presenti quattro connessioni elettriche alla doppia spirale, di cui due hanno la funzione di trasportare la corrente che permette il riscaldamento e due servono a monitorare la caduta di potenziale che si hanno nella spirale. Ne consegue che il design si basa sulla tecnica a quattro elementi per misurare le variazioni di resistenza che si hanno durante il transitorio di riscaldamento del campione sotto investigazione. La normativa alla quale fa riferimento questo metodo è la ISO 22007-2 ed è applicabile a leghe metalliche, minerali, ceramici, vetri, polveri, materie plastiche e materiali da costruzione.

Lo strumento utilizzato sperimentalmente è il conduttivimetro TPS 2500 S prodotto dalla Hot Disk® ed illustrato in Figura 5.6 e in Figura 5.7. Il sistema si basa essenzialmente su un ponte di Wheatstone progettato in modo da avere il sensore in uno dei due bracci. Vi è un alimentatore che genera un voltaggio costante nel ponte, il quale, prima dell'inizio della misurazione, viene bilanciato automaticamente. Con l'aumentare della resistenza del sensore, il ponte diventa sempre più sbilanciato e vi è un voltmetro digitale che registra tale sbilanciamento. A partire da ciò è possibile determinare l'incremento di temperatura nel sensore e di conseguenza le proprietà di trasporto del calore del campione che si sta testando. Il conduttivimetro TPS 2500 S è in grado di misurare valori di conducibilità termica dei materiali in un range molto ampio che si estende da $0.005 W/mK$ a $500 W/mK$. La

riproducibilità delle misure effettuate è molto buona sia per quanto riguarda la conducibilità $\pm 2\%$, che per la diffusività $\pm 5\%$, che per il calore specifico per unità di volume $\pm 7\%$.



Figura 5.6. *Conduttivometro TPS 2500 S Hot Disk®.*

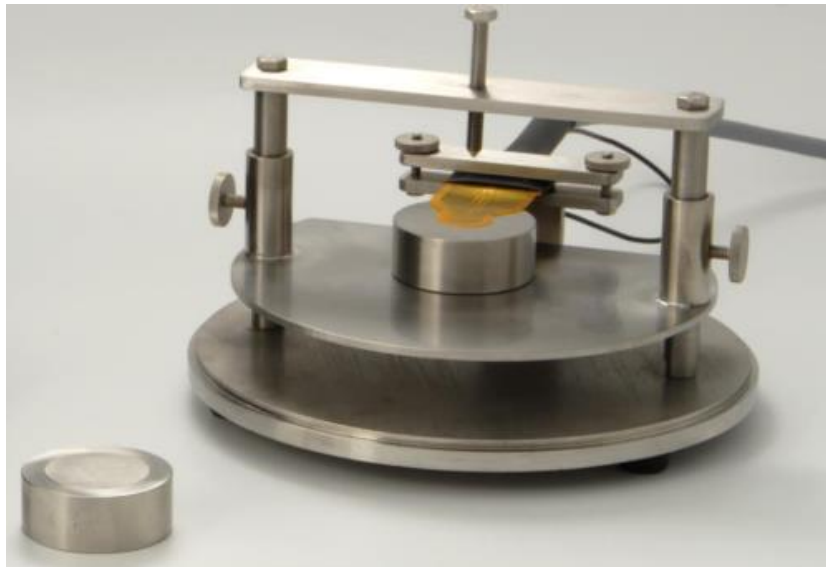


Figura 5.7. *Particolare conduttivometro TPS 2500 S Hot Disk®.*

Per quanto concerne l'aspetto pratico della misurazione, i parametri di input che vengono impostati nello strumento a seconda della tipologia di campione sono la potenza che genera il riscaldamento ed il tempo di misura. In aggiunta a questi due parametri deve essere scelto il sensore con il raggio adeguato al campione in esame, del quale se ne riporta il valore dello spessore nel macchinario. Come output lo strumento fornisce essenzialmente tre diverse schermate, riportate in Figura 5.8, 5.9 e 5.10, nelle quali vengono registrati 200 punti nell'arco di tempo selezionato. In Figura 5.8 è rappresentato il Drift, ossia l'andamento della temperatura del campione nel tempo, prima che inizi la misurazione. Nella schermata riportata si può vedere che i punti sono distribuiti in modo casuale attorno ad un'ipotetica retta orizzontale; si evince quindi che il campione è termicamente stabile. Se si evidenziassero dei trend, i quali testimoniano che il campione si sta riscaldando o raffreddando prima dell'inizio dell'analisi, è possibile attivare una correzione automatica (Drift compensation), la quale permette allo strumento di fornire dei valori precisi, nonostante il campione non sia perfettamente stabile termicamente. In Figura 5.9 si può, invece, osservare il transitorio termico di riscaldamento durante la misurazione, il quale deve essere approssimato da curve continue crescenti, mentre in Figura 40 si possono vedere i residui tra i dati calcolati e misurati, i quali devono essere disposti casualmente nel caso di misurazione ottimale.

I valori di conducibilità inizialmente riportati dallo strumento si basano sui 200 punti riportati. Tuttavia è necessario scartare sempre almeno i primi dieci punti, dal momento che nella fase iniziale il campione è soggetto ad un incremento di temperatura significativo. Sperimentalmente i valori di λ non vengono comunque ottenuti su 190 punti, ma il range viene solitamente ristretto in modo da selezionare solamente la zona migliore. Nel grafico in Figura 5.9 si vede, ad esempio, che i valori di λ sono stati ottenuti considerando i punti 50 – 95.

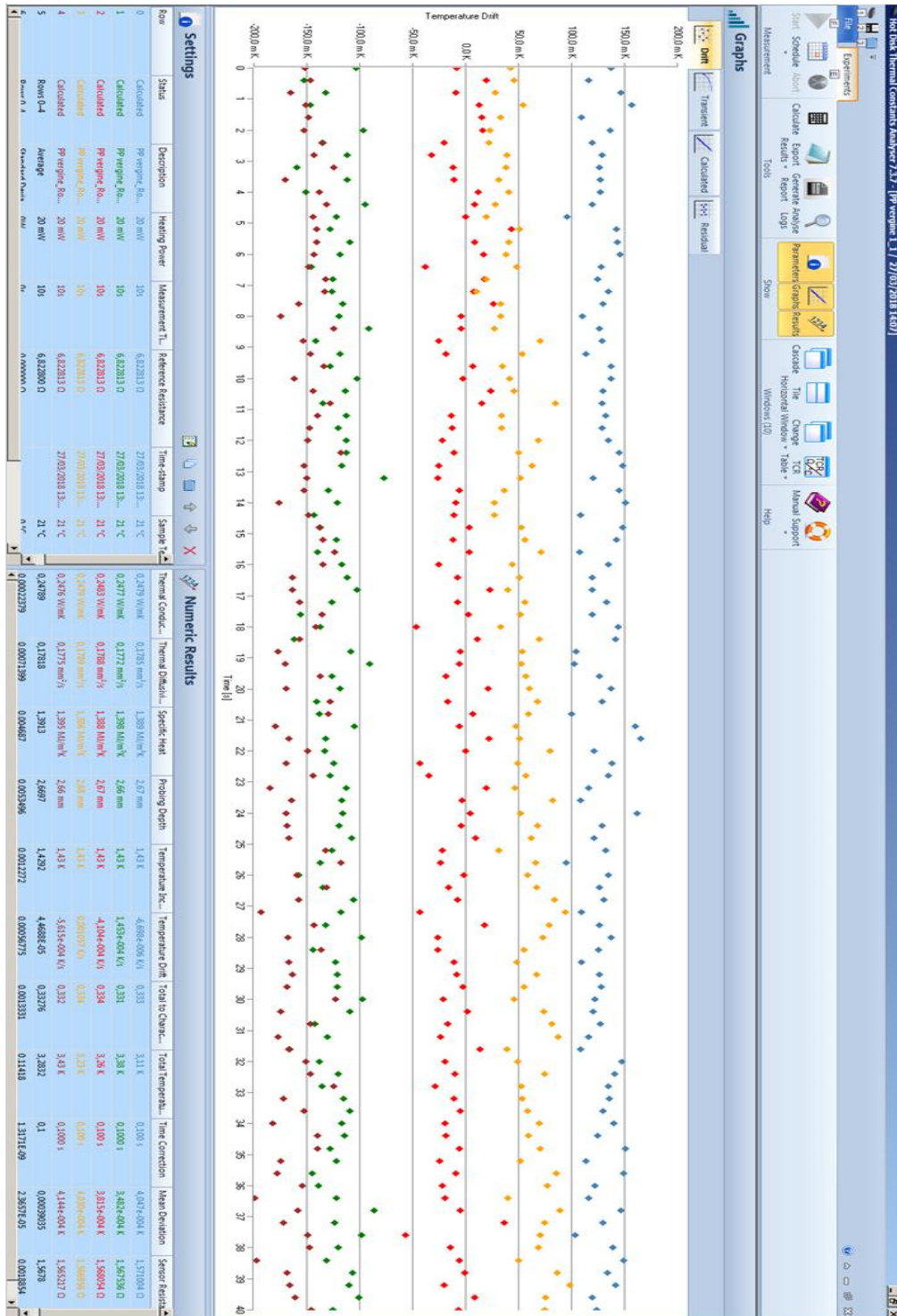


Figura 5.8. Cinque misurazioni del Drift di un campione di PP vergine.

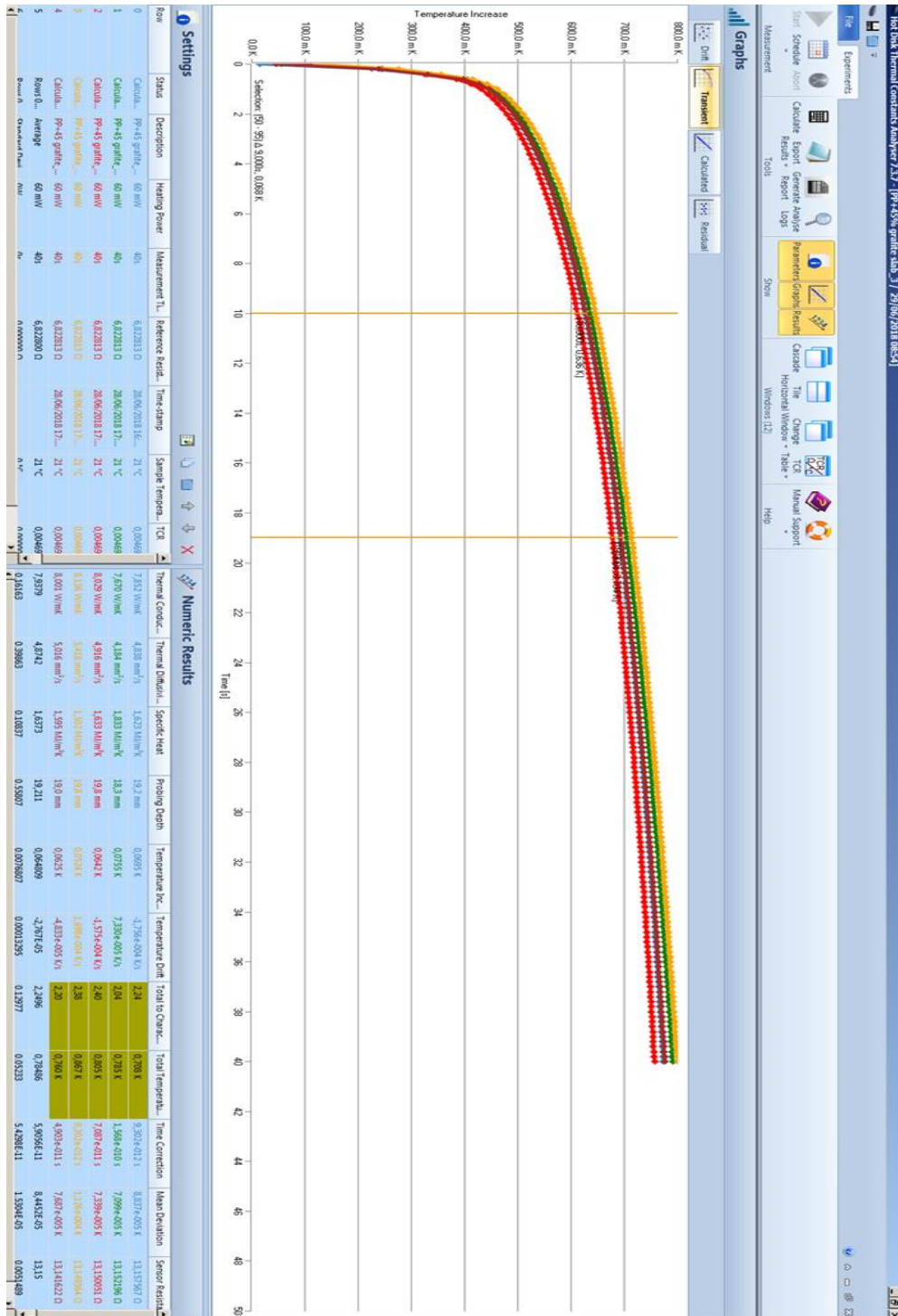


Figura 5.9. Cinque misurazioni del transitorio termico di un campione di PP caricato con il 45% ponderale di grafite.

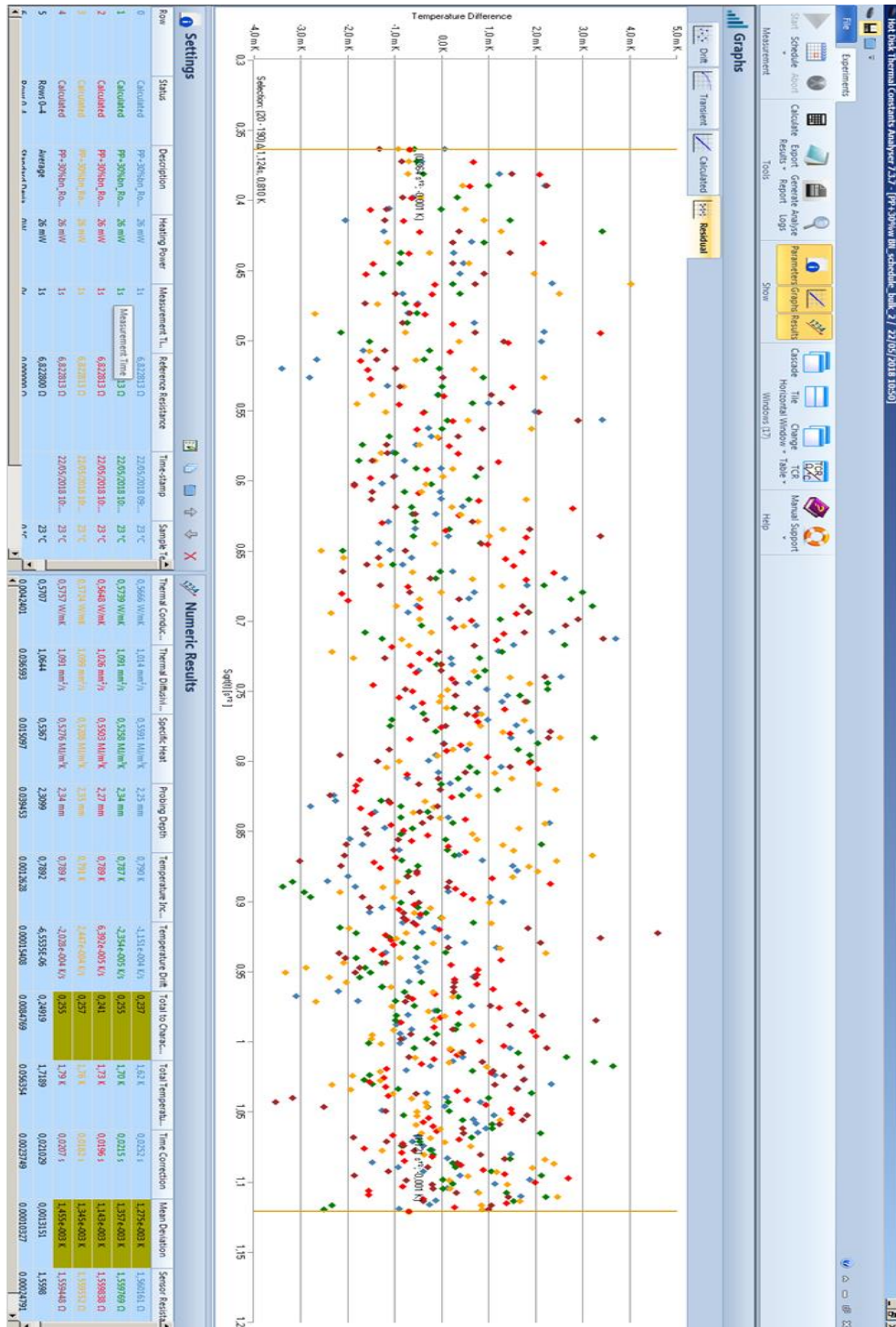


Figura 5.10. Cinque misurazioni dei residui di un campione di PP caricato con il 30% ponderale di nitruro di boro.

Lo strumento fornisce anche una serie di altri indicatori, presenti nella parte bassa dei grafici, i quali testimoniano la bontà dei valori di conducibilità e diffusività ottenuti. Visivamente se tutte le colonne sono di colore azzurro significa che tutti i parametri sono perfettamente centrati nel range ottimale, se sono verdi significa che la misura non è ottimale, ma comunque precisa, mentre se sono gialli o addirittura rossi si ha che i valori ottenuti non sono affidabili. In primis si noti il *probing depth* Δ_p , il quale rappresenta una stima di quanto strada è stata percorsa dall'onda di calore nel campione durante il transitorio ed è definito dall'equazione 5.4:

$$\Delta_p = 2 \cdot \sqrt{k \cdot t} \quad (5.4)$$

in cui k indica la diffusività termica e t il tempo. Se il valore indicato dal *probing depth* è superiore rispetto allo spessore del campione, significa che l'onda di calore ha "sfondato" il campione e che quindi il valore di conducibilità riportato è relativo ad una regione esterna alla superficie del campione; pertanto il *probing depth* deve essere sempre minore dello spessore del campione. Si hanno poi l'incremento di temperatura e il *Total to Characteristics Time* (TCT). Quando si fornisce un'onda quadra di corrente, il materiale si scalda per effetto Joule e il calore viene prodotto in maniera uguale, ma dal momento che il sensore è composto da spire, si osserva una distribuzione del calore assimilabile ad una calotta sferica. Il TCT è un parametro che indica il livello di sfericità e per avere una misura ottimale si deve avere un valore compreso tra 0.33 e 1. Se il materiale è isolante e si è impostato un tempo di misurazione troppo breve, allora si ha una calotta sferica appena abbozzata ($TCT < 0.3$), mentre se è stato impostato un tempo troppo lungo si ha un'ogiva ($TCT > 1$). Come anticipato in precedenza l'incremento di temperatura deve essere compreso tra una frazione di grado e qualche grado. Non si vogliono incrementi di T troppo elevati, infatti, per scongiurare passaggi di stato, i quali possono sottrarre calore e falsare la misura, ma neanche incrementi troppo piccoli, i quali portano ad un transitorio termico discontinuo. Se gli incrementi di T sono troppo elevati, inoltre, si diminuisce di molto la produttività, dal momento che alla fine di ogni misura è necessario aspettare un tempo significativamente lungo per dare tempo al campione di raffreddarsi ed essere pronto per la successiva misurazione. Sulla base di questi

indicatori è quindi possibile modificare i parametri di input immessi al fine di ottimizzare la precisione e significatività del test. In generale se i campioni sono isolanti vengono impostate potenze basse, dell'ordine di 10 mW, e tempi abbastanza lunghi, dell'ordine di 10 s. Viceversa su campioni conduttivi si utilizzano tendenzialmente potenze superiori e tempi inferiori. Si noti che lo strumento permette di impostare il valore della potenza in un range continuo di valori, mentre per quanto riguarda i tempi si ha un range discreto e non è possibile selezionare tempi di misurazione inferiori a 1 s e superiori a 640 s. In generale, se è nota la diffusività termica del materiale k che si sta testando, al fine di determinare il valore del tempo t di primo tentativo si può utilizzare l'equazione 5.5:

$$t = \frac{a^2}{k} \quad (5.5)$$

in cui a è il raggio del sensore, espresso in mm .

Quanto asserito fino ad ora si riferisce al metodo isotropico standard per la misurazione della conducibilità bulk di un materiale. Nel caso in cui si sia interessati a misurare la conducibilità termica radiale di un materiale, invece, viene utilizzata la modalità *slab*. Essa è molto simile alla modalità precedentemente descritta con la differenza che il calore si propaga quasi esclusivamente nel piano e si assume che il campione sia infinitamente esteso nel piano. Inoltre, alle estremità del campione è necessario applicare un materiale termicamente isolante in modo da ridurre le perdite termiche nei dintorni. Con questa tecnica si raccomanda l'utilizzo di campioni aventi diametro di circa 50 mm e spessore compreso tra 0.1 mm e 10 mm a seconda del raggio del sensore. La riproducibilità delle misure effettuate è la stessa del metodo standard per conducibilità e diffusività, mentre è migliore per il calore specifico per unità di volume, pari a $\pm 3\%$.

La conducibilità termica radiale è relazionata alla conducibilità termica assiale e alla conducibilità termica bulk, secondo l'equazione 5.6:

$$\lambda = \sqrt{\lambda_{radial}\lambda_{axial}} \quad (5.6)$$

5.2.2 *Analisi termogravimetrica (TGA)*

L'analisi termogravimetrica è una tecnica sperimentale di caratterizzazione termica incentrata sulla valutazione della variazione della massa nel tempo in funzione di una certa rampa di temperatura in condizioni di atmosfera controllata. L'atmosfera controllata può essere inerte, nel caso in cui l'analisi venga condotta in azoto, elio o argon, oppure reattiva se si è in presenza di ossigeno e anidride carbonica. L'analisi viene tipicamente effettuata su un campione in granuli avente una massa di circa 10 mg.

L'output dello strumento consiste in un termogramma, ossia un grafico nel quale viene riportata la perdita in peso in ordinata in funzione della temperatura in ascissa. Questa tecnica viene spesso utilizzata nei compositi polimerici, tipicamente per determinare la quantità di materiale inorganico presente nella matrice organica. Il materiale inorganico possiede, infatti, generalmente una temperatura di fusione ben maggiore di quella della matrice polimerica ed è quindi facilmente identificabile. Contemporaneamente alla valutazione della quantità di residuo inorganico, si registrano dunque anche le temperature alle quali avvengono i fenomeni di decomposizione.

La strumentazione necessaria per l'analisi consiste essenzialmente in una fornace, una termobilancia, due crogioli identici e appositi sistemi di controllo di temperatura (tramite termocoppie), ventilazione e registrazione in continuo del peso del campione. La fornace deve essere in materiale refrattario, quale allumina o quarzo, in modo da resistere a temperature elevate. La bilancia, utilizzata al fine di seguire l'andamento del peso del campione durante l'analisi, si serve di un sistema di monitoraggio elettronico a fotodiodi. È dotata di due bracci, all'estremità dei quali vi sono due piatti sui quali vengono appoggiati i crogioli durante l'analisi.

I crogioli generalmente sono anch'essi in allumina o in platino oppure in acciaio per applicazioni dove la temperatura di esercizio è inferiore. Uno dei due funge da portacampione, mentre l'altro viene adagiato sul piatto della bilancia corrispondente al riferimento per fare da contrappeso.

Dal punto di vista del principio di funzionamento si ha che la perdita in peso misurata dalla bilancia viene compensata dall'unità modulare elettrica. Nello specifico la diminuzione in massa del campione produce una deflessione del giogo che interpone un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. Ne consegue una variazione di corrente del fotodiodo, la quale viene inizialmente amplificata ed in secondo luogo inviata ad una bobina situata tra i poli di un magnete permanente. A questo punto la corrente nella bobina produce un campo magnetico che riporta il giogo alla posizione di partenza.

Le informazioni riguardanti la corrente vengono infine trasformate in indicazioni sulla variazione gravimetrica del campione tramite il sistema di elaborazione.

5.2.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica sperimentale di analisi termica incentrata sulla valutazione della variazione dell'entalpia nel tempo in funzione di una certa rampa di temperatura in condizioni di atmosfera inerte con flusso continuo di argon o azoto. L'analisi viene tipicamente effettuata su un campione in granuli avente una massa di circa 10 mg.

Sperimentalmente vengono quindi misurati i flussi di calore associati a transizioni del materiale durante il riscaldamento e il raffreddamento. Le informazioni che si possono ricavare da questo tipo di analisi sono molteplici e riguardano principalmente le temperature di transizione, il calore specifico, le quantità endotermiche ed esotermiche delle transizioni e il grado di cristallinità. L'output dello strumento consiste in un grafico nel quale vengono riportati i flussi di calore in ordinata in funzione della temperatura in ascissa.

La strumentazione necessaria per l'analisi consiste essenzialmente in una fornace, due crogioli identici e appositi sistemi di controllo di temperatura (tramite termocoppie), ventilazione e raffreddamento.

Dal punto di vista fisico si sfrutta l'equivalenza tra circuito termico e circuito elettrico. Si ha, infatti, la seguente correlazione:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dT}{R} \quad (5.7)$$

in cui il termine $\frac{dQ}{dt}$ indica il flusso di calore nel tempo, dT la variazione di temperatura ed R è la resistenza del disco termoelettrico.

Analogamente a quanto descritto nell'analisi termogravimetrica, uno dei due crogioli funge da campione, mentre l'altro da riferimento per la misura differenziale.

Operativamente non appena viene immesso il campione nell'apposito crogiolo, viene chiusa ermeticamente la fornace in modo da isolare l'ambiente di prova dall'esterno.

Lo strumento misura in continuo tramite termocoppie la differenza di temperatura tra il campione ed il riferimento in modo da stimare i flussi termici che avvengono all'interno del materiale. In particolare ad un aumento della temperatura del campione corrisponde una reazione esotermica e viceversa. La trasformazione dai dati rilevati in termini di differenze di temperatura ai flussi termici è permessa da un opportuno software, il quale sfrutta la diretta proporzionalità tra flusso termico differenziale e differenza di temperatura tra campione di riferimento e campione in analisi.

5.2.4 Oxidation Induction Time (OIT)

L'OIT è un'analisi atta a verificare la stabilità termo-ossidativa di un polimero e parallelamente a valutare l'efficacia di un determinato antiossidante.

Nello specifico caso delle poliolefine, questo test è standardizzato dalla normativa ASTM D3895.

Lo strumento di misurazione è anche in questo caso una DSC.

Da un punto di vista sperimentale l'analisi viene effettuata inizialmente in rampa di temperatura in atmosfera inerte di azoto, fino al raggiungimento della fusione del materiale, ed in seguito in condizioni isoterme in atmosfera di ossigeno. Il tempo che viene misurato è pertanto il tempo che intercorre tra lo *switch* dei gas, a seguito della fusione, e l'inizio della decomposizione del campione polimerico. L'output dello strumento permette una facile

individuazione dell'OIT, in quanto il picco endotermico di fusione e i flussi esotermici legati all'inizio della decomposizione son ben visibili. In Figura 5.11 è illustrata una rappresentazione schematica, nella quale si possono osservare i flussi termici e l'*Oxidation Induction Time*.

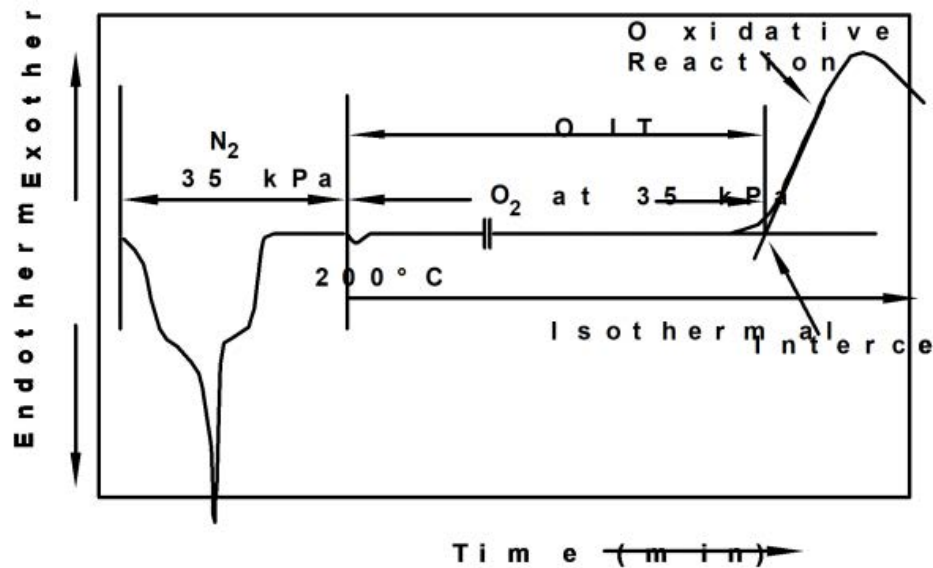


Figura 5.11. Rappresentazione schematica flussi termici OIT.

5.2.5 Analisi dinamico meccanica (DMA)

L'analisi dinamico meccanica è una tecnica sperimentale di analisi termica utilizzata per lo studio delle proprietà viscoelastiche dei materiali; in particolare si possono ottenere informazioni riguardanti il modulo di rigidità e si possono identificare transizioni associate ai movimenti delle catene polimeriche. L'analisi viene tipicamente effettuata su un campione solido avente la geometria di un parallelepipedo, con dimensioni variabili a seconda che si desideri fare un'analisi in modalità *dual cantilever* o *single cantilever*. Sono tuttavia possibili analisi anche su campioni fluidi. A seconda delle informazioni che si possono ottenere, possono essere effettuate analisi a frequenza costante in rampa di temperatura, a temperatura costante variando la frequenza, oppure anche variando simultaneamente sia frequenza che

temperatura. Il controllo della temperatura è ottenuto grazie alla presenza di termocoppie situate in prossimità del campione.

Quest'ultimo può essere sottoposto a sollecitazioni sinusoidali, le quali possono essere di trazione, flessione o torsione. In generale, quando un campione viene sottoposto ad una deformazione sinusoidale ε , lo sforzo associato σ è anch'esso di tipo sinusoidale e presenta un certo angolo di sfasamento δ , tipico di ciascuna categoria di materiali, rispetto alla deformazione. In formule si ha:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (5.8)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) + \delta \quad (5.9)$$

Per i materiali che si comportano come dei solidi perfettamente elastici si ha $\delta = 0^\circ$, ossia sforzo e deformazione sono in fase. Si registra una deformazione istantanea nel tempo, la quale viene recuperata immediatamente e completamente non appena viene rimossa la sollecitazione applicata.

Viceversa per i materiali che si comportano come fluidi perfettamente viscosi si ha $\delta = 90^\circ$, in quanto sforzo e deformazione sono in opposizione di fase. In questo caso la deformazione aumenta proporzionalmente nel tempo e, alla rimozione del carico, questa cessa di aumentare, ma non viene recuperata. Dal momento che i polimeri assumono un comportamento viscoelastico, si osserva un angolo δ tipicamente compreso tra 0° e 90° .

Sfruttando le comuni relazioni trigonometriche, si può sviluppare la (5.9) e ottenere:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (5.10)$$

Dall'equazione 5.10 è evidente che lo stress che agisce sul provino è dato dalla somma di due contributi, dei quali uno in fase con la deformazione e l'altro in opposizione; ne conseguono pertanto i due diversi tipi di risposta che caratterizzano il materiale viscoelastico. Vengono quindi comunemente definiti i parametri *storage modulus* E' , *loss modulus* E'' e il fattore di smorzamento $\tan \delta$, le cui espressioni sono riportate nelle seguenti equazioni.

$$E' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cos \delta \quad (5.11)$$

$$E'' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \sin \delta \quad (5.12)$$

$$\tan \delta = E''/E' \quad (5.13)$$

Gli andamenti di questi parametri in funzione della temperatura sono tipicamente gli output che vengono forniti dallo strumento. E' , chiamato anche modulo conservativo, misura l'energia immagazzinata ed è legato al comportamento elastico. Esso viene pertanto generalmente correlato alla rigidità del materiale. Il termine E'' , chiamato anche modulo dissipativo, misura l'energia dissipata sotto forma di calore ed è legato al comportamento viscoso. Esso viene quindi solitamente posto in relazione alla resistenza all'impatto del materiale.

Essi sono strettamente correlati alle variazioni di fase e di struttura dei polimeri.

È possibile identificare, infatti, specifici moti molecolari, i quali si attivano spontaneamente in corrispondenza di determinate temperature. L'informazione più importante riguarda sicuramente la determinazione della temperatura di transizione vetrosa, T_g , che rappresenta la temperatura minima alla quale sono possibili movimenti coordinati dei terminali di catena. A livello macroscopico conoscere il valore della T_g è fondamentale in quanto al di sotto di questa temperatura il polimero manifesta un comportamento rigido e fragile, mentre al di sopra gommoso e facilmente deformabile. Sperimentalmente la T_g viene determinata come la temperatura alla quale è presente il picco della curva relativa a $\tan \delta$, la quale spesso combacia con la temperatura alla quale si nota una rapida diminuzione di E' .

5.3 Caratterizzazione elettrica

La caratterizzazione elettrica permette di valutare la conducibilità e o la resistività elettrica di un materiale. La conducibilità elettrica σ può essere infatti misurata direttamente tramite misuratori di conducibilità, oppure è possibile misurare la resistività elettrica ρ tramite elettrometri e quindi indirettamente la conducibilità. Conducibilità e resistività elettriche sono, infatti, inversamente proporzionali. Si ha pertanto:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5.14)$$

Vengono definiti materiali elettricamente conduttori, i materiali che presentano una resistività elettrica $\rho < 10^3 \Omega \cdot cm$, isolanti i materiali che presentano una resistività $\rho > 10^6 \Omega \cdot cm$.

A differenza della conducibilità termica, quando si parla di conducibilità elettrica bisogna tenere in considerazione che le variazioni nei valori registrati tra diversi campioni possono essere molto significative, ad esempio anche decine di ordini di grandezza. Ciò è dovuto essenzialmente al meccanismo con il quale avviene la conduzione elettrica. Un materiale isolante, quale ad esempio un generico materiale polimerico, presenta valori di ρ molto elevati, ma non appena vengono introdotti dei materiali conduttivi all'interno della matrice, ρ può decrescere molto velocemente fino a raggiungere un andamento asintotico in corrispondenza della cosiddetta soglia di percolazione. Ne consegue che ulteriori immissioni di materiali conduttivi nella matrice siano molto meno efficaci a seguito del raggiungimento della soglia di percolazione. Questo comportamento elettrico dei materiali si spiega se si analizza l'aspetto microstrutturale. Quando vengono immesse delle micro-cariche o nano-cariche conduttive in una matrice isolante, se queste sono in quantità sufficiente e opportunamente disperse, si ha la formazione di un network tridimensionale che permette il passaggio di corrente in un materiale di per sé elettricamente isolante. In Figura 5.12 in alto a sinistra, si può vedere la formazione di un network tridimensionale di fibre di rame disperse in una matrice polimerica isolante. Nel grafico in basso si vede che il network si forma già per frazioni volumetriche di fibre di rame intorno al 10 % e di conseguenza la conducibilità elettrica aumenta di 25 ordini di grandezza. Per frazioni volumetriche superiori si osserva un andamento sostanzialmente asintotico come previsto teoricamente. Nella figura in alto a destra è rappresentato il caso opposto. Sono rappresentati, infatti, listelli metallici di materiale conduttivo, tra i quali vi sono degli strati polimerici di materiale isolante. Nonostante la frazione volumetrica di materiale conduttivo sia molto elevata, non si creano interconnessioni tra i listelli metallici e pertanto ne consegue che complessivamente la conducibilità elettrica del materiale composito è bassa.

Per quanto concerne la conducibilità termica, essa dipende principalmente dalla frazione volumetrica di materiale conduttivo e ne consegue che è bassa nel primo caso ed elevata nel secondo.

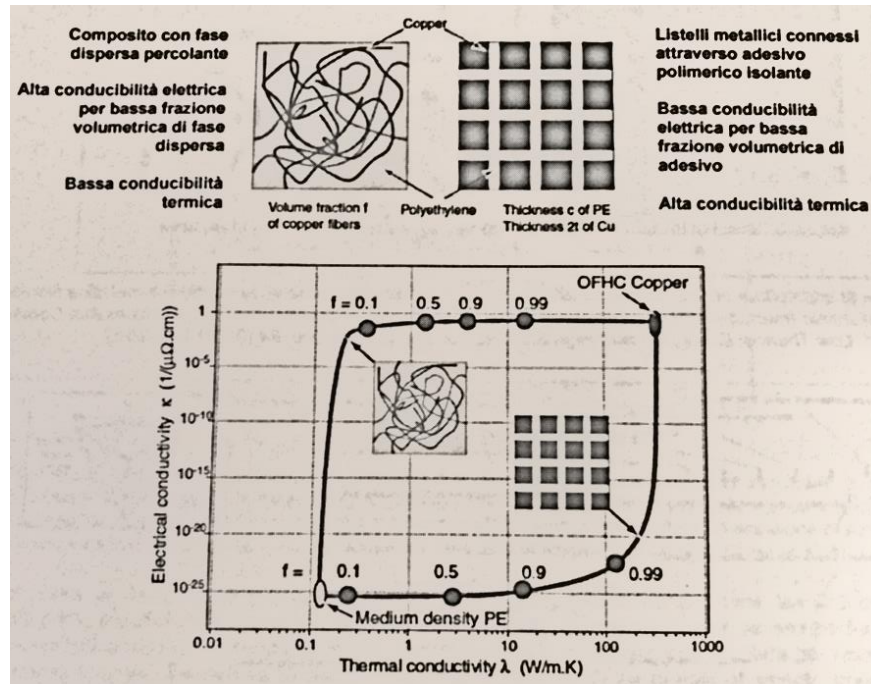


Figura 5.12. Andamento conducibilità elettrica e termica in funzione della frazione volumetrica di carica.

Risulta evidente dunque che le caratteristiche delle cariche immesse sono fondamentali al fine di ottenere un composito conduttivo a partire da una matrice isolante, con la minore quantità possibile di additivo immesso. Queste caratteristiche non sono solamente elettriche, ma di grande rilevanza sono la dimensione, la forma, l'orientazione e la dispersione delle cariche conduttive nella matrice. È intuitivo pensare, pertanto, che cariche dotate di *high aspect ratio*, quali i nanotubi di carbonio, siano ideali per formare reticoli tridimensionali continui e quindi condurre corrente. Particelle sferiche richiederanno, invece, una percentuale di immissione maggiore per raggiungere la percolazione.

A seconda della tipologia di materiale esistono diversi strumenti di misurazione della resistività elettrica. Per i materiali conduttivi lo strumento tipicamente utilizzato è il multimetro, mentre per gli isolanti l'elettrometro.

5.3.1 Elettrometro

L'elettrometro è uno degli strumenti più frequentemente utilizzati per misurare la resistività elettrica. I primi elettrometri ideati furono l'elettrometro a capillare o elettrometro di Lippmann, l'elettrometro a scintilla o elettrometro di Lane e l'elettrometro condensatore concepito da Volta.

Attualmente ne esistono moltissimi modelli, ma ci si sofferma sulla descrizione degli elettrometri Keithley. L'elettrometro Keithley è provvisto di un generatore in grado di creare una tensione alternata in modo da annullare l'effetto di eventuali cariche residue superficiali che il materiale può accumulare. Viene tipicamente utilizzato un metodo di misura a tensione costante in modulo, mentre la corrente circolante, nonostante sia molto bassa e teoricamente difficile da misurare accuratamente, viene rilevata periodicamente e precisamente mediante un picoamperometro interno allo strumento. Tramite la prima legge di Ohm, impostata V e misurata i , si può facilmente calcolare la resistenza elettrica del materiale R espressa in Ω , la quale può essere convertita in resistività tramite la seconda legge di Ohm.

L'elettrometro permette di effettuare sia misure di resistività superficiali, sia volumetriche (a patto di inserire il valore relativo allo spessore del materiale in analisi).

5.3.2 Multimetro

Il multimetro ha un funzionamento del tutto simile a quello dell'elettrometro dal punto di vista del principio fisico, con la principale differenza che esso viene utilizzato per misurare la resistenza di materiali conduttivi. Dal punto di vista operativo, a differenza dell'elettrometro, quando si opera con il multimetro, non si applica una differenza di

potenziale a scelta, ma è il macchinario in sé che autonomamente imposta una differenza di potenziale a seconda del campione di prova e misura la corrente. Dopodiché, utilizzando il metodo a due punti, lo strumento come output fornisce il valore della resistenza R , dalla quale, tramite la conoscenza dei parametri geometrici l ed S , si può ricavare il valore della resistività ρ sfruttando la seconda legge di Ohm. Il parametro l indica la distanza tra i punti tra i quali è misurata la tensione, mentre S rappresenta l'area della sezione perpendicolare alla direzione della corrente.

A differenza dell'elettrometro, in questo caso la misurazione non viene effettuata su campioni molto sottili di forma circolare, ma su provini a forma di parallelepipedo, geometricamente uguali a quelli usati nell'analisi DMA.

5.4 Caratterizzazione morfologica

La caratterizzazione morfologica, viene tipicamente utilizzata come supporto alle caratterizzazioni descritte nei precedenti paragrafi, in quanto permette di correlare i valori ottenuti delle diverse proprietà macroscopiche con l'effettiva microstruttura del materiale.

La caratterizzazione morfologica viene effettuata tipicamente tramite microscopia ottica, elettronica e a forza atomica.

Tra le tecniche di microscopia elettronica, a seconda che l'analisi venga effettuata in riflessione o in trasmissione ci si riferisce rispettivamente al SEM e al TEM.

5.4.1 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

La microscopia elettronica si basa sull'interazione tra un fascio di elettroni e la materia. Queste interazioni possono essere elastiche nel caso in cui gli urti avvengano senza perdita di energia, viceversa vengono definite anelastiche.

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è un potente strumento che, sfruttando la generazione di un fascio elettronico ad alta energia nel vuoto, è in grado di fornire svariate

informazioni riguardanti la morfologia della superficie del campione, la composizione chimico-fisica, le difettosità elettriche, le contaminazioni superficiali e i potenziali superficiali.

Alta risoluzione, alti ingrandimenti (fino a 30000x) e una profondità di campo 100 volte maggiore a quella del microscopio ottico a parità di ingrandimento sono le caratteristiche che rendono il SEM uno strumento molto utilizzato per analizzare un materiale da un punto di vista microscopico.

Inoltre, un altro aspetto che rende molto diffuso e frequente l'utilizzo del SEM riguarda la preparazione del campione, la quale si differisce a seconda del tipo di materiale, ma è in ogni caso un processo rapido e semplice.

A seguito di questa operazione preliminare di preparazione, il campione viene posto nell'apposita camera porta-campioni, raffigurata in Figura 5.13, ed è pronto per essere analizzato.

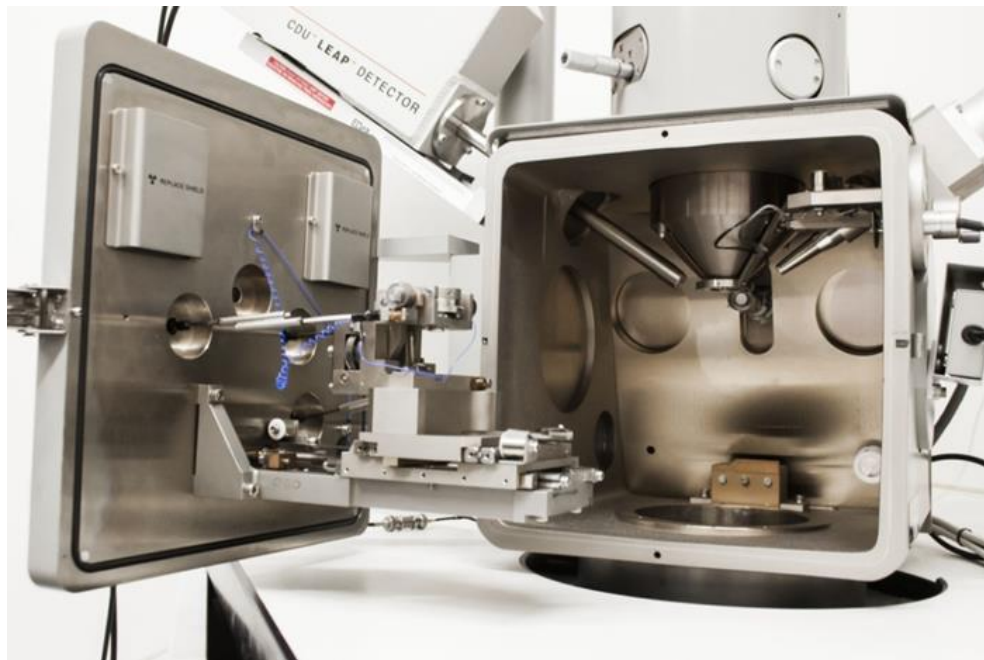


Figura 5.13. Camera porta-campioni del SEM.

Analizzando il processo da un punto di vista fisico, vi è un cannone elettronico in grado di generare un fascio di elettroni primari con energie comprese nel range 1 – 30 keV. Questo fascio elettronico, caratterizzato da una lunghezza d'onda tipicamente di 10^{-3} nm , viene attratto dal catodo verso l'anodo, condensato da lenti collimatrici e focalizzato attraverso lenti obiettivo sul campione massivo. A seguito dell'impatto del fascio sul campione, ne consegue l'emissione di elettroni retrodiffusi, secondari, assorbiti e Auger. Gli elettroni vengono quindi inizialmente rivelati da opportuni *detectors* ed in seguito convertiti in segnali elettrici e quindi in *pixels* in modo da poter elaborare i dati con un computer. Oltre agli elettroni vengono emessi anche raggi X, i quali vengono raccolti da un rivelatore Si(Li).

In Figura 5.14 è illustrata la rappresentazione schematica del SEM.

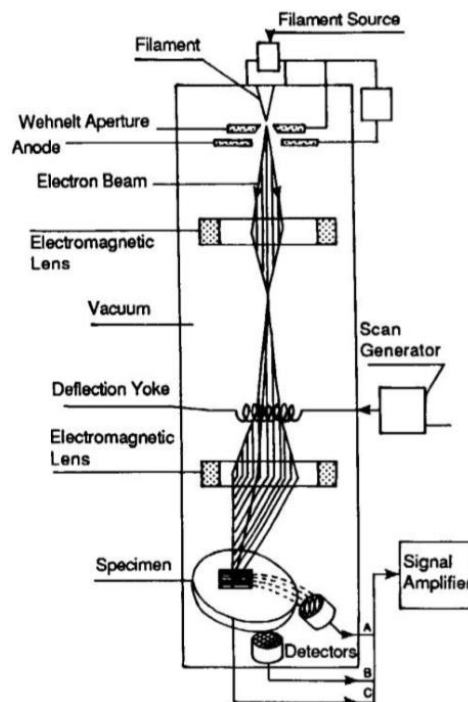


Figura 5.14. Rappresentazione schematica del SEM.

Il SEM in generale è tipicamente dotato di tre componenti principali quali la sorgente di illuminazione, le lenti elettromagnetiche e le bobine di deflessione. Se le lenti

elettromagnetiche e le bobine di deflessione non differiscono sostanzialmente da uno strumento ad un altro, vi sono diverse possibili sorgenti di illuminazione, le quali differiscono sensibilmente tra loro. Di seguito viene riportata la descrizione della sorgente di illuminazione utilizzata sperimentalmente nei laboratori dell'Università di Padova.

Nello specifico si tratta di un cannone elettronico a filamento di tungsteno con un potenziale di 5-30 kV che agisce per emissione termoionica. Questo tipo di catodo è costituito da un filamento a forma di V con raggio di curvatura di 100 μm , lavora ad una temperatura compresa tra i 2700 K e i 3000 K e ad una pressione di vuoto molto spinto pari a 10^{-3} Pa. Inoltre ha una vita media di circa 60 ore ed emette una densità di corrente J_c di $1.75 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$.

Per quanto riguarda le lenti elettromagnetiche si ha che esse, in corrispondenza del passaggio della corrente, generano un campo elettromagnetico parallelo al proprio asse che devia il moto degli elettroni. Solitamente per garantire la stessa intensità e simmetria in tutti i punti del campo, viene adattato all'interno della lente un pezzo polare che concentra in pochi millimetri tutta l'intensità del campo e permette di ridurre il diametro del fascio migliorando la qualità dell'immagine ottenuta.

Le bobine di deflessione hanno, invece, l'importante compito di minimizzare le aberrazioni e permettono di effettuare una scansione del fascio lungo un'area del campione.

Come accennato in precedenza, quando il fascio di elettroni primari colpisce il campione, si generano elettroni di diverso tipo e raggi X. Per le ricerche oggetto di questa tesi ci si sofferma sugli elettroni retrodiffusi rivelati tramite il detector BSD (*backscattered electron detector*) e sugli elettroni secondari rivelati tramite il detector LFD (*low vacuum secondary electron*).

Dal momento che gli elettroni retrodiffusi hanno energie prossime a quella degli elettroni incidenti, ossia E_0 , essi sono in grado di riemergere dagli strati più profondi del volume di interazione (~ 100 nm). Inoltre, dato che sia il coefficiente di retrodiffusione η , sia la distribuzione di energia degli elettroni retrodiffusi dipendono entrambi dal numero atomico Z , si evince che si possono carpire informazioni sulla composizione media del campione. Se

si grafica il numero degli elettroni retrodiffusi in funzione del numero atomico Z , si registra una diretta proporzionalità. Quando l'elettrone interagisce con un elemento con Z elevato, infatti, vi sono molti elettroni negli orbitali e quindi ne consegue che le probabilità di collisione tra l'elettrone incidente della sorgente e l'elettrone degli orbitali sono elevate; pertanto l'elettrone non riesce ad attraversare il campione e viene riflesso.

Il rivelatore degli elettroni retrodiffusi produce un segnale elettrico proporzionale all'energia dell'elettrone incidente ed è tanto più intenso quanto maggiore è il numero atomico degli elementi che compongono il campione. La risoluzione limite di questo rivelatore è di 0.3 micron. Gli elettroni retrodiffusi forniscono dunque informazioni sulla composizione del materiale e vengono pertanto utilizzati per effettuare una micrografia su determinati campioni in modo da distinguere i vari elementi presenti. In particolare si possono verificare la distribuzione, la dimensione e la forma di determinate particelle disperse all'interno della matrice, a patto che vi sia una certa differenza in termini di numero atomico.

Gli elettroni secondari vengono, invece, originati da elettroni primari o talvolta anche da elettroni retrodiffusi, i quali penetrano nella superficie del campione e interagiscono con gli elettroni più esterni degli atomi fornendo loro l'energia sufficiente per liberarli. Questi elettroni liberi vengono pertanto chiamati elettroni secondari e possiedono un'energia di qualche decina di eV. A causa della bassa energia, essi devono essere prossimi alla superficie (1-10 nm) per poter riemergere. A differenza degli elettroni retrodiffusi la loro produzione non dipende dal numero atomico, ma solamente dall'angolo di incidenza del fascio e dall'energia degli elettroni incidenti E_0 , in particolare al crescere di E_0 diminuisce il numero di elettroni secondari che vengono generati. Trovandosi in prossimità della superficie, essi forniscono informazioni riguardanti la morfologia della superficie. Il rivelatore, costituito da uno scintillatore e da una griglia a potenziale variabile, ha una risoluzione limite di 20 nanometri. Data l'elevata risoluzione e la non dipendenza da Z , gli elettroni secondari vengono pertanto utilizzati per effettuare una micrografia non su un campione composito, ma direttamente su una polvere. Si possono osservare con grande precisione e nitidezza forma e dimensioni delle singole particelle.

Capitolo 6

Parametri e risultati sperimentali: fase di screening

In questo capitolo sono riportate le formulazioni sviluppate e le condizioni operative utilizzate nel caso delle macchine di produzione del *compound*, di stampaggio e di caratterizzazione. Sono quindi riportati i principali risultati ottenuti, sulla base dei quali è stata effettuata una selezione delle cariche

6.1 Formulazioni

Sono state inizialmente progettate 10 formulazioni, una per ogni tipo di carica utilizzata al fine di effettuare delle analisi comparative e quindi di selezionare le cariche più promettenti. Al termine della fase di screening, sono stati realizzati dei *compound* con diverse percentuali di carica in modo da vedere l'andamento di una determinata proprietà e non solamente un valore isolato. Si è verificato sperimentalmente che la quantità minima di materiale da processare mediante estrusione e stampaggio ad iniezione è di 1 kg e pertanto, tenendo conto del fatto che una parte di materiale costituisce lo scarto di inizio produzione, sono state formulate delle ricette da 1.1 kg.

Per quanto concerne i *compound* termicamente isolanti si sono realizzati quattro *compound* a matrice polipropilenica caricati con il 30 % in volume di microsferi cave.

Da un punto di vista operativo, nella fase di preparazione delle microsfere cave che devono essere processate, è necessario convertire le frazioni volumetriche in frazioni ponderali. Questa conversione viene effettuata utilizzando l'equazione 6.1:

$$W_{HGM} = \frac{V_{HGM} \cdot \frac{\rho_{HGM}}{\rho_m}}{1 - (1 - \frac{\rho_{HGM}}{\rho_m})V_{HGM}} \quad (6.1)$$

in cui W_{HGM} rappresenta la frazione ponderale di HGM (*hollow glass microsphere*) e V_{HGM} la frazione volumetrica di HGM nel campione composito, mentre ρ_{HGM} e ρ_m indicano rispettivamente le densità delle microsfere cave e della matrice.

In Tabella 6.1 sono riportate le conversioni effettuate.

Tabella 6.1 Conversioni da frazioni volumetriche a frazioni ponderali.

<i>Compound</i>	ρ_{PP} [g/cm^3]	$\rho_{microsfera}$ [g/cm^3]	$V_{microsfera}$	$W_{microsfera}$
PP+K1	0.905	0.125	0.30	0.0559
PP+K37	0.905	0.37	0.30	0.1491
PP+iM16K	0.905	0.46	0.30	0.1789
PP+MIR 100	0.905	0.70	0.30	0.2490

Pertanto, si riportano in Tabella 6.2 le formulazioni processate.

Tabella 6.2. Formulazioni relative a compositi caricati con microsfere.

<i>Compound</i>	W_{PP}	$W_{microsfera}$	W_{olio}	$W_{IRGANOX® 1010}$
PP+K1	0.9411	0.0559	/	0.003
PP+K37	0.8479	0.1491	/	0.003
PP+iM16K	0.7981	0.1789	0.02	0.003
PP+MIR 100	0.7480	0.2490	/	0.003

Per quanto concerne i *compound* termicamente conduttivi, invece si sono realizzati cinque *compound* a matrice polipropilenica caricati con il 30 % in peso di allumina tri-idrata, idrossido di magnesio, nitrato di boro, grafite e Carbon black. Si è, inoltre, estruso un sesto

compound di PP caricato con il 5 % in peso di nanotubi di carbonio. A causa del costo elevato e della particolarità microstrutturale di questo materiale e quindi della conseguente complessità delle tecnologie di lavorazione, si è scelta una percentuale notevolmente più bassa di carica, ma che dovrebbe portare a dei risultati confrontabili secondo i dati riportati in letteratura. In Tabella 6.3 si riportano le formulazioni estruse.

Tabella 6.3. Formulazioni relative a compositi termicamente conduttivi.

Compound	W_{PP}	W_{carica}	W_{olio}	$W_{IRGANOX® 1010}$
PP+Allumina tri-idrata	0.677	0.30	0.02	0.003
PP+Idrossido di magnesio	0.677	0.30	0.02	0.003
PP+Nitruro di boro	0.677	0.30	0.02	0.003
PP+Grafite	0.677	0.30	0.02	0.003
PP+Carbon black	0.677	0.30	0.02	0.003
PP+Nanotubi di carbonio	0.947	0.05	/	0.003

6.2 Preparazione dei campioni e condizioni operative delle macchine

La maggior parte dei compositi è stata realizzata miscelando in *dry blend* le varie cariche alla matrice polipropilenica. Dal momento che questo tipo di miscelazione non dava risultati ottimali, in quanto la superficie del granulo non era perfettamente rivestita dalla carica, per facilitare la miscelazione con le varie cariche, al polipropilene è stato addizionato dell'olio paraffinico di uso farmaceutico denaturato. Si è ricavata la corretta percentuale di olio tramite varie prove su quantità limitate e si è ottenuto che la quantità ottimale è pari al 2% ponderale. Dal punto di vista operativo, in un primo tempo sono stati miscelati i granuli di PP con l'antiossidante IRGANOX® 1010, in secondo luogo essi sono stati miscelati con l'olio

paraffinico ed infine sono state aggiunte le varie cariche. Questa tecnica è stata utilizzata per l'ottenimento di compositi con l'immissione di microsfere cave di vetro iM16K, allumina tri-idrata, idrossido di magnesio, nitrato di boro, Carbon black e grafite. I nanotubi di carbonio e le microsfere cave K1, K37 e MIR 100 sono, invece, state aggiunte mediante una seconda tramoggia. Nonostante la presenza dell'olio, infatti, non si è riusciti ad ottenere una buona miscelazione in *dry blend* tra il polimero e le cariche, ma si è osservata una certa segregazione delle cariche stesse, le quali non ricoprivano quindi il granulo a causa principalmente dell'elevata differenza di densità dei due materiali.

Dal momento che le due tramogge sono caratterizzate da viti diverse in termini di passo e altezza dei filetti, ne consegue che anche l'avanzamento del materiale risulta diverso. Pertanto è stato necessario ricavare una retta di taratura dei due dosatori, in modo da realizzare compositi con la percentuale di carica desiderata.

Per quanto riguarda il dosatore principale, nel quale è stato immesso il polipropilene, opportunamente amalgamato con antiossidante e olio, si è ottenuta la retta di taratura illustrata in Figura 6.1, sulla base dei valori riportati in Tabella 6.4.

Tabella 6.4. Rapporto tra velocità di dosaggio del dosatore e portata ponderale di materiale che fuoriesce.

Velocità di dosaggio [%]	Portata [g/min]
15	8.78
20	12.39
25	15.58
30	19.50
40	25.77
50	32.90
60	37.95
70	44.92
90	57.09

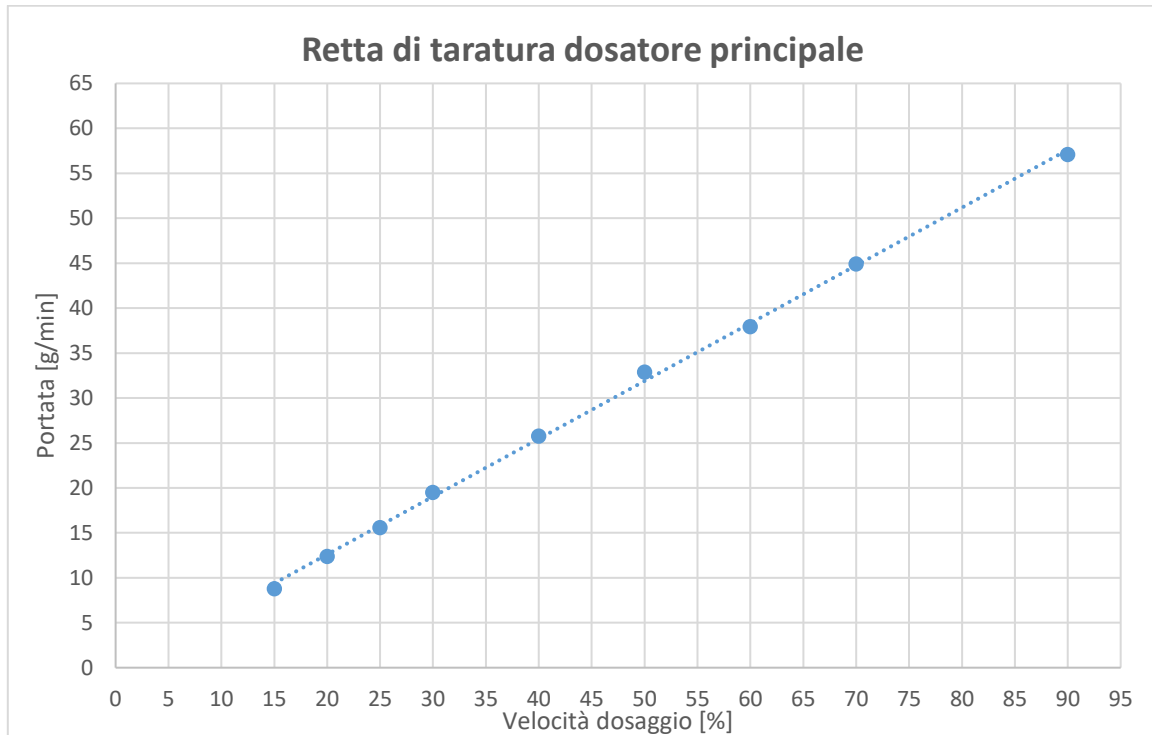


Figura 6.1. Retta di taratura dosatore principale.

Come si può vedere dal grafico, si è partiti da velocità di dosaggio molto limitate, pari al 15 % della velocità massima, e si è gradualmente aumentata la velocità di dosaggio fino al 90 % della velocità massima. Per ogni velocità si è pesata la quantità di materiale fuoriuscita dalla vite nel tempo di un minuto e si è ripetuta l'operazione per tre volte. Si è preso un valore medio e si è quindi costruita la retta di taratura, la quale approssima piuttosto bene l'insieme dei dati sperimentali.

A questo punto, nota la retta di taratura per il polipropilene, si è proceduti con il determinare la corretta velocità di dosaggio da impostare nel dosatore secondario al fine di ottenere un composito con le frazioni dei vari componenti volute. Nel caso delle microsfere cave di vetro MIR 100 presenti al 30% volumetrico e quindi al 24.90 % ponderale, ad esempio, esse sono state estruse a 45 rpm, pertanto una velocità di dosaggio del dosatore principale consona è il 30 %. Se si impostano velocità di dosaggio superiori a parità di giri vite, molto probabilmente si ha che la vite del dosatore non è in grado di trasportare all'interno del cilindro dell'estrusore

i granuli di polimero alimentati e pertanto questi tenderanno ad accumularsi nel dosatore, causando un'alimentazione non omogenea. Alla velocità di dosaggio selezionata corrisponde una portata ponderale di 19.5 g/min per il PP, alla quale si vuole far corrispondere quindi una portata ponderale di circa 6.47 g/min per le MIR 100 per rispettare le frazioni ponderali. Non essendo possibile impostare velocità percentuali frazionarie, sperimentalmente si è ricavato che la velocità al quale far girare la vite del dosatore delle microsfeere è pari al 4 % della velocità massima, mentre quella del dosatore principale relativa al PP è pari al 31 %. Procedura analoga è stata utilizzata per le microsfeere K1, per le K37 e per i nanotubi.

6.2.1 Parametri di processo estrusore utilizzato sperimentalmente

L'estrusore utilizzato sperimentalmente è il Collin ZK25, bivate co-rotante *intermeshing*, visibile in Figura 6.2.



Figura 6.2 Estrusore Collin ZK25.

Esso è caratterizzato da un diametro della vite di 25 mm, un rapporto L/D pari a 24 diametri e una velocità massima di rotazione di 200 rpm. Sono presenti 5 camicie di riscaldamento del cilindro, due coclee volumetriche di alimentazione. È possibile, inoltre, misurare tramite opportuni trasduttori i valori di temperatura e pressione del fuso in corrispondenza della

filiera e rilevare la corrente fornita al motore. Questo estrusore è un classico estrusore da laboratorio, in quanto il numero di camicie, il numero di diametri e la velocità di rotazione della vite sono tutti parametri molto ridotti. Essi hanno il principale vantaggio che permettono di estrarre quantità relativamente piccole di materiale (anche inferiore al chilogrammo), ma lo svantaggio che il processo avviene lentamente. Inoltre può essere presente un effetto scala che non garantisce sempre che i prodotti ottenibili con gli estrusori da laboratorio siano perfettamente replicati su scala industriale. Infine non sono presenti dosatori laterali, i quali permettono di immettere cariche solide particolarmente delicate nel polimero già fuso, ma queste devono essere immesse in *dry blend* in bocca principale nella stessa coclea di alimentazione del polimero, oppure in una seconda coclea di alimentazione situata però sempre in posizione antecedente alla zona di fusione del polimero. Per quanto riguarda il taglio, esso non è sommerso e si ottengono quindi degli “spaghetti”, i quali vengono successivamente tagliati ad intervalli regolari tramite la taglierina. È possibile modificare sia la velocità di traino della taglierina, ossia la velocità con la quale il motore della taglierina porta avanti lo “spaghetto”, sia la velocità di taglio.

In Figura 6.3 si può vedere in dettaglio il singolo profilo vite utilizzato, in quanto l'unico a disposizione. Non è stato possibile dunque adattare il profilo vite ai singoli prodotti.

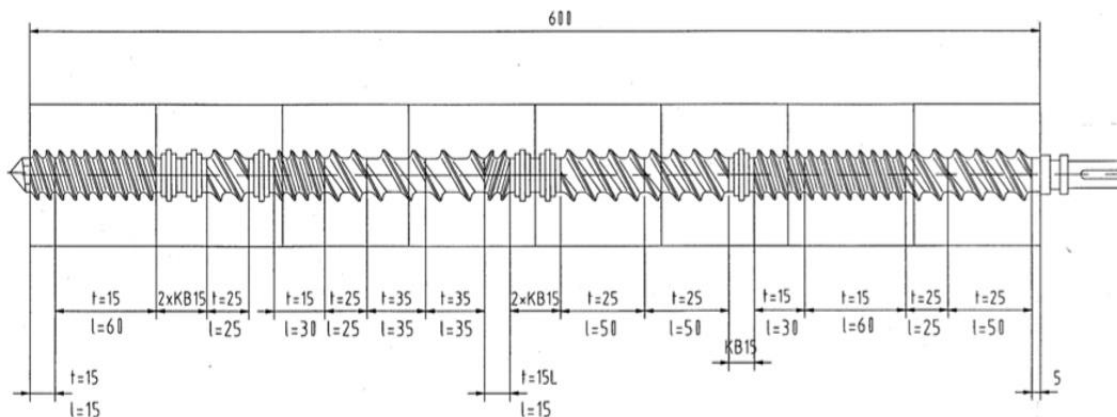


Figura 6.3. Profilo vite utilizzato estrusore Collin ZK25.

Al termine dell'utilizzo l'estrusore viene raffreddato con un sistema misto aria – acqua fino al raggiungimento di una temperatura di 40 °C. Vi sono due zone che vengono raffreddate ad aria e tre zone che vengono raffreddate ad acqua.

In Tabella 6.5 sono riportate le condizioni operative relative ad ogni formulazione.

Tabella 6.5. Condizioni operative estrusore relative alle singole formulazioni.

<i>Compound</i>	T_1 [°C]	T_2 [°C]	T_3 [°C]	T_4 [°C]	T_5 [°C]	T_{testa} [°C]	P_{testa} [bar]	Giri vite [rpm]	I [%]
PP+K1	160	170	180	190	200	201	51	45	54
PP+K37	160	170	180	190	200	201	59	45	56
PP+iM16K	160	170	180	190	200	201	42	50	51
PP+MIR 100	160	170	180	190	200	202	60	45	56
PP+ Al_2O_3	160	170	180	190	200	204	71	100	64
PP+ $Mg(OH)_2$	160	170	180	190	200	204	67	100	57
PP+BN	160	170	180	190	200	203	59	100	54
PP+grafite	160	170	180	190	210	211	80	65	50
PP+CB	160	170	185	195	210	210	84	40	54
PP+CNTs	160	170	180	190	200	205	66	100	57

In Tabella 6.5 si possono analizzare i diversi parametri di input e di output relativi al processo di estrusione.

I parametri di input sono le temperature relative alle diverse zone dell'estrusore T_i e i giri vite. La temperatura T_1 è relativa alla zona di alimentazione della vite, mentre la temperatura T_5 è relativa alla zona di distribuzione, situata subito prima della filiera. I parametri di output sono la temperatura e la pressione in testa, ossia in corrispondenza della filiera, e l'ampereaggio.

Il profilo di temperatura iniziale, per il quale si ha $T_1 = 160$ °C, $T_2 = 170$ °C, $T_3 = 180$ °C, $T_4 = 190$ °C, $T_5 = 200$ °C, è stato ricavato a partire da precedenti esperienze e da semplici

considerazioni. Si è scelto una temperatura iniziale di 160 °C corrispondente all'incirca alla temperatura di fusione del polipropilene e si è progressivamente aumentata la temperatura di zona in zona, avendo cura di non raggiungere temperature troppo elevate che potessero in qualche modo portare alla degradazione del materiale. Per quanto riguarda i giri vite, generalmente si è utilizzato un valore di 100 rpm dove le condizioni lo permettevano, in modo da aumentare la portata e ridurre i tempi di processo. Si sono utilizzati valori inferiori per differenti motivi a seconda dei prodotti. I valori di output della corrente fornita al motore si attestano tra il 50 % e il 65 %.

I valori della temperatura in testa registrati sono molto simili ai corrispondenti valori di temperatura nella zona 5 e ciò testimonia che non è avvenuta degradazione in alcuna formulazione processata. In caso contrario si avrebbe dunque un eccessivo riscaldamento del fuso legato a forze di taglio troppo elevate e non alla conduzione del calore da parte delle resistenze. Per quanto riguarda le pressioni in testa, tipicamente si preferisce lavorare a basse pressioni in quanto maggiori pressioni corrispondono a maggiori sforzi di taglio e pertanto il deterioramento del materiale diventa una problematica sempre maggiore, soprattutto nel caso di compositi “delicati” come quelli realizzati con le microsferine cave di vetro. Elevate pressioni possono portare anche al danneggiamento di componenti dell'estrusore. Tuttavia non è sempre possibile lavorare in condizioni ideali di basse pressioni, soprattutto quando si processano materiali molto carichi. Nel caso di estrusione di PP vergine, senza la presenza di alcun additivo, la pressione in testa si aggira intorno ai 35 bar per un valore di 100 rpm. In tabella si nota che per PP additivato con il 30% di idrossido di magnesio, la pressione in testa raddoppia a parità di giri vite (67 bar). Questo valore è alto, ma accettabile senza la necessità di variare i parametri di input. Nel caso dei PP *compound* con presenza di grafite e Carbon black si sono raggiunti, invece, valori di pressione più elevati, rispettivamente di 80 bar e 84 bar. Questi valori sarebbero però risultati ancora superiori se non si fosse modificato il set-up delle temperature, aumentandole leggermente nelle zone in prossimità della filiera. Inoltre, è stata apportata anche una seconda modifica al fine di non raggiungere pressioni troppo elevate, ossia si sono abbassati i giri vite. Grafite e Carbon black presenti al 30 %

ponderale non sono materiali facilmente amalgamabili nella matrice polimerica e pertanto si è reso necessario attuare una correzione operando su entrambi i gradi di libertà. Nello specifico si è aumentata di 10 °C la temperatura relativa alla zona 5 portandola a 210 °C e si sono abbassati i giri vite da 100 rpm a 65 rpm nel caso di PP additivato con grafite, mentre nel caso del *compound* con Carbon black si sono ottenute delle pressioni superiori nonostante i giri vite siano stati abbassati ulteriormente fino a 40 rpm e si siano aumentate di 5 °C anche le temperature relative alla zona 3 e 4 dell'estrusore, oltre a raggiungere i 210 °C in prossimità della filiera. Nonostante i nanotubi di carbonio siano presenti solamente al 5 % ponderale, essi hanno un'influenza sulla pressione analoga a quella dell'idrossido di magnesio presente al 30 % ponderale.

Concettualmente un aumento della temperatura permette di abbassare la viscosità del polimero e pertanto lo *shear stress* impresso dalle viti è minore. Chiaramente se si aumenta troppo la temperatura si incorre in degradazione termica del polimero. Parallelamente anche abbassando i giri vite si ottiene una riduzione degli sforzi impressi al materiale, allo stesso modo di un aumento della temperatura. Tuttavia, anche in questo caso non è possibile abbassare troppo i giri vite perché ciò può causare 3 problemi principali:

- Giri vite troppo bassi comportano un aumento del tempo di permanenza del polimero all'interno della cavità riscaldante dell'estrusore; se questo tempo è piuttosto lungo si può incorrere in degradazione termica.
- Giri vite troppo bassi possono inoltre generare una miscelazione non ottimale della carica nel polimero. Si possono avere dunque accumuli di carica localizzati e zone con carenza di carica; ne consegue l'ottenimento di un materiale non omogeneo.
- Giri vite troppo bassi comportano inoltre una riduzione della produttività.

Fino ad ora si sono analizzate le variazioni dei parametri di processo dell'estrusore relativi ai *compound* termicamente conduttivi, ma anche nel caso dei compositi con microsfere cave si sono apportate delle modifiche. In particolare queste formulazioni sono state lavorate con giri vite compresi tra i 45 rpm e i 50 rpm, in quanto le microsfere cave sono molto fragili e

si rompono facilmente durante il processo di estrusione diventando inefficienti o addirittura dannose se gli sforzi di taglio sono troppo elevati.

Si può notare che la pressione in testa relativa al *compound* realizzato immettendo microsfere di vetro iM16K è minore rispetto a quelle che si sono ottenute utilizzando le microsfere K1, K37 o MIR 100 a parità di percentuale volumetrica immessa.

6.2.2 Parametri di processo pressa ad iniezione utilizzata

sperimentalmente

I granuli di PP *compound* estrusi vengono stampati utilizzando una pressa ad iniezione, la cui tecnologia è stata descritta al paragrafo 4.3. Rispetto al processo descritto in generale, si desidera sottolineare che il polipropilene è un polimero semi-cristallino e pertanto la fase di compattamento è particolarmente importante al fine di evitare ritiri anisotropi del materiale. Per quanto riguarda il raffreddamento, invece, sperimentalmente si è verificato che la temperatura ottimale di estrazione dei vari campioni di PP *compound* è di circa 5 °C inferiore alla temperatura di rammollimento.

In Figura 6.4 è riportato la schematizzazione della pressa NPM UNYKA 45 della PLASTIC METAL S.p.A. utilizzata per questa esperienza e situata presso l'azienda SIRMAX S.p.A. Il valore 45 indica il tonnello della pressa, ossia la forza di chiusura dello stampo. Esso non è molto elevato e ciò indica che questa pressa è adatta per lavorare quantità relativamente ridotte di materiale; pertanto è ideale per adempiere alle funzioni richieste in questa tesi.

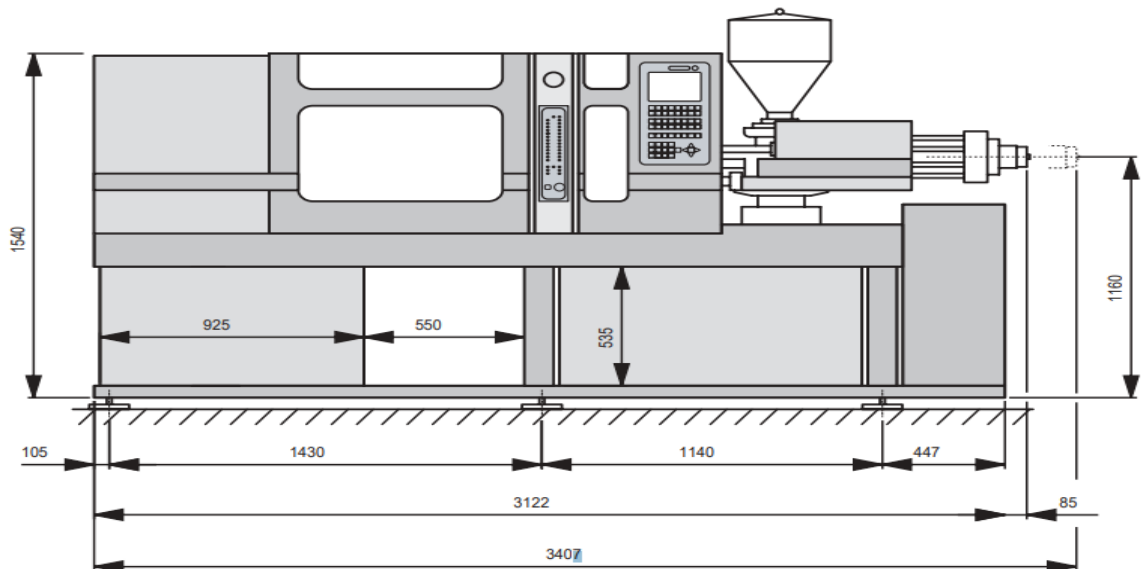


Figura 6.4. Schematizzazione della pressa ad iniezione NPM UNYKA 45.

Andando ad indagare nel dettaglio questo tipo di pressa, si ha che il gruppo di iniezione scorre su colonne cromate con doppio cilindro di comando garantendo un perfetto allineamento e consentendo dunque una facile rotazione. Il comando per l'iniezione con il cilindro in linea a pistone rotante consente anche un rapido cambio del cilindro di plastificazione. La tramoggia di alimentazione è in acciaio inox ed è consentita una sua rotazione per lo scarico del materiale. Per quanto riguarda il gruppo di chiusura, invece, esso dispone di grande robustezza ed ha una ginocchiera a cinque punti. Sia i piani che le bielle sono in acciaio, gli spinotti in acciaio da cementazione. Il piano mobile è dotato di pattini di scorrimento regolabili e lubrificati a grasso, mentre le bussole di guida del piano mobile sono di grandi dimensioni, anch'esse lubrificate a grasso, e permettono una totale pulizia della zona stampo. L'impianto idraulico, concepito con i controlli collocati nelle posizioni degli attuatori, è basato sull'impiego di una pompa a portata variabile con controllo in anello chiuso di pressione e portata. Il serbatoio integrato nel bancale è pressurizzato ed un sistema di raffreddamento in aspirazione consente un più omogeneo controllo della temperatura dell'olio.

Di seguito sono riportate le più importanti caratteristiche della pressa NPM UNYKA 45.

- Diametro vite: 30 mm
- Rapporto lunghezza/diametro vite: 20
- Portata di iniezione: $55 \text{ cm}^3/\text{s}$
- Capacità di plastificazione: $32 \text{ kg}/\text{h}$
- Giri vite: 240 rpm
- Coppia motore idraulico: 315 Nm
- Potenza di riscaldamento: 6.3 kW
- Forza di chiusura degli stampi: 440 kN
- Dimensione degli stampi: 348 x 450 mm
- Potenza del motore: 7.5 kW
- Pressione di esercizio: 140 bar
- Peso: 2400 kg.

In Figura 6.5 è evidenziato lo stampo utilizzato.



Figura 6.5. *Stampo utilizzato. La forma 1 rappresenta il provino ad osso di cane, le placchette 2 e 3 sono rispettivamente placchette liscia a tre spessori e gofrata, le forme 4 rappresentano provini ASTM e ISO.*

Per le caratterizzazioni termiche ed elettriche all'elettrometro si sono utilizzate le placchette lisce a tre spessori, per le caratterizzazioni meccaniche ed elettriche al multimetro i provini ISO e ASTM. Non necessitando delle forme 1 e 3, l'ugello è stato orientato in modo che il materiale fluisse solamente nei *runners* in alto e a destra, evitando sprechi di materiale.

In Tabella 6.6 sono riportate le tre condizioni operative utilizzate a seconda del tipo di *compound*. Sono state utilizzate condizioni blande per i *compound* caricati con microsfere cave a causa della delicatezza intrinseca di questo materiale, drastiche per i *compound* contenenti grafite e Carbon black e standard per le rimanenti formulazioni.

Tabella 6.6. Condizioni operative pressa ad iniezione.

PARAMETRI	Condizioni blande	Condizioni standard	Condizioni drastiche
Quota di fine carica vite [mm]	72	72	72
Velocità di iniezione [%]	40	75	80
Pressione di iniezione [bar]	50	75	90
Tempo di pausa [s]	15	15	15
Bassa pressione [bar] (mantenimento)	28	32	35
Quota di bassa pressione [mm]	3	3	3

Come si può vedere in Tabella 6.6, alcuni parametri quali la quota di fine carica della vite, il tempo di pausa e la quota di bassa pressione sono stati mantenuti costanti, mentre sono state variate la velocità e la pressione di iniezione e anche la pressione di mantenimento. Nel caso dei compositi realizzati mediante immissione di Carbon black e di grafite, infatti, il materiale opponeva una maggiore resistenza e pertanto è stato necessario aumentare leggermente tutti i parametri rispetto allo standard in modo da ottenere dei provini completamente riempiti. Nel caso dei compositi con microsfere cave, invece, è stata diminuita leggermente la pressione di mantenimento, mentre pressione e velocità di iniezione sono state diminuite considerevolmente in modo da preservare quanto più possibile l'integrità delle microsfere all'interno dei *compound*.

6.2.3 Parametri di processo pressa a compressione utilizzata sperimentalmente

In Figura 6.6, è illustrata la pressa COLLIN® P200 P, situata nei laboratori dell'Università di Padova, utilizzata sperimentalmente.



Figura 6.6. Pressa a compressione COLLIN® P200 P utilizzata sperimentalmente.

Essa può lavorare in un intervallo di temperatura compreso tra la temperatura ambiente e i 450 °C, con una velocità di riscaldamento/raffreddamento aria-acqua che arriva fino a 30 °C al minuto. È caratterizzata da un sistema idraulico in combinazione con uno pneumatico, i quali sono in grado di erogare una pressione di 200 bar. Questa pressa è caratterizzata potenzialmente da 5 fasi, ma al fine delle ricerche oggetto di questa tesi ne sono risultate sufficienti solamente 3. Nella prima fase viene applicata una pressione molto bassa per un tempo piuttosto lungo, in quanto si vuole assicurare la completa fusione del materiale. Nella

seconda fase, non viene modificata la temperatura rispetto alla prima fase, ma la pressione viene aumentata dal momento che si vuole avere una buona compattazione del materiale tra le piastre. Infine nell'ultima fase si ha il raffreddamento del materiale all'interno dello stampo, prima dell'estrazione dello stesso. In questa fase non viene modificata la pressione rispetto alla fase precedente; la temperatura è quella finale di estrazione del materiale, mentre il tempo è puramente indicativo. Se la temperatura delle piastre raggiunge, infatti, la temperatura finale prestabilita di 40 °C prima dello scadere del tempo, il pezzo può essere estratto senza alcun tipo di problema; viceversa se al termine del tempo la temperatura delle piastre è ancora eccessivamente elevata, le piastre vengono nuovamente chiuse e viene applicato il raffreddamento per un tempo necessario al raggiungimento della temperatura finale. Come si può vedere a destra in Figura 6.6, vi sono due tubi sui quali scorre l'acqua utilizzata nel sistema di raffreddamento. Nel tubo principale scorre acqua fresca, la quale entra nel macchinario e raffredda le piastre situate ad elevate temperature. Quest'acqua assorbe il calore delle piastre ed esce ad elevatissima temperatura, rischiando di raggiungere la temperatura di fusione del polietilene presente come rivestimento interno dei tubi. Pertanto, nasce l'esigenza di aprire una seconda valvola che permette la presenza di acqua fresca anche nel tubo di uscita dell'acqua calda dal macchinario. È importante regolare a sufficienza l'apertura della valvola secondaria per evitare questo possibile inconveniente, ma d'altra parte se la valvola viene aperta eccessivamente la portata d'acqua che entra nel macchinario per il raffreddamento delle piastre è minore e quindi ne consegue che si allungano i tempi di processo.

In fase di *screening* questo macchinario è stato utilizzato unicamente per creare dei campioni con una geometria idonea al fine di permettere la misurazione della resistività elettrica del PP vergine e delle formulazioni elettricamente isolanti, mediante l'elettrometro. Per fare ciò, come materiale di partenza, si sono utilizzate delle placchette precedentemente stampate ad iniezione, le quali sono state ridotte da uno spessore di 2 mm a circa 1.2 – 1.3 mm, sufficientemente piccolo per permettere all'elettrometro di rilevare la resistività elettrica.

Esigendo una riduzione di spessore, ma non di ottenere uno spessore ben definito e una geometria normata, non è stato necessario inserire una cornice, ma la placchetta è stata semplicemente inserita tra le due piastre, ricoperte da fogli in teflon antiaderenti in modo da facilitare l'estrazione del manufatto finale, e pressata.

È stato scelto un tempo in linea con precedenti studi, una temperatura equiparabile a quella del fuso polimerico in uscita dall'estrusore e sono state scelte pressioni relativamente basse, sufficienti ad ottenere la riduzione di spessore desiderata. In Tabella 6.7 sono esplicitate i valori relativi ai parametri di stampaggio utilizzati, uguali per tutte le formulazioni.

Tabella 6.7. *Condizioni operative pressa a compressione.*

PARAMETRI	FASE 1	FASE 2	FASE 3
Temperatura [°C]	200	200	40
Tempo [s]	300	120	700
Pressione [bar]	5	40	40

6.2.4 *Condizioni operative dinamometro utilizzato sperimentalmente*

Il macchinario utilizzato sperimentalmente è il dinamometro Galdabini SUN 2500 (dotato di cella di carico fino a 2.5 tonnellate), situato nei laboratori dell'Università di Padova.

Esso è visibile in Figura 6.7 e permette di effettuare prove di flessione, di trazione e di compressione a seconda del tipo di ganasce inserite.



Figura 6.7. *Dinamometro Galdabini Sun 2500 utilizzato sperimentalmente.*

Questo strumento è stato utilizzato per eseguire prove di flessione.

Nello specifico si sono eseguite prove di flessione a tre punti seguendo la normativa americana ASTM D256, utilizzando pertanto provini normati caratterizzati da una lunghezza di 130.0 ± 2 mm, una larghezza di 12.7 ± 0.2 mm e uno spessore di 3.2 ± 0.2 mm. La distanza tra gli appoggi è stata dunque impostata a 48 mm.

L'analisi è stata condotta a temperatura ambiente ad una velocità costante di $1.3 \frac{mm}{min}$ su 5 provini per ogni campione, i quali sono stati prodotti mediante stampaggio ad iniezione.

Come termine dell'analisi sono stati impostati la rottura del provino o alternativamente il raggiungimento di una deformazione pari all'8%. Il modulo elastico è stato misurato con una

retta secante in corrispondenza di un range di deformazione compreso tra lo 0.25% e lo 0.5% secondo normativa. I parametri rilevati sono la forza massima F_m , lo sforzo di snervamento o di rottura a seconda della tipologia di campione R_m (carico massimo), la deformazione percentuale in corrispondenza della forza massima ϵ e il modulo elastico a flessione E_{flex} .

6.2.5 Condizioni operative prova di resistenza all'impatto

La prova di resistenza all'impatto Izod è stata effettuata su provini realizzati mediante stampaggio ad iniezione e non intagliati seguendo la normativa europea UNI EN ISO 180; utilizzando pertanto provini normati caratterizzati da una lunghezza di 80.0 ± 2 mm, una larghezza di 10.0 ± 0.2 mm e uno spessore di 4.0 ± 0.2 mm.

In qualsiasi provino lo spessore nel tratto centrale su un terzo della lunghezza non deve variare più del 2% del suo valore medio. La corrispondente variazione massima della larghezza è del 3%. La sezione trasversale deve essere rettangolare e non avere i bordi arrotondati.

Lo strumento utilizzato sperimentalmente è il CEAST 9010 della INSTRON, situato nei laboratori dell'università di Padova e visibile in Figura 6.8.



Figura 6.8. Pendolo CEAST 9010 per misurare la resistenza all'impatto.

Sono stati testati 8 provini per ogni campione ed è stata generalmente utilizzata una mazza da 2 J. Per il campione di PP non caricato, invece, si è reso necessario l'utilizzo di una mazza da 5 J, in modo da rilevare un valore di rottura consistente con quanto affermato in normativa.

6.2.6 Condizioni operative elettrometro

L'elettrometro utilizzato sperimentalmente è il Keithley 6517B prodotto dall'Azienda Tek e visibile in Figura 6.9.



Figura 6.9. Elettrometro Keithley 6517B utilizzato sperimentalmente.

Questo strumento è in grado di misurare anche valori di resistenze estremamente elevati, superiori a 10^{18} Ω , nonostante il principio di funzionamento sia molto semplice, comparabile a quello di un multimetro digitale. Dal manuale dello strumento si legge che il limite minimo di resistenza misurabile è di 1 Ω , tuttavia per valori di resistenza e quindi di resistività così bassi, le misure effettuate con l'elettrometro si sono rivelate poco precise e sono state sostituite dalle misure effettuate con il multimetro.

L'elettrometro Keithley 6517B è conforme alla normativa ASTM D257.

Sperimentalmente è stata applicata una differenza di potenziale costante in modulo pari a 500 V per un tempo di 60 s. Sono state scartate le prime 3 misurazioni e poi se ne sono

registrate 7 per ogni campione. Per effettuare la misurazione della resistività non è richiesta una geometria particolare del campione, il quale è sufficiente che abbia uno spessore sufficientemente sottile, dell'ordine di 1.2 – 1.3 mm e che ricopra completamente il sensore circolare, visibile in Figura 6.10. In Figura 6.10 è illustrata la camera porta-campione.



Figura 6.10. Camera porta-campione elettrometro Keithley 6517B utilizzato sperimentalmente.

6.2.7 Condizioni operative multimetro

L'apparecchio utilizzato sperimentalmente è il Keithley model 2000 multimeter, visibile in Figura 6.11. Esso viene utilizzato per misurare la resistenza di materiali conduttivi in un range che va da $100 \mu\Omega$ a $120 \cdot 10^6 \Omega$. Per quanto concerne la differenza di potenziale, invece, si ha un range di voltaggio che va da 100 nV a 1 kV.



Figura 6.11. Keithley model 2000 multimeter utilizzato sperimentalmente.

6.2.8 Condizioni operative TGA

L'apparecchio utilizzato sperimentalmente è la TGA Q600 della TA Instruments. Lo si può vedere in Figura 6.12.

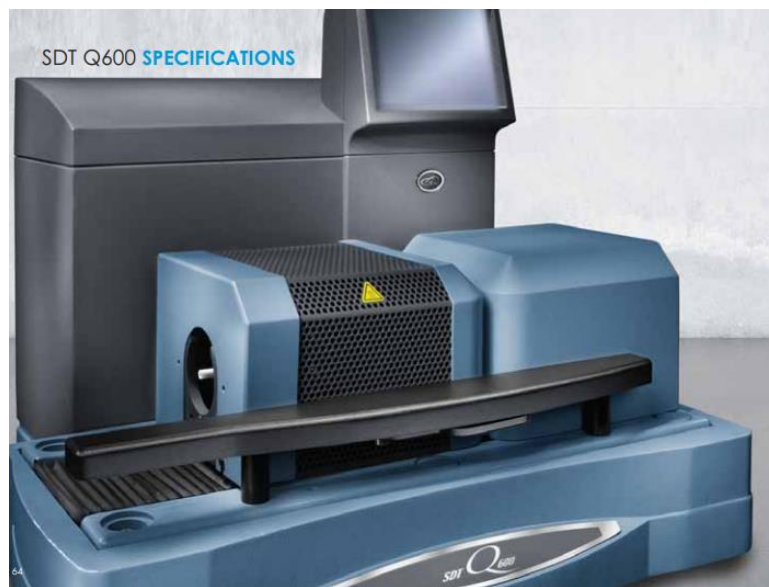


Figura 6.12. TGA Q600 utilizzata sperimentalmente.

Questo strumento è caratterizzato da una portata di massa del campione fino a 200 mg, una sensibilità della bilancia pari a 0.1 μg e un range di temperatura che si estende dalla temperatura ambiente fino ai 1500 $^{\circ}\text{C}$, con una rampa di temperatura massima di 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Per quanto riguarda i parametri impostati si è scelto di effettuare l'analisi in aria a partire da temperatura ambiente ed aumentare progressivamente la temperatura fino a 920 $^{\circ}\text{C}$ con una rampa di temperatura di 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. È stato quindi effettuato un salto fino a 1000 $^{\circ}\text{C}$, senza che vengano registrate variazioni di peso, ed infine un'isoterma della durata di 5 minuti al fine di pulire i residui presenti nel *pan*.

6.2.9 Condizioni operative DSC

L'apparecchio utilizzato sperimentalmente è la DSC Q200 della TA Instruments. Lo si può vedere in Figura 6.13.



Figura 6.13. DSC Q200 utilizzata sperimentalmente.

Sperimentalmente le analisi sono state eseguite in atmosfera inerte di azoto, in modo da precludere la possibilità che avvengano fenomeni ossidativi, i quali potrebbero alterare la rivelazione dei fenomeni transitori.

Data che la temperatura di fusione teorica del PP si aggira intorno ai 160 $^{\circ}\text{C}$, si è scelto di eseguire le analisi a partire da 30 $^{\circ}\text{C}$ fino a 200 $^{\circ}\text{C}$, con una rampa di temperatura costante di

10 °C/min sia durante il riscaldamento che il raffreddamento. Sono stati effettuati tre cicli termici: il primo di riscaldamento al fine di riportare il polimero allo stato fuso, eliminando quindi la storia termica del materiale, influenzata dal processo di lavorazione, il secondo di raffreddamento al fine di analizzare posizione e dimensione del picco di cristallizzazione e il terzo nuovamente di riscaldamento al fine di analizzare il picco di fusione e il grado di cristallinità.

Per quanto riguarda l'OIT, invece, sperimentalmente le analisi sono state eseguite innanzitutto stabilizzando la temperatura a 50 °C, in secondo luogo procedendo con una rampa di temperatura costante di 20 °C/min fino a 190 °C e infine effettuando un'isoterma della durata di 5 minuti. A questo punto si è passati dall'atmosfera inerte a quella ossidante ed è stata effettuata un'isoterma per un tempo necessario fino all'insorgere della degradazione.

6.2.10 Condizioni operative conduttivimetro

Sperimentalmente si è utilizzato il conduttivimetro TPS 2500 S prodotto dalla Hot Disk® e si sono effettuate misurazioni a temperature ambiente, utilizzando il sensore C7577, il quale è caratterizzato da un raggio di 2.001 mm e prevede strati isolanti in Kapton. Sono state utilizzate diverse condizioni operative, in termini di potenza termica e tempo di misurazione, a seconda della tipologia di campione. In Tabella 6.8 sono riportati i parametri di input forniti allo strumento.

Tabella 6.8. Parametri di input conduttivimetro.

<i>Compound</i>	Potenza [mW]	Tempo [s]
PP vergine	15	10
PP+K1	5	5
PP+K37	20	10
PP+iM16K	20	10

PP+MIR 100	20	10
PP+Al ₂ O ₃	15	5
PP+Mg(OH) ₂	15	5
PP+BN	26	1
PP+grafite	23.5	1
PP+CB	15	10
PP+CNTs	11	10

Nonostante lo strumento sia potenzialmente in grado di misurare la conducibilità termica di polveri fino a valori pari a 500 W/mK , non è stato possibile misurare la conducibilità termica delle materie prime. In un primo momento si è provato a misurare la conducibilità termica direttamente delle polveri tramite un apposito settaggio del macchinario, ma si sono ottenuti dei valori di λ non significativi, in quanto molto al di sotto del valore atteso, proveniente da dati di letteratura. In questo caso si suppone che non si siano riusciti ad ottenere i valori target a causa di un compattamento non perfetto della polvere e della conseguente presenza di aria. Data la bassissima conducibilità termica dell'aria rispetto a quella delle polveri, ne consegue che anche poche molecole d'aria infiltrate tra i granelli di polvere ne inficino radicalmente la misura.

Si è quindi provato a realizzare pastiglie di diversi spessori tramite un apposito “pastigliatore” a partire dalla polvere delle varie cariche. Con una tecnologia molto semplice, la polvere è stata immessa all'interno del “pastigliatore” e compattata mediante un pistone al quale è stata applicata una pressione per un tempo di qualche minuto. Al termine di questo tempo è stata estratta la pastiglia e sono state effettuate le misurazioni con la configurazione *Single sided*, la quale viene utilizzata quando si ha solamente un pezzo di campione e non due. In questo caso da un lato del sensore viene posto il campione, mentre dall'altro viene posto un materiale isolante appositamente fornito da Hot Disk®, tipicamente un schiuma melamminica. In Figura 6.14 si possono vedere le pastiglie di allumina tri-idrata e di grafite, le quali giacciono sulla schiuma isolante.

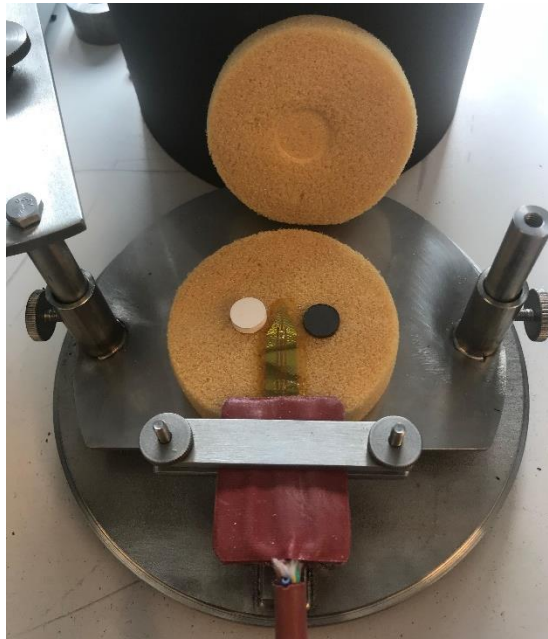


Figura 6.14. *Tecnica di misurazione single sided.*

Nonostante il materiale in forma di pastiglia sia ben compatto ed escludendo dunque aria tra campione e sensore, non si sono riusciti ad ottenere i valori di λ desiderati. Una spiegazione plausibile di ciò è dovuta al tipo di sensore utilizzato, il quale, come anticipato al paragrafo 5.2.1, deve essere caratterizzato da un diametro sufficientemente più piccolo rispetto alla larghezza del campione. Non avendo la tecnologia necessaria per realizzare pastiglie con diametro superiore, si dovrebbe utilizzare un sensore di diametro inferiore, ossia il C7531, il quale però non era a disposizione. Utilizzare sensori più piccoli può rappresentare una soluzione come in questo caso, ma generalmente si preferisce lavorare con sensori quanto più grandi possibili. I sensori piccoli misurano, infatti, la conducibilità termica in un'area molto ristretta, la quale può potenzialmente essere soggetta ad agglomerati di carica, mentre sensori caratterizzati da raggio maggiore mediano l'analisi su un'area più grande e pertanto la presenza di eventuali agglomerati di carica risulta meno significativa.

6.2.11 Condizioni operative SEM

Sperimentalmente si è utilizzato il microscopio elettronico a scansione sia per osservare le cariche utilizzate in forma di polvere, sia per osservare la forma e la distribuzione delle stesse nella matrice polipropilenica. In questo secondo caso si sono analizzate le superfici di frattura di porzioni di provino ottenute mediante frattura criogenica per immersione dei pezzi stampati da analizzare in azoto liquido a $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$. In questo modo si ha la garanzia di osservare superfici ottenute tramite frattura fragile, nelle quali non si hanno fenomeni di deformazione plastica.

Non sono stati necessari ulteriori step per quanto riguarda la preparazione dei campioni da analizzare.

Come anticipato al paragrafo 5.4.1, al fine di ottenere informazioni riguardanti le sole polveri si sono utilizzati gli elettroni secondari, mentre si sono utilizzati gli elettroni retrodiffusi per analizzare i vari *compound*.

L'utilizzo degli elettroni secondari è possibile nelle polveri, in quanto queste sono omogenee e non presentano differenze in termini di Z . Sono state scattate delle foto estremamente nitide ad ingrandimenti compresi tra i 300x e i 10000x grazie all'elevata risoluzione del rivelatore, le quali evidenziano la forma e le dimensioni delle particelle e dei filamenti di nanotubi.

Gli elettroni retrodiffusi, invece, hanno permesso di effettuare una micrografia dei campioni di PP compound caricati con microsfere cave, la quale è stata resa possibile dal diverso numero atomico della matrice polipropilenica e delle microsfere. La matrice che ha $Z \sim 3$ apparirà più scura nell'immagine, mentre le microsfere che hanno $Z \sim 10$ appariranno più chiare. È stata utilizzata questa tecnica per verificare l'integrità, la distribuzione, la forma e le dimensioni delle microsfere all'interno della matrice, utilizzando ingrandimenti compresi tra i 300x e i 1000x. Si sono, infine, utilizzati ingrandimenti di 5000x al fine di misurare lo spessore delle microsfere cave rotte durante il *processing*.

6.3 Risultati compositi isolanti

In questo paragrafo vengono riportati tutti i risultati ottenuti nella fase di *screening* riguardanti il PP vergine e i compositi caricati con microsferi cave.

Si desidera specificare che in fase di analisi si adotta una semplificazione rispetto alle formulazioni progettate sperimentalmente, ossia si assume che vi sia una certa frazione di carica e la rimanente parte sia costituita solamente dal polimero e non dalla miscela di polimero, additivo stabilizzante e olio paraffinico ove necessario. Questa assunzione è valida sia per i compositi volti ad un miglioramento dell'isolamento termico sia per quelli progettati con la finalità opposta. Essa è necessaria, in particolare, per confrontare i valori sperimentali di conducibilità termica dei compositi prodotti con i valori basati sui modelli teorici descritti in letteratura al paragrafo 2.2, i quali considerano sistemi bicomponente.

6.3.1 Risultati caratterizzazione termica

Come descritto nel capitolo 5.2, sono state eseguite cinque diverse analisi di caratterizzazione termica, delle quali quattro già in fase di *screening*, ossia sono state eseguite analisi di conducibilità termica, DSC, OIT e TGA. L'analisi DMA, invece, è stata utilizzata in un secondo momento per caratterizzare i compositi additivati con le cariche più performanti.

La prova di conducibilità termica è sicuramente la più importante, nonché il fulcro della tesi.

Utilizzando le condizioni operative riportate in Tabella 6.8 al paragrafo 6.2.11, si sono misurate le conducibilità termiche bulk del PP vergine e delle altre 4 formulazioni. Per ogni campione sono state effettuate 5 misure in 3 zone diverse (A, B, C) della placchetta. A titolo di esempio in Tabella 6.9 si riportano tutti i valori rinvenuti con media e deviazione standard per ogni zona per il campione di PP vergine.

Tabella 6.9. *Conducibilità termica PP vergine.*

PP VERGINE			
	A	B	C
	0.2448	0.2421	0.2480
	0.2453	0.2432	0.2484
	0.2465	0.2433	0.2486
	0.2457	0.2426	0.2478
	0.245	0.2435	0.2484
Media	0.2455	0.2429	0.2482
Deviazione standard	0.0007	0.0006	0.0003

Come si può vedere dai dati riportati in Tabella 6.9, innanzitutto si nota che la deviazione standard è estremamente bassa a testimonianza del fatto che l'accuratezza dello strumento utilizzato nella misurazione è molto elevata. Inoltre si osserva che i valori di conducibilità misurati in zone diverse non evidenziano differenze significative, pertanto ciò testimonia che il campione è omogeneo.

In Tabella 6.10 vengono riportati i valori di conducibilità termica delle quattro formulazioni.

Tabella 6.10. *Conducibilità termica compound caricati con microsfere.*

<i>Compound</i>	Conducibilità termica microsfere [W/mK]	Conducibilità termica <i>compound</i> [W/mK]
PP vergine		0.2455 ± 0.0023
PP+K1	0.047	0.2484 ± 0.0021
PP+K37	0.124	0.2649 ± 0.0007
PP+iM16K	0.153	0.2231 ± 0.0010
PP+MIR 100	0.08	0.2940 ± 0.0018

Dai valori riportati in Tabella 6.10 emerge che l'unica tipologia di microsfere cave che ha portato benefici in termini di isolamento termico riguarda le iM16K. In particolare si è ottenuta una riduzione della conducibilità termica del compound rispetto a quella del PP vergine del 9.1 %. Come descritto al paragrafo 3.1.2, queste microsfere sono teoricamente le meno performanti, in quanto dotate di una granulometria media minore (circa 20 micron) e quindi di una conducibilità termica intrinseca maggiore rispetto alle altre tipologie. Tuttavia esse sono delle microsfere molto resistenti e solamente una piccola

frazione di queste si sono rotte durante il *processing*. In particolare, se si osservano i parametri di estrusione presenti in Tabella 6.5, si nota che la pressione in testa registrata nella realizzazione di questo *compound*, pari a 42 bar, è la minore rispetto a tutte le altre formulazioni e notevolmente inferiore rispetto all'*isostatic crush strenght*, il quale è pari a 16000 psi, ossia circa 1100 bar. Le microsfere K1 presentano un diametro medio tre volte superiore a quello delle iM16K e una conducibilità termica tre volte inferiore; tuttavia esse non sono performanti in quanto dotate di un *isostatic crush strenght* pari a 250 psi, ossia circa 17 bar. Se si osserva la pressione in testa, si nota che questa è pari a 51 bar e pertanto non è possibile realizzare *compound* mediante estrusione mantenendo questa tipologia di microsfere integre. Nonostante un *isostatic crush strenght* pari a 3000 psi (~ 206 bar) che potrebbe apparire sufficientemente elevato, neanche le microsfere K37 hanno permesso un abbassamento della conducibilità del PP vergine. Infine per quanto concerne le MIR 100 non si hanno dati riguardanti la resistenza a compressione di queste microsfere, ma, osservando i risultati ottenuti, è molto probabile che essa non sia molto elevata. Il valore di λ ottenuto, addirittura superiore di quasi il 20 % rispetto a quello della matrice, indica, infatti, che i gusci si sono rotti durante l'estrusione e sono rimasti dei micro frammenti di mullite inglobati nella resina, caratterizzati da una conducibilità di un ordine di grandezza superiore a quella del PP.

Al paragrafo 2.2, sono presentati una serie di modelli teorici generici, validi per qualsiasi tipologia di *filler*, e anche un modello specifico per compositi caricati con microsfere cave, ossia il modello di Liang e Li descritto dall'equazione 2.55. Tuttavia questo modello non è applicabile in quanto servirebbero informazioni maggiormente dettagliate sui singoli componenti delle microsfere, riguardanti i valori di densità e di conducibilità termica sia del gas presente all'interno sia dei gusci esterni. In ogni caso si sono selezionati otto diversi modelli tra quelli proposti in letteratura e si sono quindi confrontati i valori sperimentali di conducibilità dei compositi ottenuti con i valori teorici previsti dai modelli.

I risultati sono riassunti in Tabella 6.11.

Tabella 6.11 Conducibilità termica compound caricati con microsfere: confronto tra valori teorici e valore misurato.

Compound	Mod 1	Mod 2	Mod 3	Mod 4	Mod 6	Mod 7	Mod 8	$\lambda_{misurato}$
PP+K1	0.1083	0.1860	0.1671	0.1721	0.1515	0.1828	0.1324	0.2484
PP+K37	0.1897	0.2091	0.2035	0.2043	0.1914	0.2079	0.1630	0.2649
PP+iM16K	0.2078	0.2178	0.2148	0.2151	0.2052	0.2171	0.1738	0.2231
PP+MIR 100	0.1515	0.1959	0.1843	0.1866	0.1692	0.1937	0.1458	0.2940

Si ha la seguente corrispondenza tra numero del modello e nome del modello con relativa equazione.

- Modello 1: modello *lower bound*, equazione 2.18.
- Modello 2: modello *upper bound*, equazione 2.19
- Modello 3: modello di Bruggeman, equazione 2.20
- Modello 4: modello di Hashin e Shtrikman / modello di Hamilton e Crosser / modello di Hatta e Taya; per particelle sferiche, equazioni 2.26 / 2.28 / 2.29.
- Modello 5: modello di Hashin e Shtrikman / modello di Hamilton e Crosser / modello di Hatta e Taya; per particelle irregolari, equazioni 2.26 / 2.28 / 2.29 modificate.
- Modello 6: modello di Nielsen, equazione 2.30.
- Modello 7: modello di Liang e Liu, equazione 2.56.
- Modello 8: modello di Liang e Qiu, equazione 2.57.

Per i *compound* caricati con microsfere K1, K37 e MIR100, chiaramente non si riscontrano corrispondenze tra i valori sperimentali e quelli teorici in quanto non si è riusciti ad abbassare la conducibilità del composito. Sono comunque riportati i valori in modo da poter osservare la potenzialità, quantomeno teorica, di ogni tipologia di microsfera.

Non sono stati riportati i valori relativi al modello 5, in quanto le microsfere non hanno forma irregolare, mentre nel caso del modello 6 si sono assunti i parametri $A = 2.5$ e $\phi_{max} = 0.637$ dal momento che si hanno microsfere disperse casualmente nella matrice.

Per quanto riguarda le microsfere iM16K tutti i valori teorici previsti dai modelli sono inferiori rispetto al dato sperimentale, pertanto si evince che una frazione di microsfere è stata rotta in estrusione o in

pressa ad iniezione e non si sono sfruttate al massimo le potenzialità di queste microsfele. Tuttavia ciò avviene frequentemente in quanto, nonostante esse siano la tipologia di microsfele più resistenti, esse sono comunque un materiale fragile. Probabilmente se ci fosse stata la possibilità di utilizzare un dosatore laterale ed immettere le microsfele a metà del cilindro di estrusione in una zona nella quale esse si possano amalgamare con il polimero già fuso, si sarebbero potuti ottenere dei valori di λ leggermente inferiori, più vicini a quelli previsti dai modelli teorici.

L'analisi DSC permette di evidenziare le temperature e di calcolare le entalpie specifiche di fusione e di ricristallizzazione. Ne consegue anche la determinazione del grado di cristallinità del polimero.

In Figura 6.15 sono illustrati i flussi termici relativi al campione di PP vergine. Sono esplicitati il secondo ciclo, il quale evidenzia i flussi esotermici, e il terzo ciclo che permette di determinare i flussi endotermici. Il primo ciclo di riscaldamento è stato utilizzato per eliminare la storia termica precedente del materiale e non è riportato in Figura 6.15 per facilitarne la lettura.

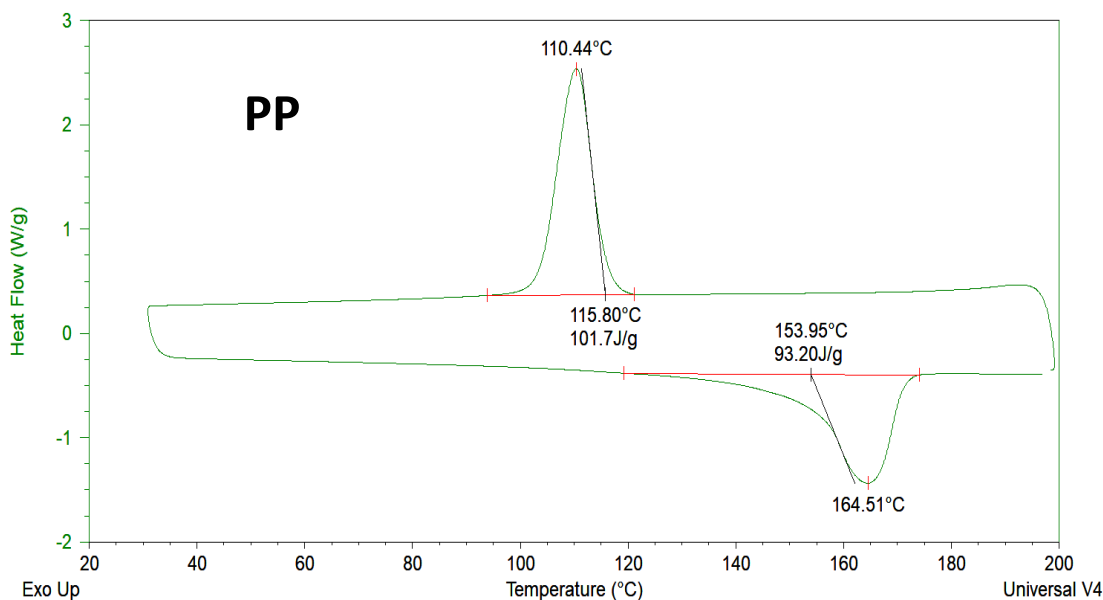


Figura 6.15. Analisi DSC in atmosfera di azoto campione di PP vergine.

In Tabella 6.12 sono esposti i principali risultati ottenuti, relativi ad ogni analisi DSC.

Tabella 6.12. Analisi DSC campione PP vergine e compositi caricati con microsfere cave.

<i>Compound</i>	$T_{fusione}$ [°C]	$T_{ricristalliz}$ [°C]	$H_{fusione,spec}$ [J/g]	$H_{ricristalliz,spec}$ [J/g]	% Cristallinità
PP vergine	164.51	110.44	93.20	101.7	44.81%
PP+K1	164.66	117.27	87.99	97.47	44.95%
PP+K37	165.47	119.49	73.77	81.98	41.83%
PP+iM16K	164.71	118.18	73.53	80.35	44.29 %
PP+MIR 100	165.12	118.44	64.17	69.67	41.24 %

La percentuale di cristallinità è stata calcolata come rapporto dell'entalpia di fusione specifica (per unità di massa) del *compound* rispetto all'entalpia di fusione specifica del PP isotattico 100 % cristallino, la quale da dati di letteratura vale circa 208 J/g (valore estrapolato), tenendo conto della frazione ponderale di PP presente nella matrice. In altre parole il valore di $H_{fusione,spec}$ della formulazione *i*-esima viene diviso inizialmente per 208 J/g ed in seguito per W_{PP} ; in questo modo si ottiene la percentuale di cristallinità del *compound*. Chiaramente nel caso del PP vergine si ha solamente il primo passaggio, in quanto $W_{PP} = 1$.

Dai dati riportati in Tabella 6.12, si nota che l'immissione delle microsfere non ha un'influenza significativa sulla temperatura di fusione del PP, la quale aumenta solamente di qualche frazione di grado, mentre si riscontra un aumento significativo della temperatura di ricristallizzazione, la quale passa da circa 110 °C a circa 118 °C. Le entalpie di fusione e di cristallizzazione chiaramente diminuiscono con la presenza delle microsfere, in quanto si ha una conseguente diminuzione della frazione di PP, e non sono confrontabili tra le varie formulazioni in quanto sono riferite all'unità di massa, mentre le microsfere sono immesse in frazione volumetrica. Non si osservano variazioni importanti del grado di cristallinità per i *compound* caricati con K1 e iM16K, mentre si ha un calo della percentuale di cristallinità del 3 % circa nei *compound* caricati con K37 e MIR 100. Teoricamente, considerando che la conduzione del calore può essere vista come la trasmissione di una vibrazione quantizzata, sotto forma di fonone, su un reticolo cristallino, nel *compound* con iM16K ci si aspetterebbe di riscontrare una diminuzione del grado di cristallinità maggiore dello 0.5 %, mentre ci si aspetterebbe di trovare maggiore cristallinità nei *compound* con K37 e MIR 100. Tuttavia questa diminuzione è fittizia e non comporta benefici in termini di isolamento in quanto è

probabilmente dovuta alla presenza di frammenti di vetro amorfi nel polimero. A causa della bassa densità delle microsfele K1, la percentuale ponderale immessa è molto bassa e quindi non influenza significativamente questa caratteristica.

In Figura 6.16 sono riportate le analisi DSC sovrapposte riferite ai vari campioni, nelle quali si può notare che i flussi termici che avvengono sono gli stessi a testimonianza del fatto che non sono avvenuti particolari fenomeni nel polimero con l'immissione delle microsfele. Si può apprezzare principalmente la traslazione verso destra riferita al picco di cristallizzazione, dovuta principalmente ad un effetto nucleante delle microsfele. Si può notare, infine, anche la presenza del ciclo 1.

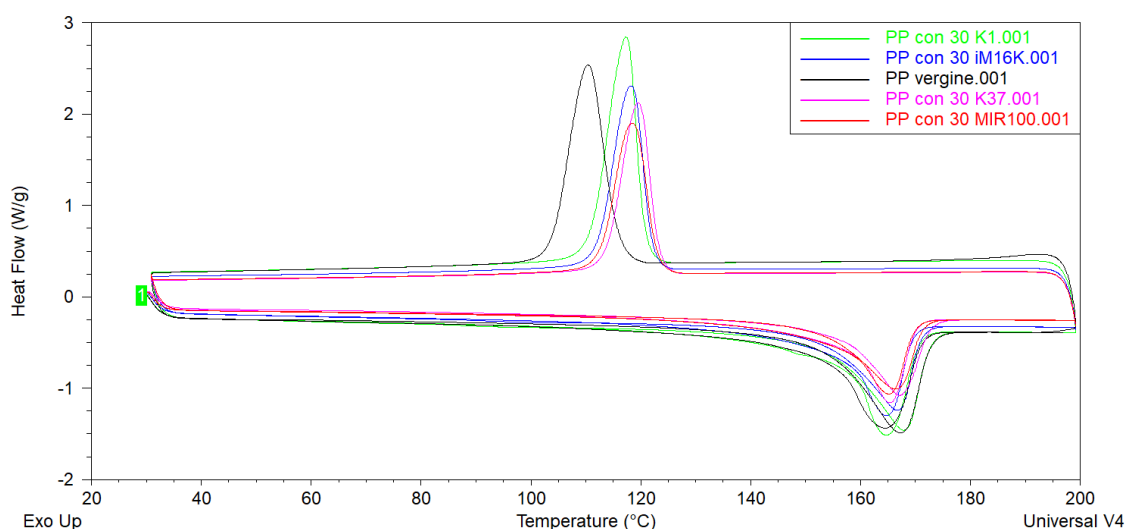


Figura 6.16. *Analisi DSC in atmosfera di azoto campione PP vergine e compositi caricati con microsfele cave.*

Su queste formulazioni è stata effettuata anche un'analisi termogravimetrica al fine di verificare che la percentuale ponderale di carica immessa in estrusore sia effettivamente presente nel *compound*.

È stata effettuata l'analisi anche sul campione di PP vergine.

A titolo di esempio, in Figura 6.17 e in Figura 6.18 vengono riportati rispettivamente i termogrammi relativi al campione di PP vergine e al PP *compound* con K1.

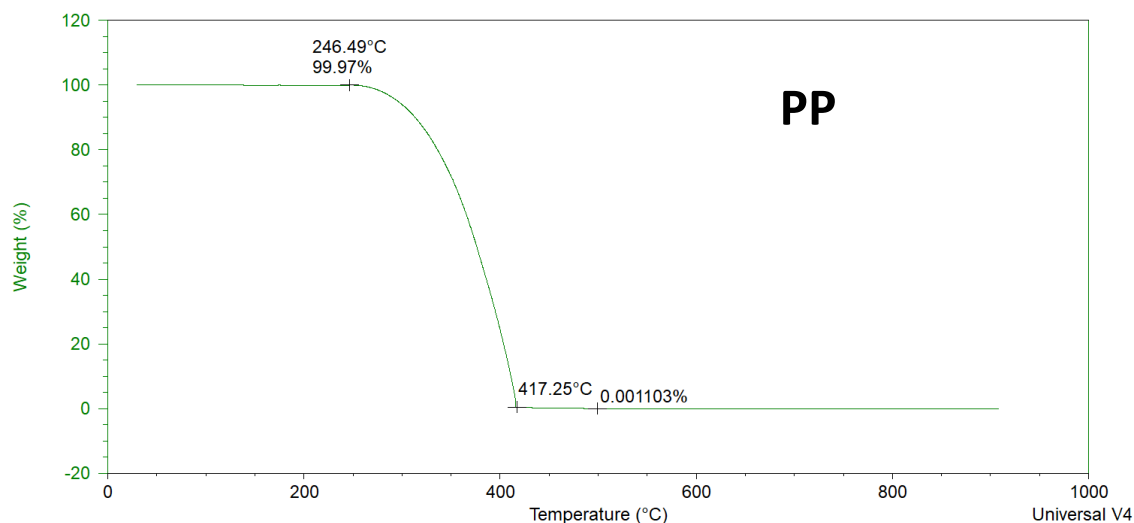


Figura 6.17. Termogramma campione PP vergine in aria

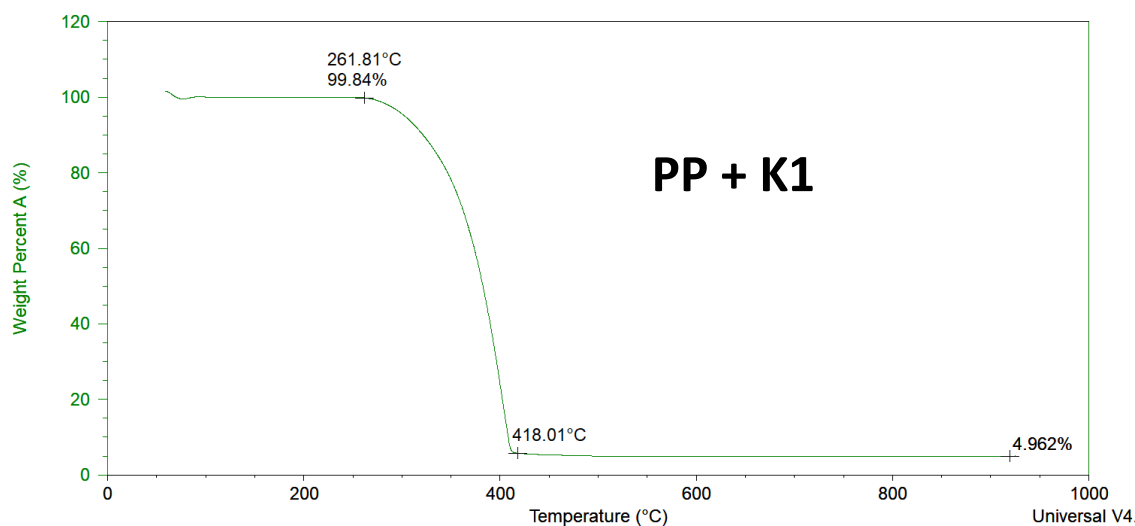


Figura 6.18. Termogramma campione PP vergine+K1 in aria

In Figura 6.17 si verifica che il transitorio termico comporta la completa volatilizzazione del campione.

Si nota che la perdita in peso inizia a circa 246.5 °C, mentre si completa intorno ai 417 °C. In Figura 6.18 si vede, invece, che il residuo inorganico è pari circa al 4.96 %, mentre teoricamente dovrebbe essere pari al 5.59 %. Tuttavia la differenza tra i due valori non è

molto elevata e complessivamente accettabile, in quanto si devono considerare due aspetti. Il primo riguarda il fatto che l'analisi viene effettuata su un campione del peso di circa 10 mg e pertanto non necessariamente è del tutto rappresentativo rispetto all'intera produzione. Per quanto concerne il secondo aspetto si deve considerare che una parte della polvere rimane attaccata alle viti di dosaggio, alle viti dell'estrusore e alle pareti interni del cilindro, pertanto su piccole campionature il fatto di ottenere una percentuale ponderale di carica leggermente inferiore a quella prevista è assolutamente normale e frequente. Per quanto riguarda le temperature alle quali si riscontra la perdita in peso della frazione polimerica, si osserva che la temperatura alla quale rimane solo il residuo inorganico è la stessa che si ha nel caso del campione di PP vergine, ma la temperatura alla quale si inizia a registrare una perdita in peso è pari a circa 262 °C, ossia circa 15 °C superiore.

Sono state effettuate analisi anche sui *compound* caricati con le altre tipologie di microsferi, le quali hanno riportato dei risultati in linea con le aspettative.

6.3.2 Risultati caratterizzazione meccanica

La caratterizzazione meccanica è stata effettuata mediante prove a flessione e prove di resistenza all'impatto Izod. Nelle prove a flessione si sono considerati valori di forza massima F_m , carico di snervamento R_m , deformazione percentuale in corrispondenza di R_m e modulo elastico a flessione E_{flex} , mentre nella prova di resistenza all'impatto è riportato il valore dell'energia necessaria a rompere il provino a_{iU} .

Si sono ottenuti i risultati riportati in Tabella 6.13

Tabella 6.13. Risultati proprietà meccaniche campione PP vergine e compositi caricati con microsfere cave.

<i>Compound</i>	F_m [N]	R_m [MPa]	Def % a R_m	E_{flex} [MPa]	a_{iU} [kJ/m ²]
PP vergine	75.95 ± 0.9	52.46 ± 0.6	5.95 ± 0.20	1825 ± 50	97.05 ± 4.2
PP+K1	84.35 ± 0.3	59.56 ± 0.4	5.59 ± 0.16	2315 ± 32	37.42 ± 1.9
PP+K37	68.25 ± 0.2	47.36 ± 0.2	4.42 ± 0.12	2890 ± 67	15.92 ± 0.9
PP+iM16K	54.15 ± 0.1	37.36 ± 0.1	5.13 ± 0.12	2065 ± 17	20.67 ± 1.2
PP+MIR 100	68.73 ± 0.5	46.11 ± 0.3	4.84 ± 0.13	2325 ± 73	13.23 ± 1.2

Innanzitutto si osserva che vi è un'ottima riproducibilità delle misurazioni effettuate, in quanto la deviazione standard è molto contenuta rispetto al valore medio per tutte le proprietà analizzate e per tutte le formulazioni.

In Figura 6.19 sono rappresentate tutte le proprietà presenti in Tabella 6.13, normalizzate rispetto al valore massimo e raggruppate in un unico grafico al fine di effettuare delle analisi comparative tra le diverse formulazioni.

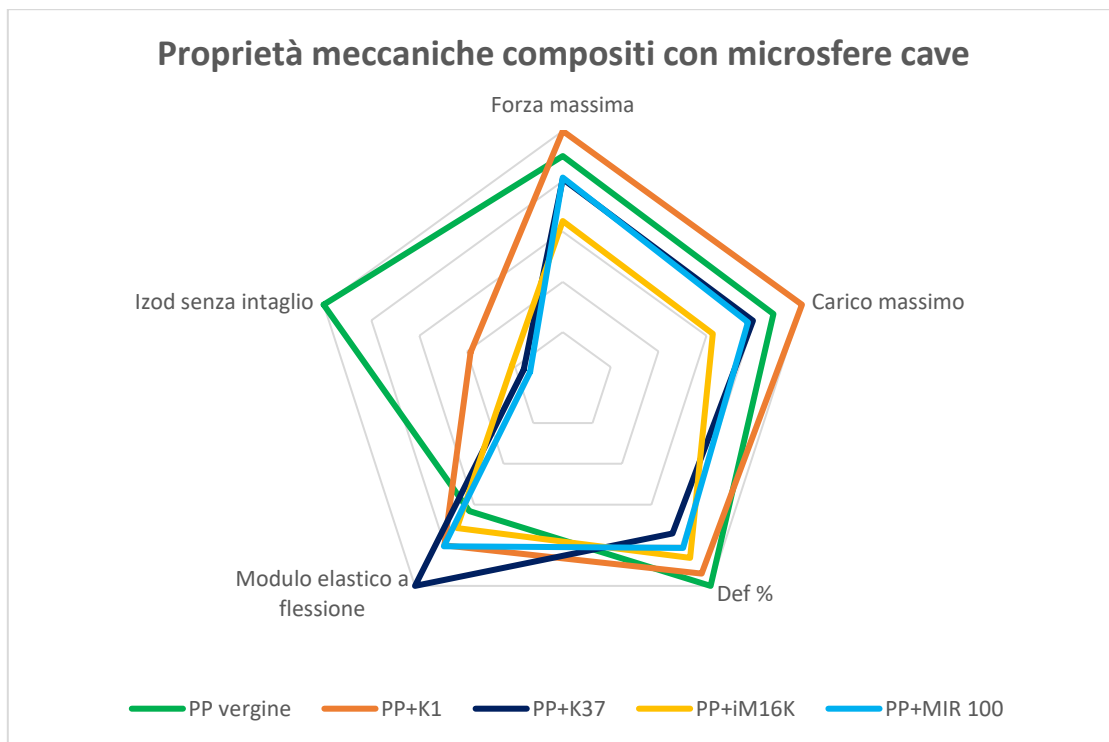


Figura 6.19. Proprietà meccaniche PP vergine e compositi caricati con microsfere cave.

In Figura 6.19 si osserva che l'immissione delle microsfele comporta un aumento della rigidità in termini di modulo elastico a flessione, ma una diminuzione della deformabilità sia in termini di deformazione percentuale in corrispondenza dello snervamento, sia in termini di resistenza all'impatto. Per quanto concerne forza massima e carico massimo, invece, non tutte le cariche comportano variazioni nella stessa direzione, in particolare si osserva un aumento di queste proprietà rispetto a quelle del PP vergine con l'immissione delle microsfele K1 ed una diminuzione relativa alle altre formulazioni.

Osservando i dati esposti in Tabella 6.13 si nota, innanzitutto, che forza e carico presentano lo stesso andamento in quanto rappresentano curve omotetiche che vengono normalizzate tramite la geometria del provino. Il *compound* PP+K1 comporta un incremento del carico di snervamento del 13.5 % rispetto al valore relativo, mentre il *compound* PP+iM16K comporta la diminuzione più significativa, pari al 29 %. I *compound* PP+K37 e PP+MIR100 sono responsabili di una diminuzione che si aggira intorno al 10 %. Si nota, infine, che la deviazione standard è praticamente trascurabile rispetto al valore medio. Per quanto riguarda la deformazione percentuale a snervamento, si nota una diminuzione piuttosto contenuta per tutte le formulazioni rispetto al valore rinvenuto sul campione di PP vergine. Anche se in valori relativi può sembrare consistente, in valori assoluti la differenza tra il 4.5 % e il 6 % di deformazione non è particolarmente significativa. Le deviazioni standard relative ai dati caratterizzanti questa proprietà, sono proporzionalmente maggiori rispetto a quelle relative a forza e carico massimi.

In Tabella 6.13 si nota che tutte le formulazioni comportano un aumento del modulo elastico a flessione significativo rispetto ai 1825 Mpa del PP vergine. L'aumento più contenuto è dato dal *compound* PP+iM16K nel quale l'aumento è di circa 250 Mpa, ossia del 13.5 %, mentre l'aumento di E_{flex} maggiore si è registrato nel *compound* PP+K37, nel quale esso aumenta di oltre 1 Gpa, ossia del 58.5 %. I *compound* PP+K1 e PP+MIR100 comportano un incremento di circa 500 Mpa.

Lo svantaggio principale che ne deriva dall'immissione delle microsfele riguarda la resistenza all'impatto: l'Izod crolla a picco in tutte le formulazioni, in particolare nei *compound* PP+K37, PP+iM16K e PP+MIR100.

A partire da questi dati risulta complesso effettuare delle valutazioni generali sulle proprietà meccaniche dei compositi ottenuti non sapendo la frazione di microsfele rotte. Le K37 sembrano comunque meccanicamente molto promettenti in quanto originano un *compound* che manifesta un modulo elastico a flessione significativamente maggiore rispetto a quello ottenuto con le altre formulazioni e parallelamente la diminuzione dell'allungamento a snervamento e della resistenza all'impatto sono confrontabili con i corrispondenti valori ottenuti immettendo le microsfele K1, iM16K e MIR100 nella stessa frazione volumetrica.

6.3.3 Risultati caratterizzazione elettrica

I risultati relativi alla caratterizzazione elettrica sono riportati in Tabella 6.14.

Tabella 6.14. Valori resistività elettrica campione PP vergine e compositi caricati con microsfele cave.

Compound	Resistività elettrica [$\Omega \cdot cm$]
PP vergine	$3.538 \cdot 10^{15} \pm 7.533 \cdot 10^{13}$
PP+K1	$1.065 \cdot 10^{16} \pm 4.093 \cdot 10^{14}$
PP+K37	$2.154 \cdot 10^{15} \pm 2.231 \cdot 10^{13}$
PP+iM16K	$1.089 \cdot 10^{15} \pm 1.956 \cdot 10^{12}$
PP+MIR 100	$6.979 \cdot 10^{15} \pm 1.729 \cdot 10^{14}$

In Tabella 6.14, si nota innanzitutto che la ripetibilità della misura è molto buona, in quanto la deviazione standard è mediamente di due ordini di grandezza inferiore rispetto al valore medio.

Si può notare in generale che tutti i valori di resistività sono elevati, pertanto tutti i campioni in esame, avendo bassa conducibilità elettrica, sono buoni isolanti elettrici. L'immissione delle microsfele cave non comporta variazioni significative in termini di resistività rispetto al valore misurato sul campione di PP vergine, in quanto i valori rinvenuti non si discostano di più di un ordine di grandezza l'uno dall'altro. Si sono ottenuti alcuni compositi che hanno leggermente migliorato l'isolamento elettrico, si tratta dei *compound* PP+K1 e PP+MIR 100, mentre i *compound* PP+K37 e PP+iM16K l'hanno leggermente peggiorato.

6.3.4 Risultati caratterizzazione morfologica

La caratterizzazione morfologica, effettuata tramite analisi al SEM, è molto importante perché permette di verificare l'ipotesi di rottura di una certa quantità di microsfeere esposta al paragrafo 6.3.1. In Figura 6.20 e in Figura 6.21 sono illustrate rispettivamente le micrografie della polvere delle microsfeere K1 e del *compound* contenente queste microsfeere.

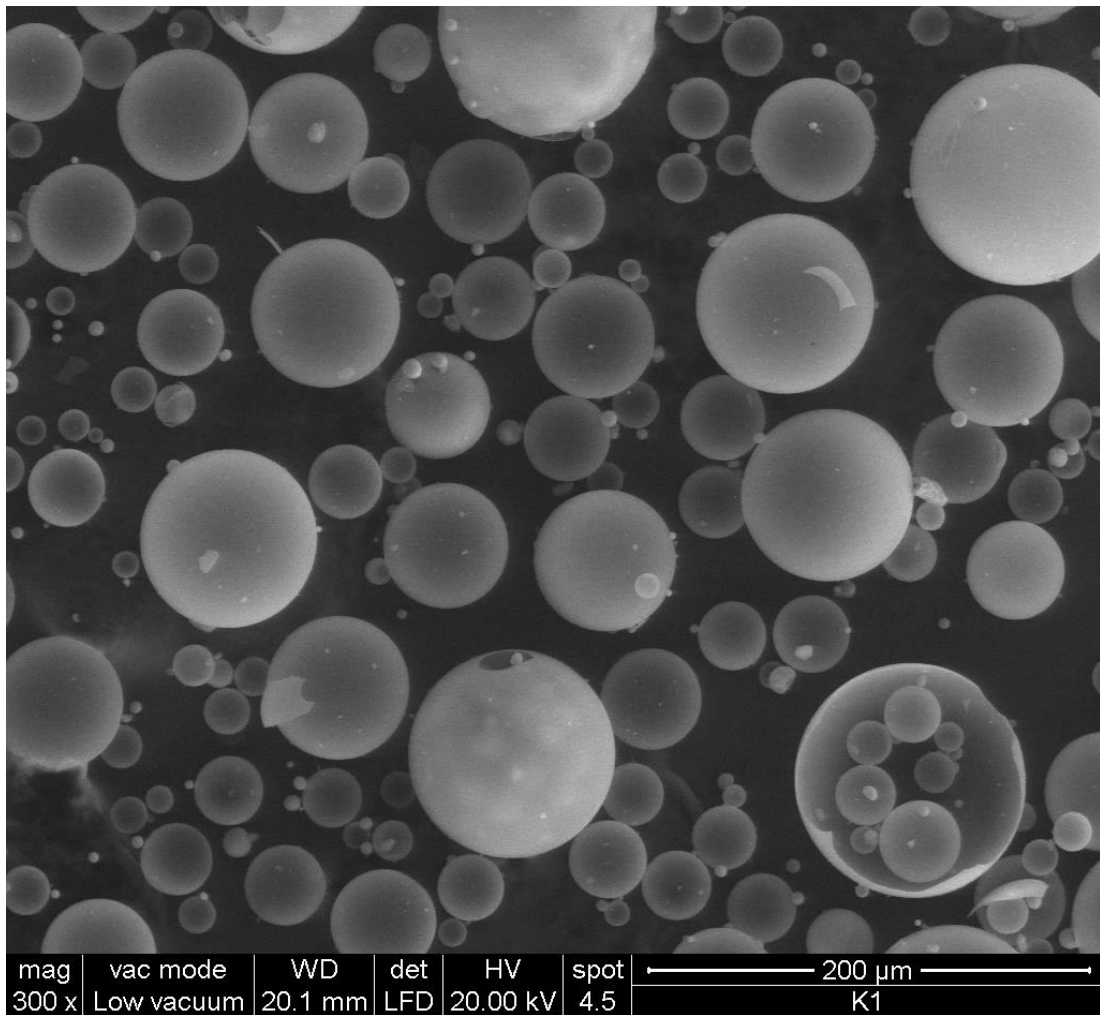


Figura 6.20. Foto al SEM polvere di microsfeere cave K1.

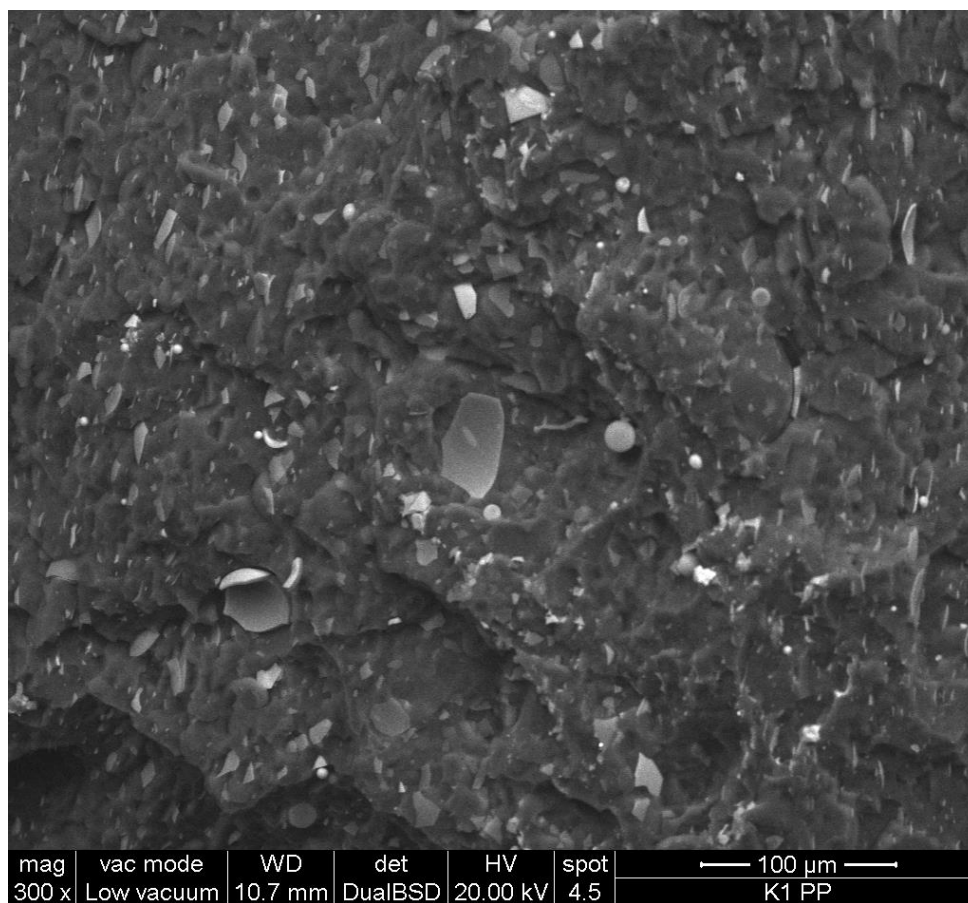


Figura 6.21. Foto al SEM compound caricato con microsfere cave K1.

Le immagini presenti in Figura 6.20 e in Figura 6.21, permettono di affermare con certezza che queste microsfere non sono adatte ad essere estruse. In Figura 6.20 si nota che vi sono alcune microsfere le quali sono già rotte prima ancora di essere processate, probabilmente durante il trasporto. In particolare in basso a destra si nota che vi è una grossa microsfera rotta a metà, contenente al suo interno una serie di altre microsfere. In Figura 6.21 si nota che a seguito del processo di estrusione e stampaggio ad iniezione tutte le microsfere sono completamente macinate e sono presenti solamente dei frammenti. Si evince, pertanto, che la non diminuzione di λ rinvenuta nel *compound* PP+K1 è ampiamente giustificata dalla microstruttura.

A partire dalle microsfere rotte, l'analisi al SEM ha permesso anche di determinare lo spessore di questa tipologia di microsfere, il quale è pari a circa 500 nm. Esso è lo spessore più sottile misurato tra tutte le tipologie di microsfere e questo aspetto testimonia ancora di più l'impossibilità di usare le K1 in processi che applichino degli sforzi meccanici di taglio così elevati nel materiale, come ad esempio l'estrusione.

Analogamente a quanto riportato in precedenza nel caso delle microsfere K1, in Figura 6.22 e 6.23 sono riportate le micrografie delle microsfere K37 relative rispettivamente alla sola polvere e alle microsfere immesse nel *compound*. Le foto sono state realizzate mantenendo gli stessi ingrandimenti utilizzati in precedenza in modo da fornire un confronto diretto tra le due tipologie di microsfere.

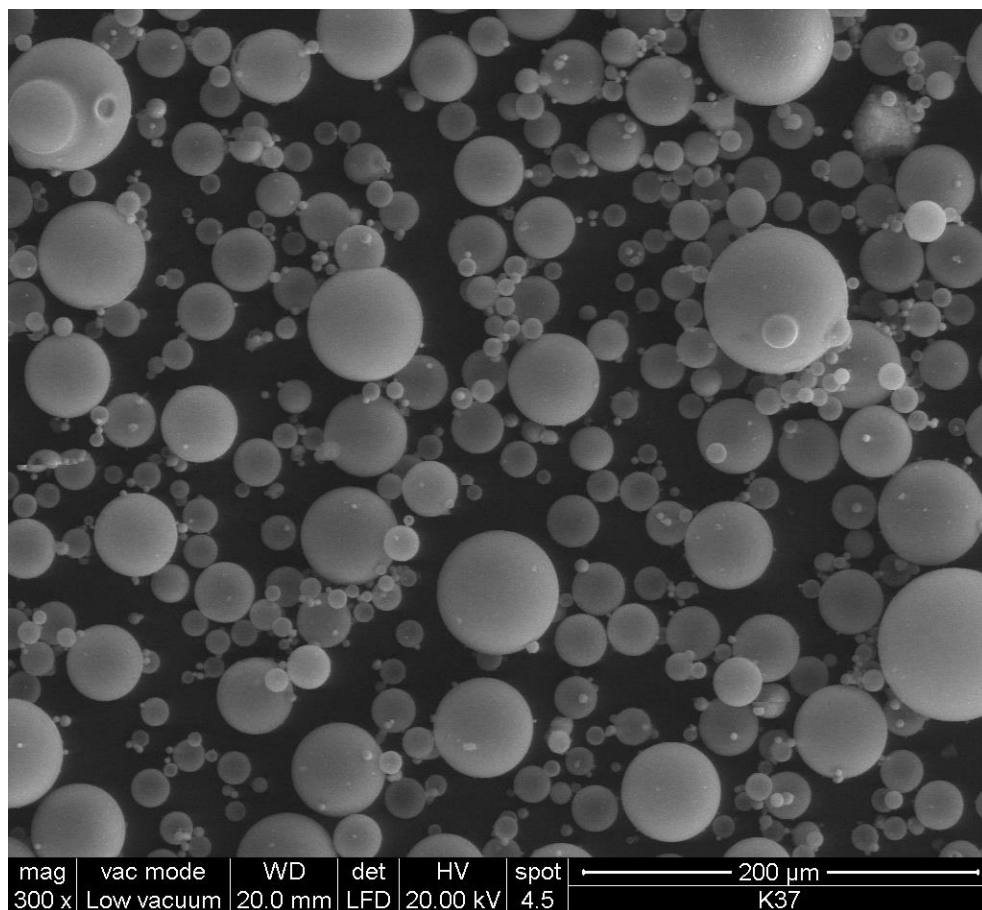


Figura 6.22. Foto al SEM polvere di microsfere cave K37.

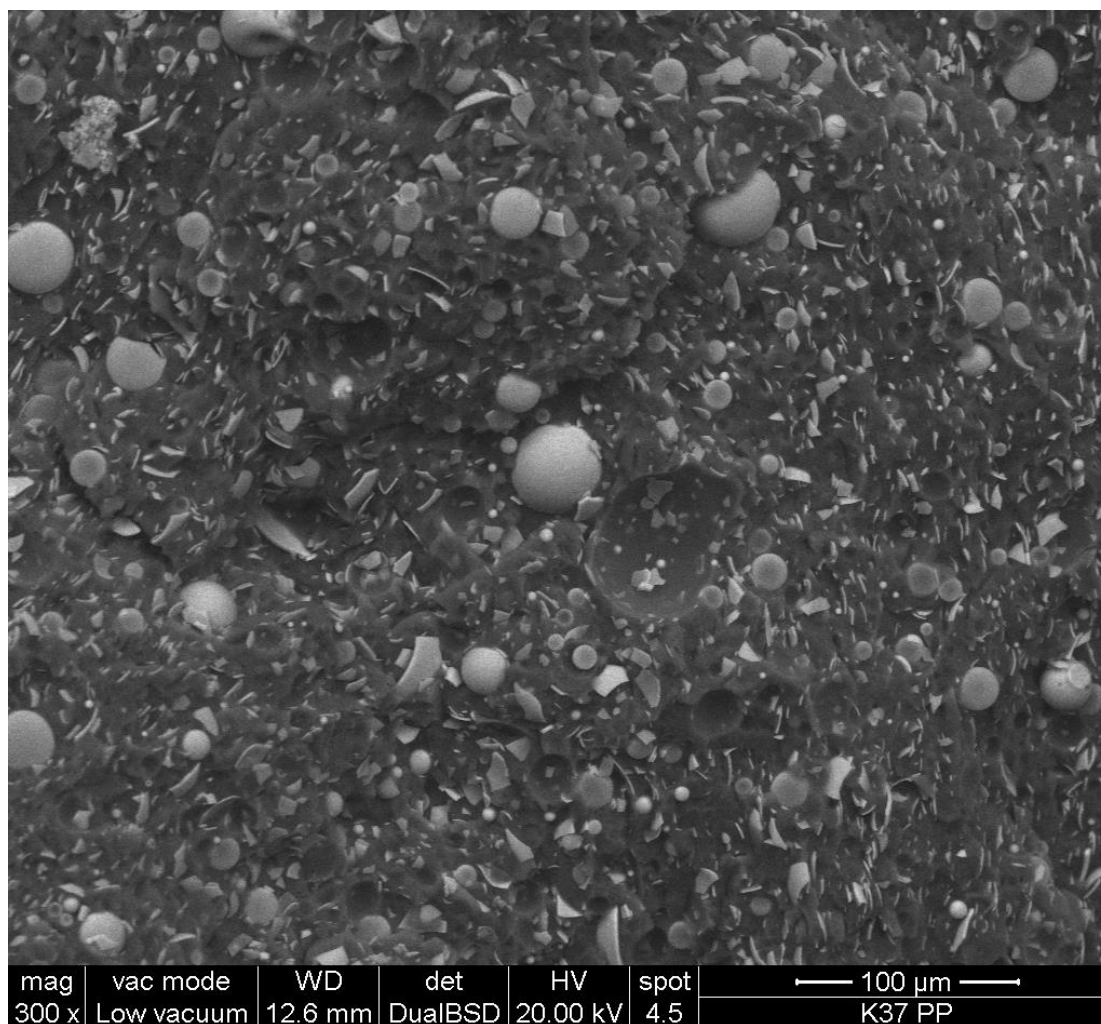


Figura 6.23. Foto al SEM compound caricato con microsfere cave K37.

In Figura 6.22 si verifica innanzitutto che le microsfere K37 sono caratterizzate da una granulometria significativamente inferiore rispetto alle K1. Si osserva, inoltre, che prima di essere processate esse sono completamente integre. In Figura 6.23 si nota che una certa frazione di microsfere è rimasta integra, ma una parte preponderante di queste si è rotta e pertanto complessivamente non si è riusciti ad ottenere una diminuzione della conducibilità del composito. Lo spessore misurato in questo caso è di circa 750 nm, ossia superiore del 50 % rispetto a quello delle K1.

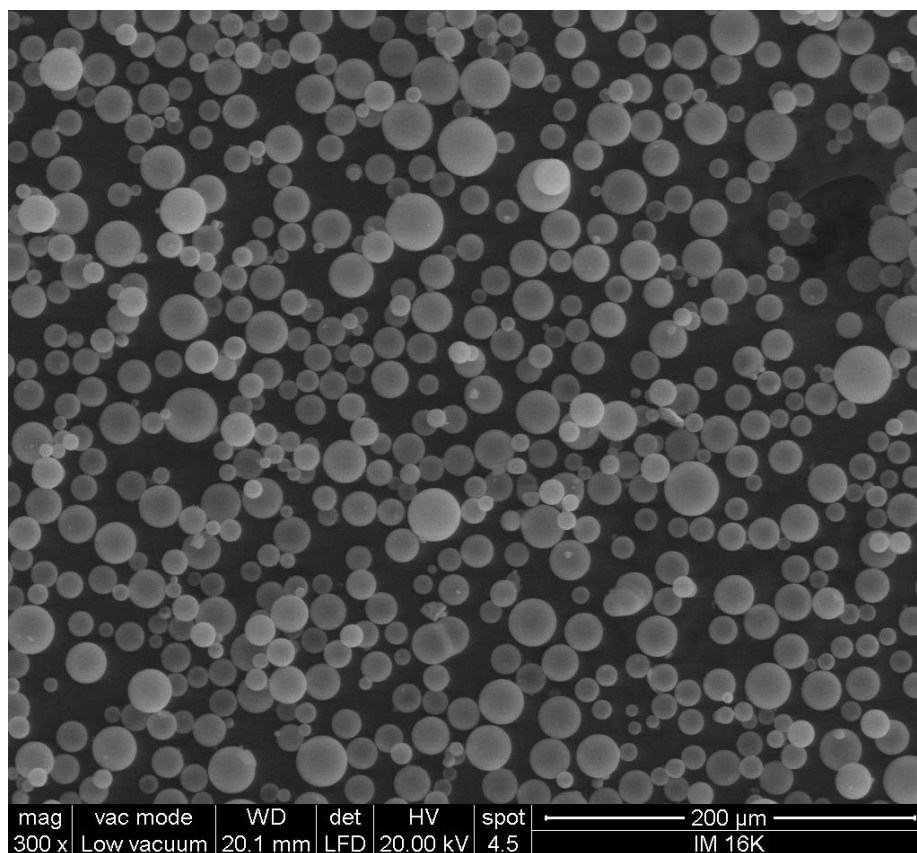


Figura 6.24. Foto al SEM polvere di microsfece cave iM16K.

In Figura 6.24 è riportata la micrografia della polvere delle microsfece iM16K. Si può notare che la granulometria è inferiore ed inoltre anche la distribuzione dimensionale è più ristretta rispetto alle K37 e alle iM16K. Tutte le microsfece appaiono integre.

In Figura 6.25 si possono vedere le microsfece all'interno della matrice polipropilenica. Si può notare, innanzitutto, che esse sono distribuite omogeneamente nel polimero ed inoltre si osserva che la stragrande maggioranza di queste sono integre, mentre una piccola parte di queste si è rotta durante il *processing*. Questa micrografia rispetta le ipotesi fatte al paragrafo 6.3.1 di rottura di una piccola frazione di microsfece. Si è, infatti, riusciti ad ottenere con questa formulazione una riduzione della conducibilità del *compound*, ma inferiore rispetto a quella prevista dai modelli teorici i quali considerano che tutte le microsfece rimangano integre. Lo spessore misurato di queste microsfece è di circa 800 nm, leggermente superiore a quello delle K37.

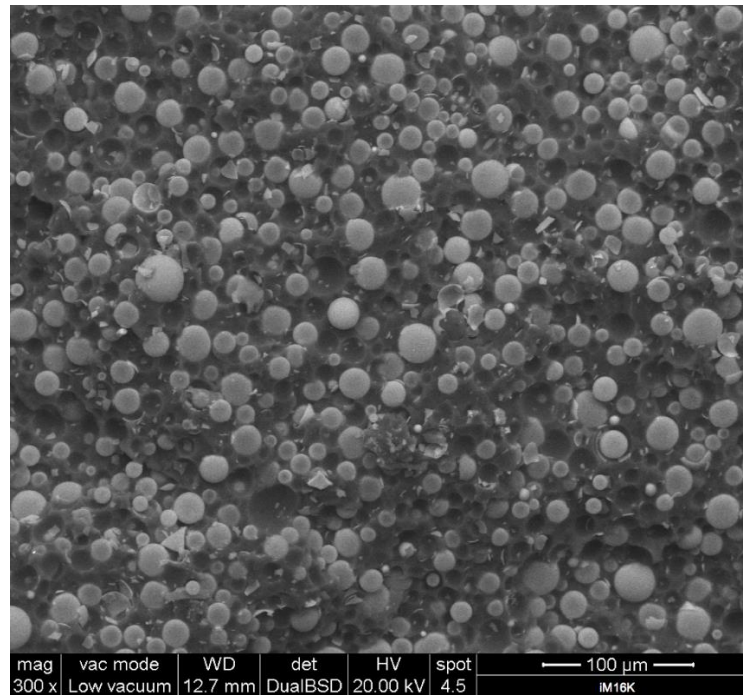


Figura 6.25. Foto al SEM compound caricato con microsfele cave iM16K.

In Figura 6.26, 6.27 e 6.28 sono illustrate le micrografie relative alle microsfele cave MIR 100.

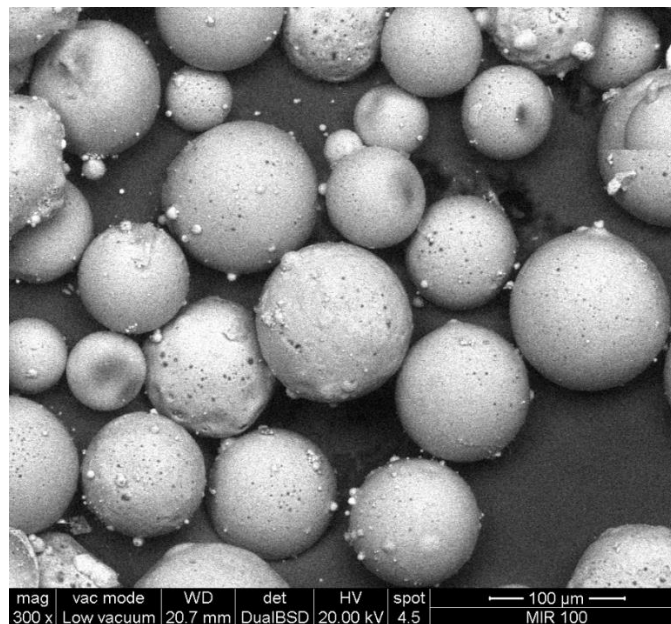


Figura 6.26. Foto al SEM polvere di microsfele cave MIR 100.

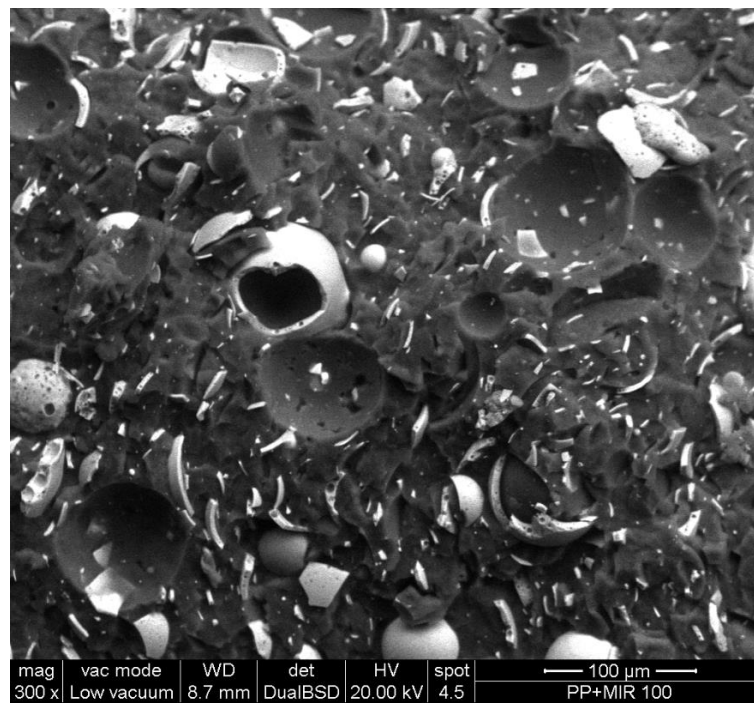


Figura 6.27. Foto al SEM compound caricato con microsfere cave MIR 100.

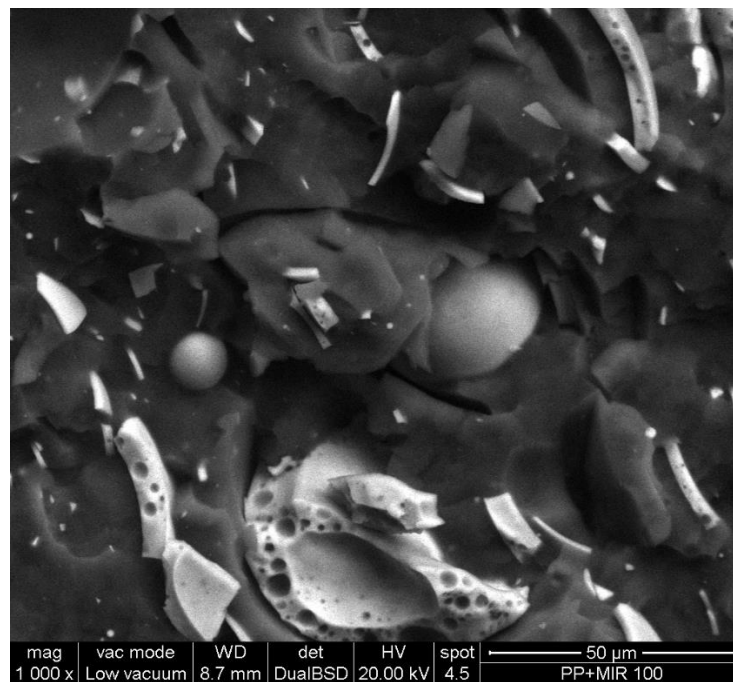


Figura 6.28. Foto al SEM dettaglio compound caricato con microsfere cave MIR 100.

In Figura 6.26 si osserva che queste sfere sono integre, caratterizzate da un elevato diametro medio e da una distribuzione dimensionale non eccessivamente ampia. Dall'immagine si evince che, a differenza delle microsfele cave di vetro, queste sono porose. In Figura 6.27 si nota che nel *compound* le microsfele sono completamente macinate; la porosità probabilmente non aiuta a mantenerne l'integrità strutturale durante l'estrusione. A partire dai gusci rotti si è misurato uno spessore medio molto elevato rispetto a quello delle microsfele di vetro, pari a circa 1.35 μm , tuttavia, come si può vedere in dettaglio in basso in Figura 6.28, sono presenti porosità che rendono lo spessore reale notevolmente inferiore rispetto a quello apparente.

I risultati di conducibilità termica del *compound* ottenuti sono giustificati da queste micrografie.

6.4 Risultati compositi conduttori

In questo paragrafo vengono riportati tutti i risultati ottenuti nella fase di *screening* riguardanti il PP vergine e i compositi caricati con allumina tri-idrata, idrossido di magnesio, nitrato di boro, grafite, Carbon black e nanotubi di carbonio.

6.4.1 Risultati caratterizzazione termica

Rispetto alle analisi effettuate sui compositi isolanti, descritte al paragrafo 6.3.1, si è eseguita anche l'analisi OIT al fine di valutare la stabilità termica del polimero durante l'estrusione. In Figura 6.29 è riportata l'analisi OIT relativa al campione di PP caricato con il 30 % ponderale di idrossido di magnesio senza la presenza dello stabilizzante, mentre in Figura 6.30 è riportata la stessa analisi su un campione che prevede anche la presenza dello stabilizzante Irganox 1010.

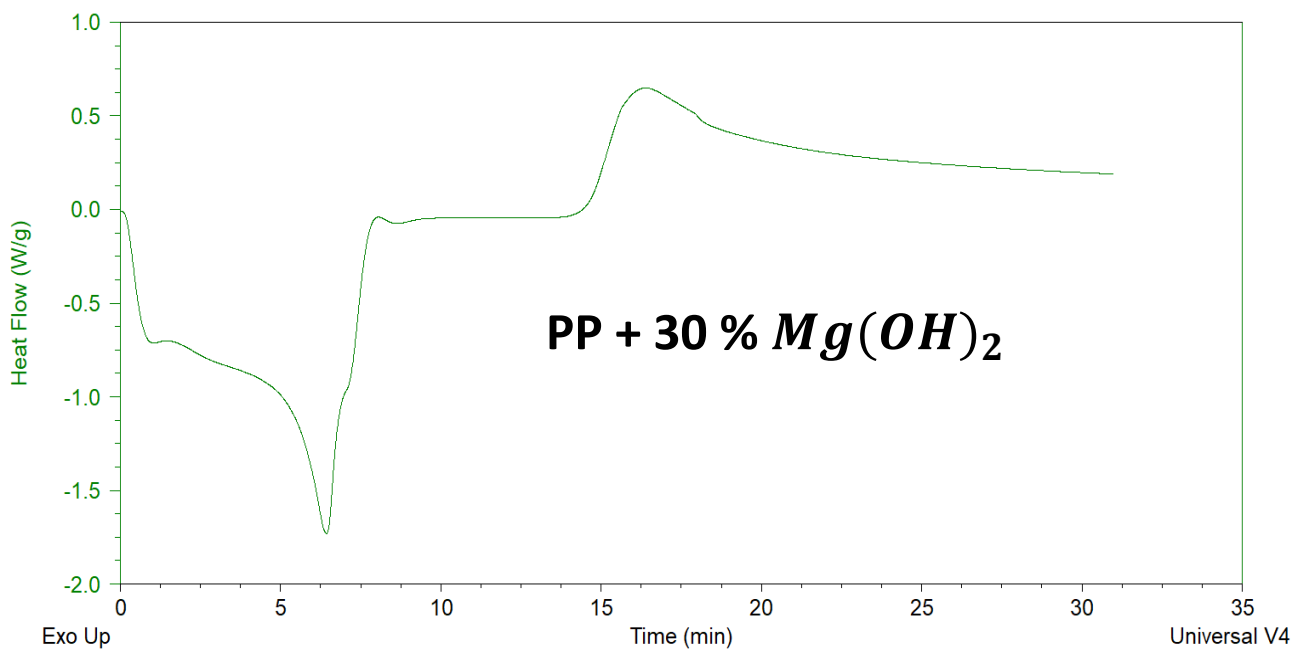


Figura 6.29. Analisi OIT campione PP caricato con il 30 % ponderale di idrossido di magnesio.

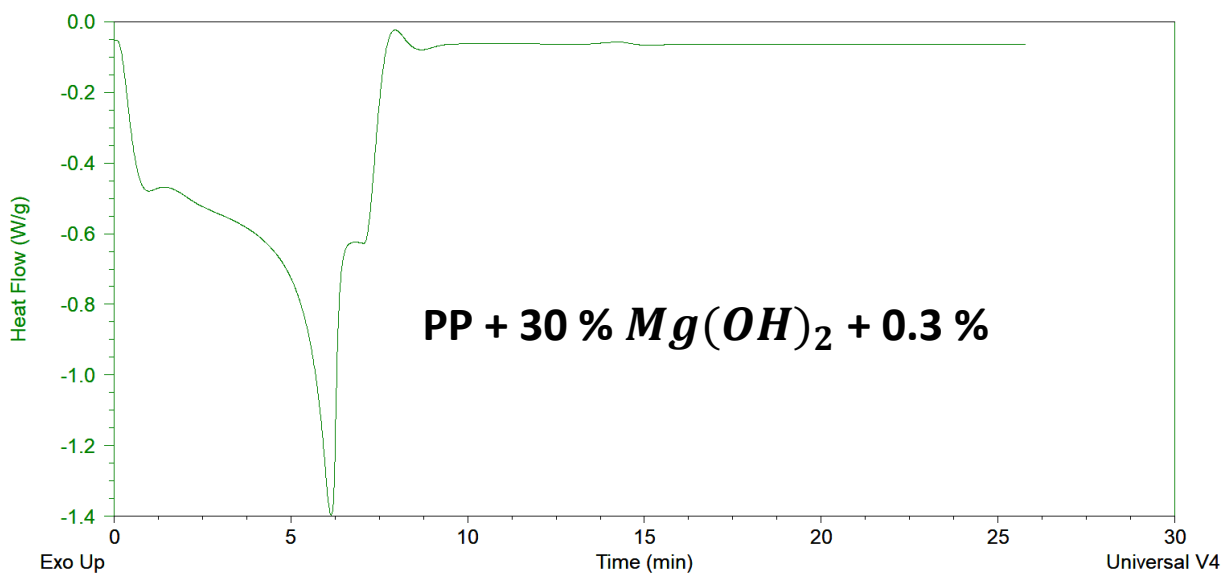


Figura 6.30. Analisi OIT campione PP caricato con il 30 % ponderale di idrossido di magnesio e lo 0.3 % di Irganox.

A seguito del picco endotermico di fusione, il quale avviene circa 6 minuti dopo l'inizio dell'analisi, e dello *switch* dei gas da azoto ad aria, in Figura 6.29 si nota che l'OIT è molto

limitato in quanto trascorrono solamente circa 5 minuti prima dell'inizio di flussi endotermici che indicano la degradazione termo-ossidativa del *compound*. In Figura 6.30, invece, si nota che nemmeno dopo 15 minuti si hanno segnali di degradazione, pertanto l'immissione di pochi grammi di stabilizzante è fondamentale e viene attuata in tutte le formulazioni progettate.

Analogamente a quanto fatto al paragrafo 6.3.1, vengono riportati i valori di conducibilità termica relativi al PP vergine e ai *compound* conduttivi in Tabella 6.15.

Non essendo stato possibile misurare i valori di conducibilità termica della polvere utilizzata sperimentalmente, come descritto al paragrafo 6.2.11, si sono presi in considerazione dati di letteratura.

Tabella 6.15. Conducibilità termica *compound* conduttivi.

<i>Compound</i>	λ_{polvere} [W/mK]	$\lambda_{\text{compound}}$ [W/mK]	Incremento% λ
PP vergine		0.2455 ± 0.0023	
PP+Al ₂ O ₃	8.3	0.3673 ± 0.0035	49.6 %
PP+Mg(OH) ₂	9	0.3492 ± 0.0011	42.2 %
PP+BN	30	0.5708 ± 0.0038	132.5%
PP+grafite	600	1.0975 ± 0.0210	347.0%
PP+CB	2	0.3787 ± 0.0012	54.3%
PP+CNTs	2000	0.2970 ± 0.0017	21.0%

Dai risultati esposti in Tabella 6.2.15 si nota innanzitutto l'ottima riproducibilità delle misurazioni, in quanto le deviazioni standard sono di due ordini di grandezza inferiori rispetto ai corrispondenti valori medi. Si osserva che tutte le cariche immesse hanno portato un aumento significativo del valore di λ nel composito rispetto a quello del PP. La grafite, caratterizzata da una conducibilità termica intrinseca elevatissima, ha portato il maggior beneficio, seguita dal nitrato di boro. I nanotubi di carbonio hanno permesso un discreto incremento essendo presenti solamente al 5 % ponderale, ma inferiore rispetto alle aspettative a causa di un probabile aggrovigliamento dei nanotubi stessi che non ha permesso quindi l'ottimizzazione delle prestazioni. Nonostante la polvere di idrossido di magnesio sia termicamente più conduttiva della polvere di allumina tri-idrata, sperimentalmente si ricava che, a parità di percentuale di carica immessa nella matrice, il *compound* nel

quale vi è la presenza di allumina tri-idrata manifesta una conducibilità termica complessiva superiore. Questo fatto si spiega considerando che le particelle di allumina tri-idrata sono caratterizzate da un diametro medio di un ordine di grandezza superiore rispetto a quelle di idrossido di magnesio e pertanto ne consegue una maggiore facilità di dispersione nella matrice. Come dimostrato sperimentalmente dai ricercatori coreani Lee G., Park, Kim, Lee J.I., e Yoon in “*Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler*”, infatti, l’effetto della dimensione delle particelle è importante ed in particolare particelle più grossolane determinano un miglioramento superiore rispetto a particelle più piccole in termini di conducibilità termica, in quanto esse inducono la formazione di percorsi conduttivi più spessi. Ne consegue che viene ridotto lo *scattering* dei fononi all’interfaccia tra particelle e matrice e pertanto si registrano conducibilità termiche superiori. Nonostante una conducibilità termica intrinseca piuttosto bassa, il Carbon black ha permesso di ottenere un incremento di λ superiore a quello ottenuto nei *compound* PP+Al₂O₃ e PP+Mg(OH)₂ a causa dell’elevatissima area superficiale specifica (B.E.T. = 55 m²/g), notevolmente maggiore rispetto a quella delle particelle di allumina tri-idrata e di idrossido di magnesio, la quale permette la formazione di *network* conduttivi tra le particelle.

Dal momento che le cariche in queste formulazioni sono state immesse in frazione ponderale e considerando che i modelli teorici permettono di stimare un valore di conducibilità del composito conoscendo la frazione volumetrica di carica presente, è necessario convertire le frazioni ponderali in frazioni volumetriche utilizzando l’equazione 6.2, ricavata manipolando l’equazione 6.1.

$$\phi_f = \frac{W_f}{W_f \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_m}\right) + \frac{\rho_f}{\rho_m}} \quad (6.2)$$

in cui il pedice f indica il generico *filler* e la frazione volumetrica è rappresentata dal simbolo ϕ .

In Tabella 6.16 sono riportate le conversioni effettuate.

Tabella 6.16. Conversioni da frazioni ponderali a frazioni volumetriche.

<i>Compound</i>	ρ_{PP} [g/cm ³]	ρ_{carica} [g/cm ³]	W_{carica}	V_{carica}
PP+Al ₂ O ₃	0.905	2.40	0.30	0.1391
PP+Mg(OH) ₂	0.905	2.36	0.30	0.1411
PP+BN	0.905	2.20	0.30	0.1499
PP+grafite	0.905	2.20	0.30	0.1499
PP+CB	0.905	1.80	0.30	0.1773

Non è stata riportata la conversione relativa al *compound* PP+CNTs, in quanto non sono attualmente disponibili in letteratura modelli che permettano di stimare l'andamento della conducibilità termica di un composito nel quale sono presenti nanotubi di carbonio a causa della loro struttura molto particolare e della caratteristica tendenza ad aggrovigliarsi.

In Tabella 6.17 sono riportati i valori di conducibilità termica bulk dei vari compositi, espressi in [W/mK], previsti dai vari modelli teorici e il valore medio di conducibilità termica misurato sperimentalmente.

Tabella 6.17. Conducibilità termica *compound* conduttivi: confronto tra valori teorici e valore misurato.

<i>Compound</i>	Mod 1	Mod 2	Mod 3	Mod 4	Mod 5	Mod 6	Mod 7	Mod 8	λ_{real}
PP+Al ₂ O ₃	0.2838	1.3659	0.3900	0.3531	0.3845	0.4235	0.5624	0.3723	0.3673
PP+Mg(OH) ₂	0.2846	1.4808	0.3950	0.3557	0.3882	0.4367	0.5742	0.3764	0.3492
PP+BN	0.2884	4.7057	0.4333	0.3717	0.4122	0.4626	0.6745	0.4016	0.5708
PP+grafite	0.2888	90.149	0.4455	0.3752	0.4183	0.4709	0.7177	0.4070	1.0975
PP+CB	0.2907	0.5566	0.3721	0.3506	0.3714	0.4113	0.4461	0.3689	0.3787

Per quanto riguarda il modello di Nielsen si sono assunti i parametri $A = 3.5$ e $\phi_{max} = 0.637$, corrispondenti a particelle isotrope disposte casualmente nella matrice polimerica. La scelta dei suddetti parametri è pertinente nel caso dei *compound* PP+Al₂O₃, PP+Mg(OH)₂ e PP+CB, ma non nel caso di PP+BN e PP+grafite in quanto nitruro di boro

e grafite sono delle cariche caratterizzate da elevata anisotropia. Tuttavia il caso delle particelle anisotrope non è contemplato da questo modello.

In Tabella 6.17 si nota innanzitutto che i valori sperimentali e i valori riguardanti i modelli 3-8 sono tutti compresi tra i valori dei modelli *lower bound* e *upper bound*, maggiormente vicini ai valori previsti dal modello 1, confermando quanto previsto in letteratura ed illustrato in Figura 2.3. Per quanto riguarda il *compound* PP+Al₂O₃, il valore sperimentale non si discosta molto da quelli previsti dai modelli 3-8. Si ottengono delle previsioni precise anche per i *compound* PP+Mg(OH)₂ e PP+CB, mentre per i *compound* PP+BN e PP+grafite si ottengono dei valori di conducibilità superiori rispetto a quelli teoricamente previsti. Ciò testimonia che, in particolare nel caso del *compound* caricato con grafite, le particelle si compenetrano completamente all'interno della matrice creando dei *network* continui tra particelle adiacenti, i quali sono responsabili di un rapido aumento della capacità conduttiva del sistema.

L'analisi DSC ha permesso di ottenere i risultati riportati in Tabella 6.18.

Tabella 6.18. *Analisi DSC compound conduttivi.*

<i>Compound</i>	$T_{fusione}$ [°C]	$T_{ricristalliz}$ [°C]	$H_{fusione,spec}$ [J/g]	$H_{ricristalliz,spec}$ [J/g]	% Cristallinità
PP vergine	164.51	110.44	93.20	101.7	44.81%
PP+Al ₂ O ₃	165.49	120.67	58.89	67.77	41.82 %
PP+Mg(OH) ₂	166.66	124.05	68.04	74.56	48.32 %
PP+BN	166.37	125.58	66.35	73.56	47.12 %
PP+grafite	166.66	126.71	72.80	77.28	51.70 %
PP+CB	166.49	123.70	66.78	76.59	47.42 %
PP+CNTs	166.82	123.65	91.09	95.87	46.24 %

In Figura 6.31 e in Figura 6.32 sono riportate delle sovrapposizioni dei grafici ottenuti sperimentalmente.

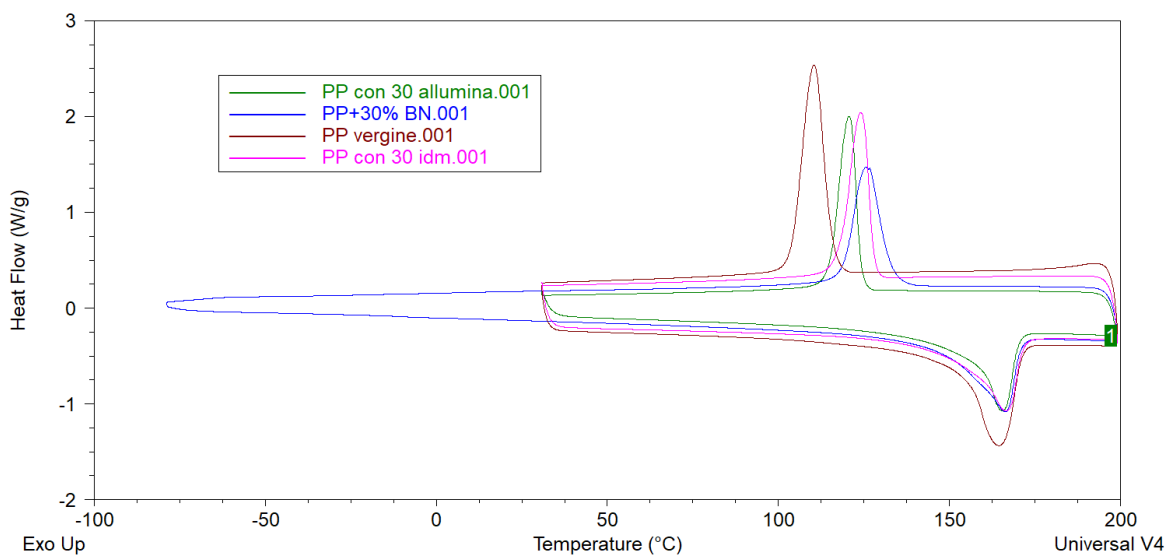


Figura 6.31. Analisi DSC campione PP vergine e compound caricati con allumina tri-idrata, idrossido di magnesio e nitruo di boro.

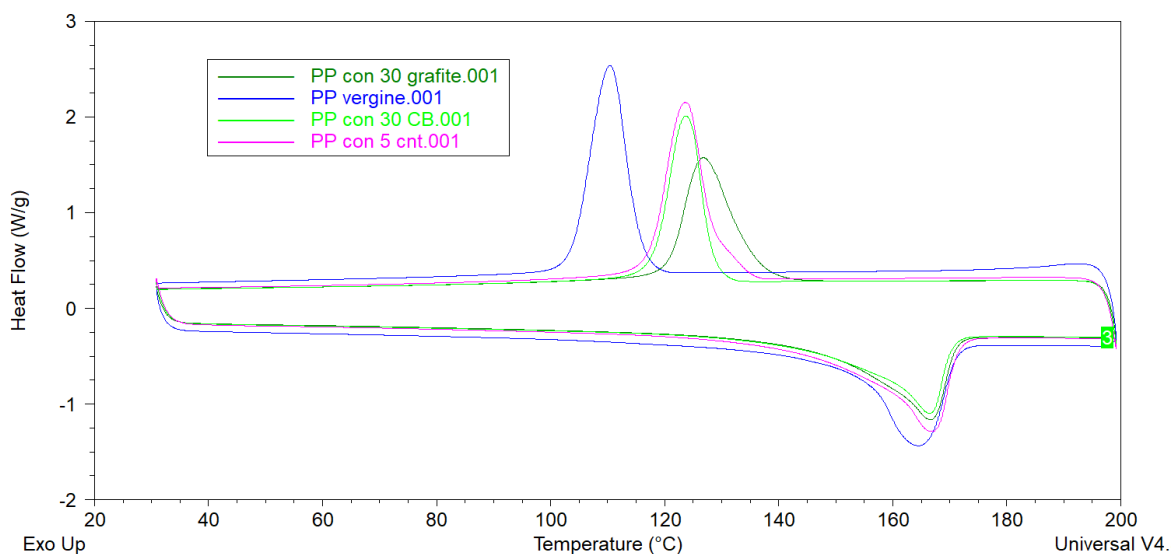


Figura 6.32. Analisi DSC campione PP vergine e compound caricati con grafite, Carbon black e nanotubi di carbonio.

Innanzitutto si noti che nel caso del *compound* PP+BN l'analisi è stata condotta in un range più ampio di temperatura, in quanto si è utilizzato il valore -80 °C come temperatura più bassa anziché 30 °C. In questo intervallo di temperatura esteso, nonostante ci si potesse aspettare di osservare il picco endotermico relativo alla temperatura di transizione vetrosa del PP, sperimentalmente non si è

manifestato tale flusso endotermico e non si sono riscontrati altri flussi particolarmente significativi. A partire dai dati riportati in Tabella 6.18 e visibili in Figura 6.31 e in Figura 6.32, si nota che l'immissione delle cariche comporta generalmente un aumento della temperatura di fusione di un paio di gradi, mentre la temperatura di cristallizzazione aumenta da 10 °C nel *compound* PP+Al₂O₃ fino a 16 °C nel *compound* PP+grafite. A partire dalle entalpie specifiche, si registra una diminuzione della cristallinità del 3 % nel *compound* PP+Al₂O₃, mentre in tutte le altre formulazioni si ha un aumento della percentuale di cristallinità. Nel caso del PP caricato con grafite si è ottenuta la cristallinità maggiore, pari al 51.7 % e questa formulazione è anche quella che ha riportato il maggior incremento in termini di conducibilità termica del composito.

Ad eccezione *compound* PP+BN, l'analisi TGA delle rimanenti formulazioni non è immediata. Per quanto concerne i *compound* PP+grafite, PP+CB e PP+CNTs, trattandosi di PP caricato con materiale organico non è stata possibile calcolare il residuo in quanto essendo organico è volatile quanto la matrice. Nel caso dei *compound* PP+Al₂O₃ · 3H₂O e PP+Mg(OH)₂ si hanno cariche idrate, bisogna dunque tenere conto dell'acqua di cristallizzazione e pertanto il residuo inorganico che si ottiene alla fine dell'analisi non equivale al 30 % ponderale, ma deve essere scalato proprio per la presenza di acqua nelle formule chimiche dell'allumina tri-idrata e dell'idrossido di magnesio.

Sono state in primo luogo effettuate delle analisi sulla sola polvere e poi sul granulo di *compound* in modo da ricavare il residuo inorganico dal rapporto. In particolare nel caso dell'allumina tri-idrata sono riportati i grafici relativi all'analisi della sola polvere e del granulo di *compound* rispettivamente in Figura 6.33 e 6.34.

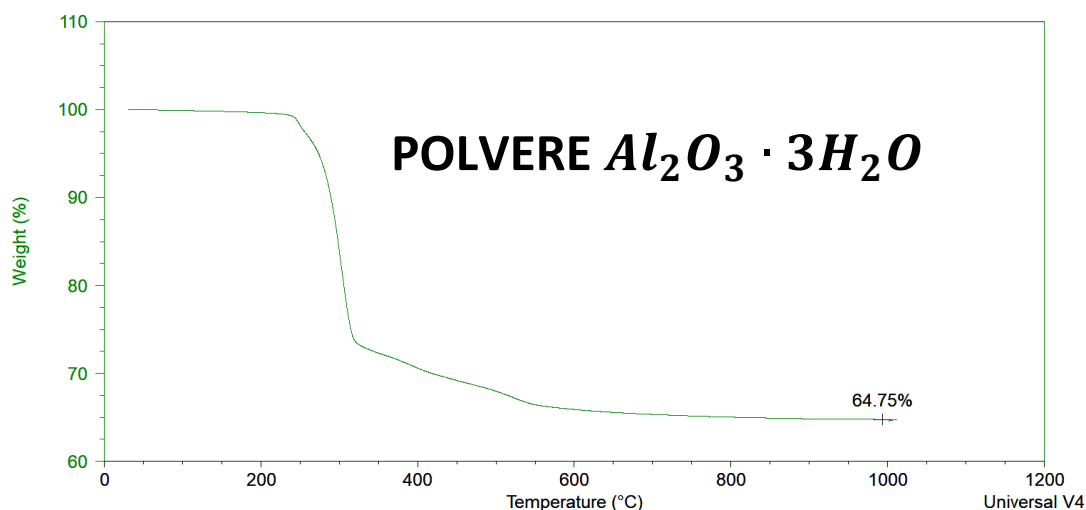


Figura 6.33. Analisi TGA polvere allumina tri-idrata.

Come si può vedere in Figura 6.33 il residuo inorganico è poco meno del 65 %. Eseguendo un rapido calcolo e dividendo il peso molecolare dell'allumina, pari a 102 g/mol , per quello dell'allumina tri-idrata pari a 156 g/mol , si ricava appunto che la quantità di residuo inorganico è pari circa al 65 %; pertanto il dato sperimentale è in accordo con i dati di letteratura. Ciò permette inoltre di verificare indirettamente che il grado di purezza dell'allumina tri-idrata è effettivamente molto elevato, come dichiarato in scheda tecnica.

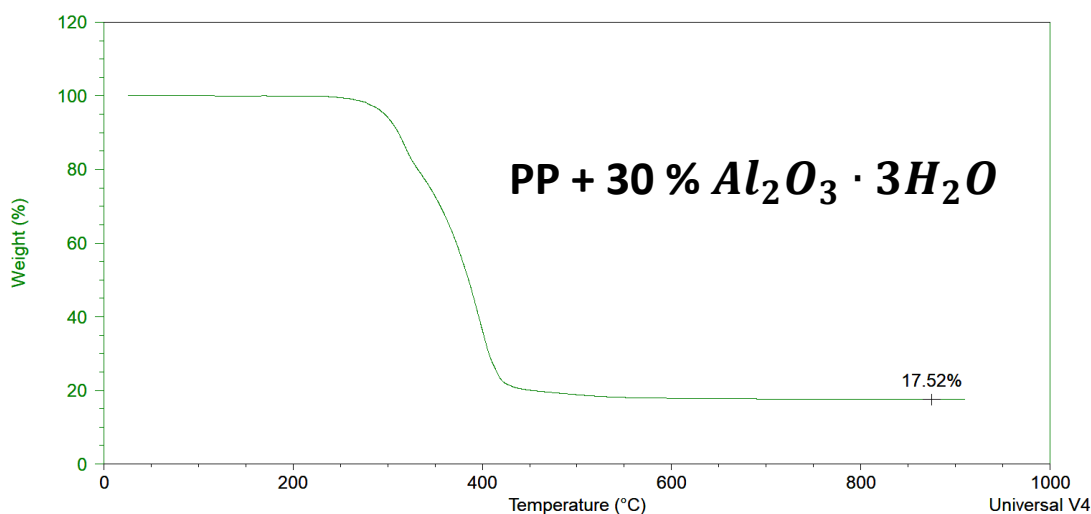


Figura 6.34. Analisi TGA PP+30 % $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$

In Figura 6.34 si ricava che la quantità di residuo inorganico è circa uguale al 17.5 %. Se si considera l'acqua di cristallizzazione, si ha che il 30 % di allumina tri-idrata corrisponde circa al 19.5 % di allumina; dunque il valore ottenuto sperimentalmente non si discosta molto da quello teorico, tenendo in considerazione i due aspetti descritti al paragrafo 6.3.1.

Vale un discorso analogo per l'idrossido di magnesio. Il residuo inorganico della sola polvere è circa uguale al 69 % e ne consegue quindi che il 30 % di idrossido di magnesio corrisponde al 20.7 % circa di ossido di magnesio. Questo valore è conforme con il 19.98 % trovato sperimentalmente ed illustrato in Figura 6.35.

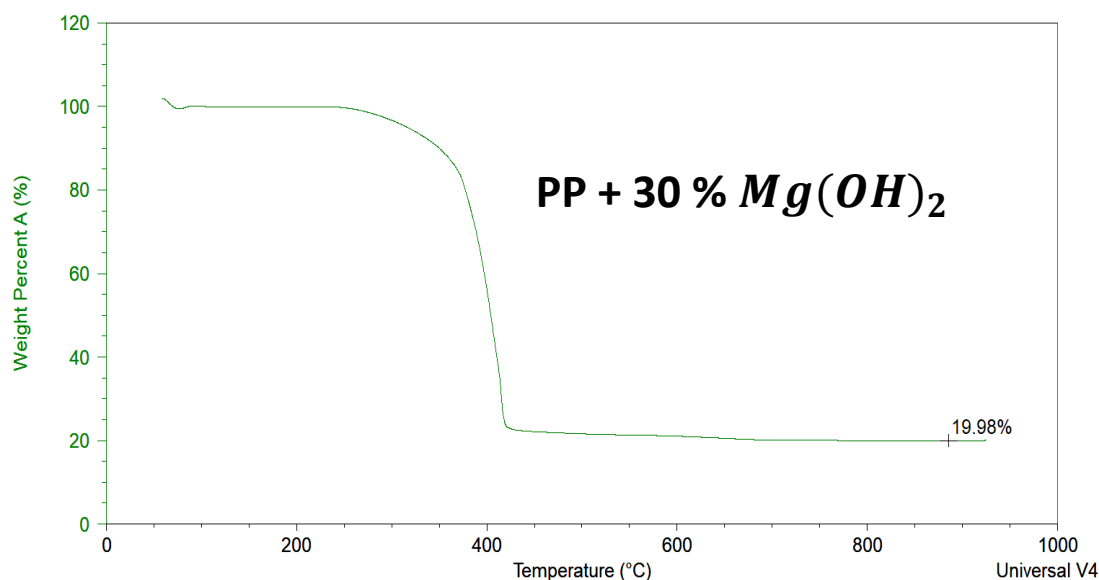


Figura 6.35. Analisi TGA PP + 30 % $Mg(OH)_2$.

Nel caso del *compound* PP+BN, come illustrato in Figura 6.36 si è ottenuto un residuo inorganico del 28.32 %, in linea con le aspettative.

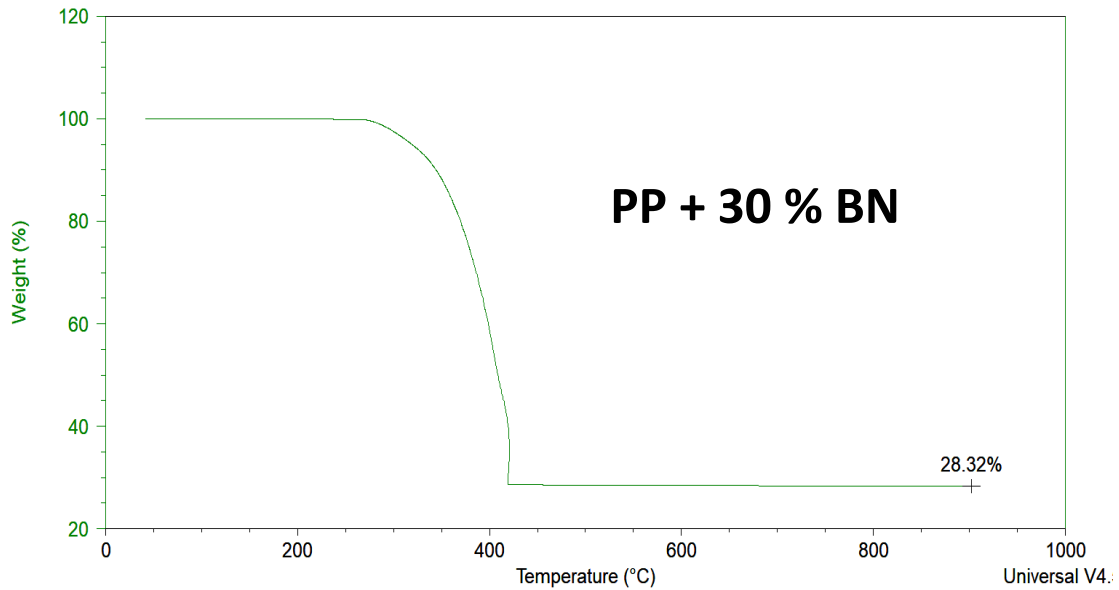


Figura 6.36. Analisi TGA PP+30 % BN.

6.4.2 Risultati caratterizzazione meccanica

Analogamente a quanto fatto al paragrafo 6.3.2, si riportano i valori caratterizzanti le proprietà meccaniche del PP vergine e dei *compound* conduttivi in Tabella 6.19.

Tabella 6.19. Risultati proprietà meccaniche campione PP vergine e *compound* termicamente conduttivi.

<i>Compound</i>	F_m [N]	R_m [MPa]	Def % a R_m	E_{flex} [MPa]	a_{iU} [kJ/m ²]
PP vergine	75.95 ± 0.9	52.46 ± 0.6	5.95 ± 0.20	1825 ± 50	97.05 ± 4.2
PP+Al ₂ O ₃	77.53 ± 0.2	51.95 ± 0.2	4.64 ± 0.11	3060 ± 85	17.34 ± 1.8
PP+Mg(OH) ₂	86.68 ± 0.3	60.71 ± 0.2	4.24 ± 0.16	3250 ± 49	18.92 ± 0.9
PP+BN	79.13 ± 0.4	55.42 ± 0.3	4.66 ± 0.20	4350 ± 68	22.71 ± 2.1
PP+grafite	89.68 ± 0.4	65.44 ± 0.3	2.98 ± 0.10	6130 ± 82	10.28 ± 0.9
PP+CB	99.33 ± 0.3	68.52 ± 0.12	3.86 ± 0.03	3155 ± 37	32.53 ± 2.2
PP+CNTs	92.40 ± 0.3	62.58 ± 0.2	5.66 ± 0.21	2310 ± 42	30.02 ± 4.2

Allo stesso modo dei compositi rinforzati con microsferi cave, si presentano in Figura 6.37 e in Figura 6.38 dei grafici a radar per effettuare considerazioni comparative tra i vari *compound*.

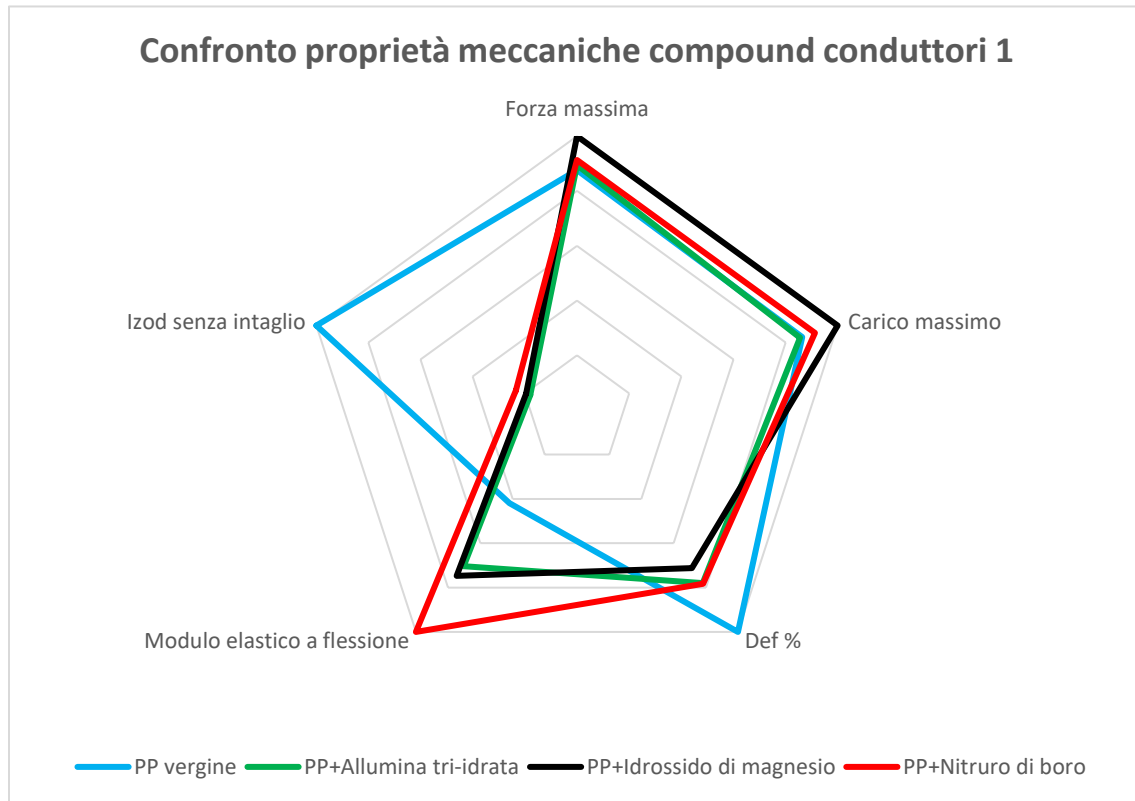


Figura 6.37. Proprietà meccaniche PP vergine e compound $PP+Al_2O_3$, $PP+Mg(OH)_2$ e $PP+BN$.

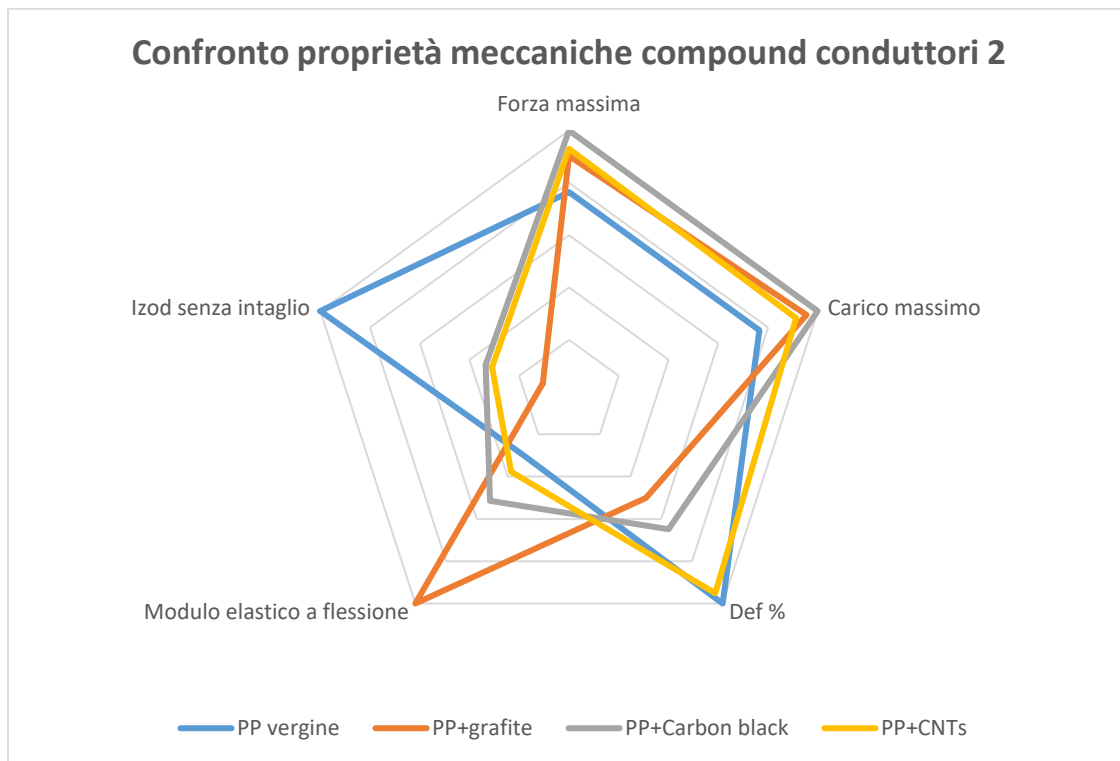


Figura 6.38. Proprietà meccaniche PP vergine e compound PP+grafite, PP+Carbon black e PP+CNTs..

In Figura 6.37 si nota che la forza massima e di conseguenza il carico di snervamento dei compound $PP+Al_2O_3$ e $PP+BN$ sono comparabili con i relativi valori del PP vergine, mentre si ha un certo incremento nel caso del compound $PP+Mg(OH)_2$. Per quanto concerne la resistenza all'impatto si osserva una diminuzione netta di questa caratteristica in tutte le formulazioni, soprattutto nel compound $PP+Al_2O_3$; un trend simile si ha anche nel caso della deformazione a snervamento. Il beneficio sulle proprietà meccaniche che comporta l'introduzione delle cariche è relativo essenzialmente al modulo elastico a flessione che aumenta notevolmente, in particolare nel caso del compound $PP+BN$.

In Figura 6.38 si osserva che l'immissione di cariche organiche nel PP comporta un aumento della forza massima e quindi del carico di snervamento, il quale corrisponde al carico in corrispondenza del quale è avvenuta la rottura del provino nel caso del compound $PP+grafite$. La diminuzione della resistenza all'impatto è molto marcata nel caso del compound caricato

con grafite, minore in quelli caricati con Carbon black e nanotubi di carbonio. La deformazione in corrispondenza del carico massimo nel caso del *compound* PP+CNTs è simile a quella del PP vergine, mentre si registra una netta diminuzione sia nel *compound* PP+CB che soprattutto nel *compound* PP+grafite. D'altra parte quest'ultima formulazione è però caratterizzata da un modulo elastico elevatissimo.

Come evidenziato al paragrafo 6.3.2, gli andamenti di forza massima e carico massimo sono molto simili. Si nota che in entrambi la ripetibilità delle misure è ottima in quanto la deviazione standard, rappresentata dalla barra di errore, è molto piccola. Si registrano incrementi significativi, fino al 30 %, nei *compound* PP+Mg(OH)₂, PP+grafite, PP+CNTs e soprattutto PP+CB.

Nel caso della deformazione percentuale in corrispondenza del carico massimo, le deviazioni standard sono maggiori, ma comunque ampiamente accettabili. Con l'immissione dei nanotubi la diminuzione di questa proprietà rispetto al valore misurato sul campione di PP vergine è praticamente trascurabile, mentre si ha una diminuzione intermedia, dell'ordine del 25 %, per i *compound* PP+Al₂O₃, PP+Mg(OH)₂ e PP+BN. Grafite e Carbon black comportano un dimezzamento delle proprietà.

In Tabella 6.19 si osserva che vi è un considerevole aumento del modulo elastico in tutte le formulazioni rispetto al valore base del PP vergine. Con la presenza del 5 % di nanotubi di carbonio si ottiene un incremento di E_{flex} maggiore del 25 %, significativo, ma inferiore a quanto ci si poteva aspettare considerando la microstruttura. Come nel caso della conducibilità termica, ciò è probabilmente dovuto ad un aggrovigliamento dei nanotubi. Incrementi dell'ordine del 70 – 80 % si ottengono con i *compound* PP+Al₂O₃, PP+Mg(OH)₂ e PP+CB, mentre le migliori prestazioni in termini di rigidità si ottengono nei *compound* PP+BN e PP+grafite. Il nitrato di boro è, infatti, caratterizzato da un modulo elastico elevatissimo, pari a 40 GPa, mentre nella grafite gli atomi di carbonio sono tenuti insieme nel piano da legami forti e ne conseguono elevate meccaniche in termini di rigidità.

Infine, per quanto riguarda la resistenza all'impatto, si osserva innanzitutto che alcune deviazioni standard hanno dimensioni abbastanza significative. Tuttavia in questa tipologia di prova, questo

risultato è abbastanza frequente in quanto l'energia misurata per rompere un provino dipende dal difetto di dimensione maggiore presente nel provino. Si osserva generalmente un andamento opposto rispetto a quello del modulo elastico, in quanto tutte le cariche peggiorano notevolmente la resistenza all'impatto. Si nota che il Carbon black comporta proprietà meccaniche generalmente migliori rispetto all'allumina tri-idrata e all'idrossido di magnesio, in quanto i moduli elastici sono comparabili, mentre la resistenza all'impatto è quasi doppia. L'idrossido di magnesio presenta sia modulo elastico che Izod leggermente maggiore rispetto a quello dell'allumina tri-idrata. Il nitrato di boro, nonostante comporti un incremento secondo solamente a quello della grafite in termini di E_{flex} , comporta una riduzione della resistenza all'impatto contenuta, minore rispetto a quella dei *compound* PP+Al₂O₃ e PP+Mg(OH)₂. La grafite, come è logico attendersi, rende molto rigido il materiale e al tempo stesso anche molto fragile.

6.4.3 Risultati caratterizzazione elettrica

I risultati relativi alla caratterizzazione elettrica sono riportati in Tabella 6.20.

Tabella 6.20. Valori resistività elettrica campione PP vergine e compound termicamente conduttivi.

<i>Compound</i>	Resistività elettrica [$\Omega \cdot cm$]
PP vergine	$3.538 \cdot 10^{15} \pm 7.533 \cdot 10^{13}$
PP+Al ₂ O ₃	$1.016 \cdot 10^{15} \pm 6.380 \cdot 10^{12}$
PP+Mg(OH) ₂	$1.218 \cdot 10^{16} \pm 6.942 \cdot 10^{14}$
PP+BN	$1.279 \cdot 10^{17} \pm 7.905 \cdot 10^{16}$
PP+grafite	$1.170 \cdot 10^3 \pm 3.000 \cdot 10^1$
PP+CB	$4.584 \cdot 10^0 \pm 0.123 \cdot 10^0$
PP+CNTs	$1.372 \cdot 10^7 \pm 6.613 \cdot 10^5$

In Tabella 6.20, si nota innanzitutto che la ripetibilità della misura è molto buona, in quanto la deviazione standard è mediamente di due ordini di grandezza inferiore rispetto al valore medio.

Si può notare che i *compound* caricati con allumina tri-idrata e idrossido di magnesio non comportano evidenti e significative variazioni di resistività elettrica rispetto al valore misurato sul campione di PP vergine, tuttavia sembra evidenziarsi un lieve miglioramento dell'isolamento elettrico nel *compound* PP+Mg(OH)₂, mentre un lieve peggioramento nel *compound* PP+Al₂O₃. Il nitrato di boro è la carica

che consente l'incremento maggiore della resistività elettrica del PP vergine, la quale è piuttosto elevata. Per quanto riguarda i compositi caricati con diverse forme di carbonio, invece, si ha che il maggior effetto è dato sicuramente dal Carbon black, il quale, infatti, si presentava come un materiale particolarmente adatto a questo scopo da scheda tecnica essendo caratterizzato da un'area superficiale specifica molto elevata, pari a $55 \text{ m}^2/\text{g}$. Si è ottenuto un *compound* elettricamente conduttivo anche utilizzando la grafite. La grafite utilizzata, ossia la C-Therm 001 è stata appositamente sviluppata per ottimizzare la conducibilità termica e non elettrica, pertanto non si sono raggiunti valori confrontabili con quelli ottenuti immettendo il Carbon black. Infine, con l'immissione dei CNTs presenti al 5% ponderale, nonostante si sia abbassata di molto la resistività elettrica del PP vergine, non si è raggiunta la percolazione e quindi l'ottenimento di un *compound* conduttivo nonostante una superficie specifica pari a $250 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$. Ciò è sicuramente dovuto al fatto che non si sono riusciti ad ottenere dei *network* conduttivi tra i nanotubi a causa di un aggrovigliamento e di una non perfetta distribuzione degli stessi all'interno della matrice. Questo risultato non è comunque del tutto sorprendente in quanto i nanotubi sono un materiale tecnologicamente molto complesso da lavorare ed inoltre in scheda tecnica è consigliato l'utilizzo in matrici polari al fine di ottenere una dispersione ottimale.

6.4.4 Risultati caratterizzazione morfologica

La caratterizzazione morfologica, effettuata tramite analisi al SEM, è molto importante perché permette di osservare l'effettiva dimensione delle particelle di carica. Nelle Figure 6.39 – 6.44 sono riportate le micrografie effettuate rispettivamente sulle polveri di allumina tri-idrata, idrossido di magnesio, nitruro di boro, grafite, Carbon black e nanotubi di carbonio.

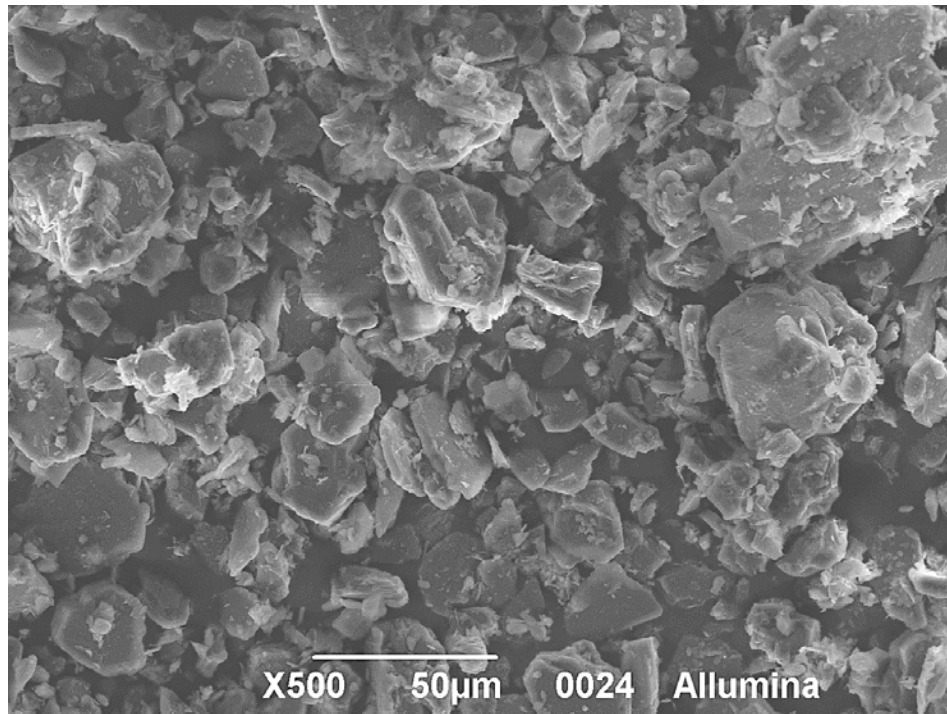


Figura 6.39. Foto al SEM polvere allumina tri-idrata.

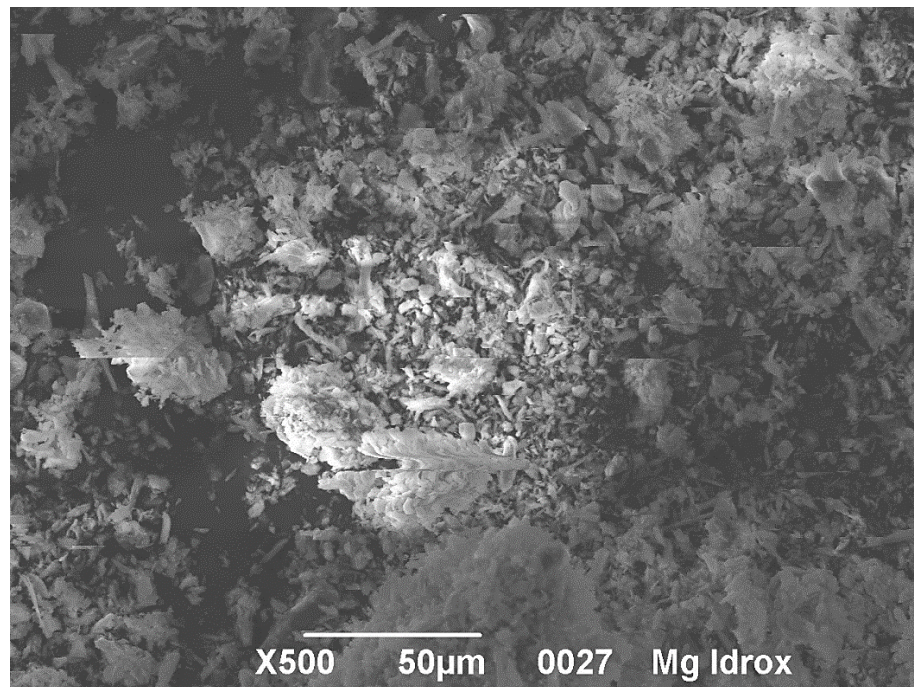


Figura 6.40. Foto al SEM polvere idrossido di magnesio.

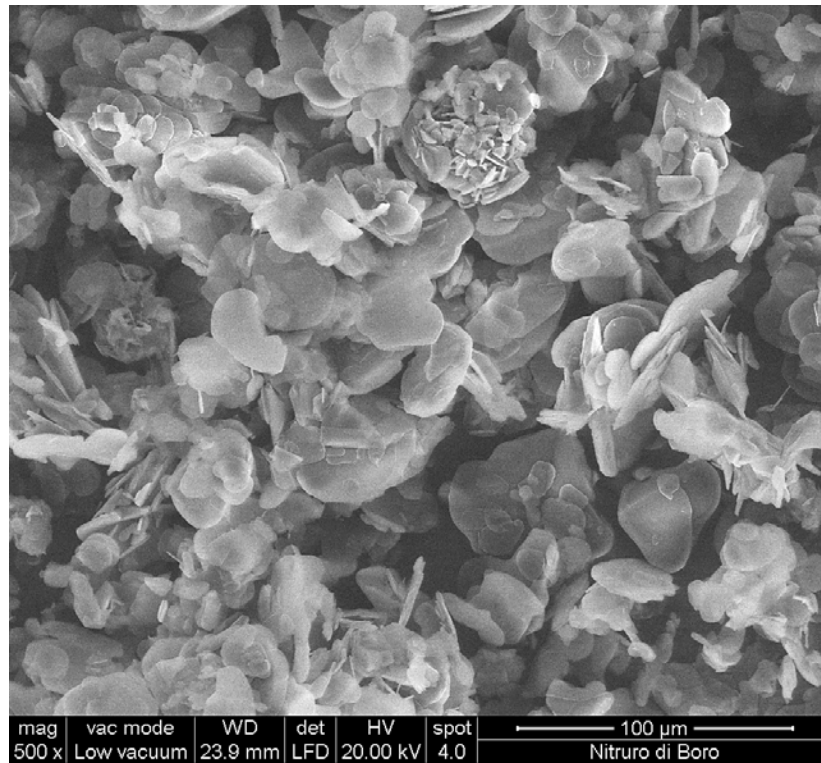


Figura 6.41. Foto al SEM polvere nitruro di boro.

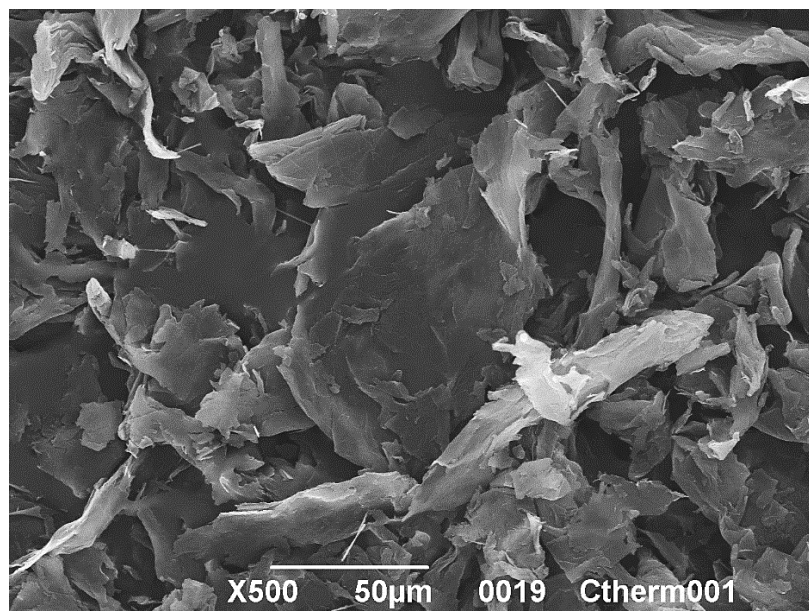


Figura 6.42. Foto al SEM polvere grafite.

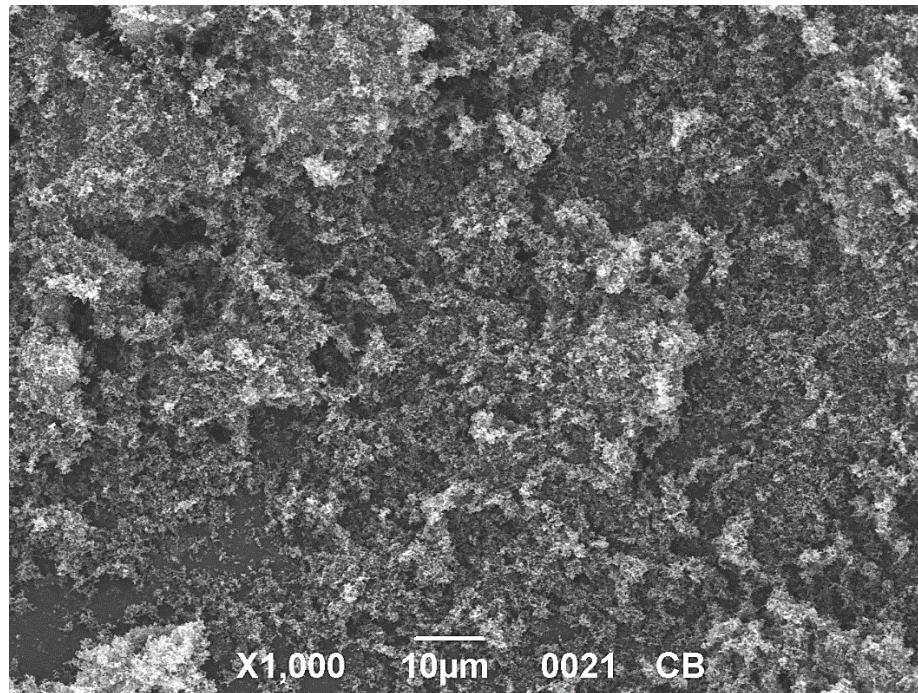


Figura 6.43. Foto al SEM polvere Carbon black.

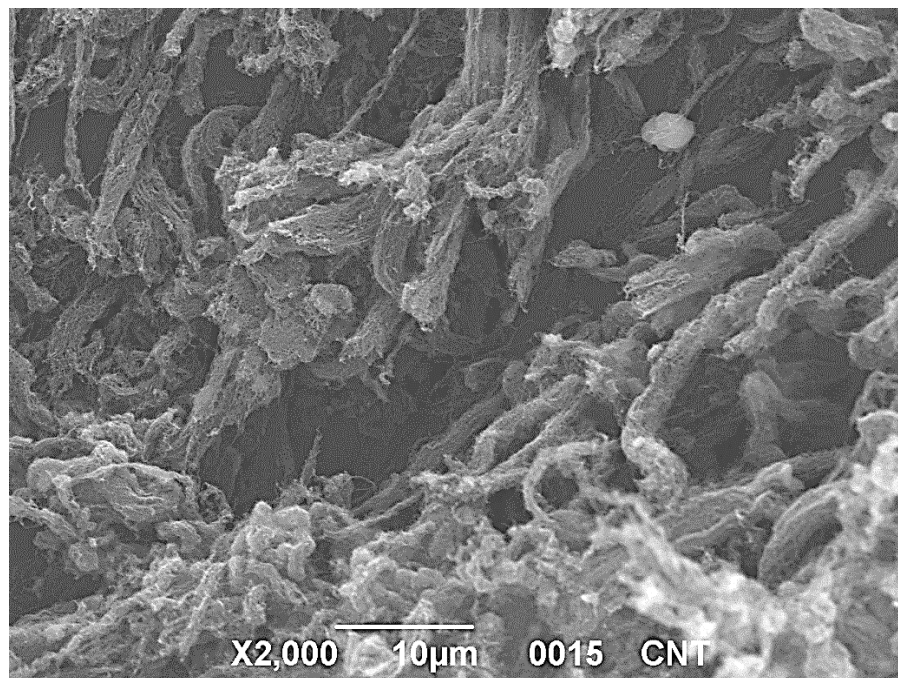


Figura 6.44. Foto al SEM polvere nanotubi di carbonio.

In Figura 6.39 e in Figura 6.40, realizzate a parità di ingrandimenti, si può osservare la grande differenza in termini di dimensione media tra le particelle di allumina tri-idrata e quelle di idrossido di magnesio. In Figura 6.39 si nota, inoltre, che lo spessore delle particelle non è molto minore rispetto alle altre dimensioni, pertanto l'*aspect ratio* dell'allumina tri-idrata è basso. Al contrario in Figura 6.41 e 6.42 si osserva che le particelle di nitruro di boro e di grafite sono spiccatamente lamellari e presentano un'elevata superficie specifica. In Figura 6.44 si nota, infine, che vi sono ammassi di nanotubi, disordinati e aggrovigliati tra loro; pertanto ciò giustifica i valori che si sono ricavati riguardo alle proprietà termiche, elettriche e meccaniche.

Capitolo 7

Parametri e risultati sperimentali: andamenti proprietà

In questo capitolo si mantiene la stessa struttura adottata per il capitolo 6, con la differenza che le analisi vengono ristrette ad un numero limitato di cariche, con le quali vengono realizzati *compound* con tre differenti percentuali di carica, ossia 15 %, 30 % e 45 %, in modo da valutare l'effetto della percentuale di carica sulle proprietà dei compositi. È stata effettuata un'ulteriore tipologia di caratterizzazione termica, ossia l'analisi DMA. Per quanto concerne l'isolamento si sono scelte le microsfere cave iM16K, in quanto le uniche che hanno permesso di ottenere un *compound* caratterizzato da una conducibilità termica inferiore rispetto a quella del PP vergine. Sono state escluse le microsfere K1 e MIR 100 in quanto troppo fragili e non adatte ad essere estruse, mentre si sono cercati nuovi parametri di processo dell'estrusore al fine di realizzare dei *compound* contenenti una buona parte di microsfere K37 integre. Si sono realizzati *compound* contenenti le microsfere K37 anche utilizzando il plastografo al posto dell'estrusore.

Per quanto riguarda la conduzione, invece, si è scelta una carica per tipologia. Tra i due additivi antifiamma si è scelta l'allumina tri-idrata, in quanto ha permesso di ottenere una conducibilità termica complessiva del *compound* leggermente superiore a quella dell'idrossido di magnesio grazie alla maggior dimensione delle particelle. Tra le forme allotropiche del carbonio si è scelta la grafite, dal momento che ha permesso di ottenere i migliori risultati in termini di conducibilità termica, ma anche di rigidità meccanica. Nonostante il Carbon black abbia riportato delle caratteristiche interessanti in termini di conducibilità termica, un buon compromesso in termini di modulo elastico a flessione e

resistenza all'impatto e la migliore conducibilità elettrica, il tutto sommato ad un costo molto basso, esso è stato escluso da ulteriori analisi anche per le difficoltà tecnologiche che si sono incontrate in fase di estrusione. Essendo un colorante, il Carbon black ha reso molto difficile la pulizia dell'estrusore e di conseguenza ha notevolmente rallentato la produttività delle formulazioni successive. I nanotubi, invece, a causa delle difficoltà di dispersione nella matrice non hanno portato all'ottenimento dei risultati sperati né per quanto riguarda le proprietà termiche, né per le meccaniche e neanche per le elettriche; inoltre sono molto costosi e la loro immissione in percentuali superiori nel composito tecnologicamente è ancora più complessa. Infine è stato selezionato il nitrato di boro per gli stessi motivi della grafite, anche se sia la conducibilità termica che la rigidità meccanica sono inferiori a parità di frazione ponderale di carica presente. Tuttavia, a differenza della grafite, il nitrato di boro permette di ottenere materiali termicamente conduttori ed elettricamente isolanti.

7.1 Formulazioni

Per quanto concerne i *compound* caricati con microsfeere iM16K, sono state apportate le conversioni esposte in Tabella 7.1.

Tabella 7.1. Conversioni da frazioni volumetriche a frazioni ponderali microsfeere iM16K.

<i>Compound</i>	ρ_{PP} [g/cm ³]	$\rho_{microsfera}$ [g/cm ³]	$V_{microsfera}$	$W_{microsfera}$
PP+15%vol iM16K	0.905	0.46	0.15	0.0823
PP+30%vol iM16K	0.905	0.46	0.30	0.1789
PP+45%vol iM16K	0.905	0.46	0.45	0.2937

Pertanto in Tabella 7.2 sono riportate le frazioni ponderali dei compositi caricati con le microsfeere iM16K.

Tabella 7.2 Formulazioni relative a compositi caricati con microfere iM16K.

Compound	ϕ_{iM16K}	W_{PP}	W_{iM16K}	W_{olio}	$W_{IRGANOX® 1010}$
PP+15%vol iM16K	0.15	0.8947	0.0823	0.02	0.003
PP+30%vol iM16K	0.30	0.7981	0.1789	0.02	0.003
PP+45%vol iM16K	0.45	0.6833	0.2937	0.02	0.003

In Tabella 7.3 sono, invece riportate le formulazioni relative ai compositi atti a migliorare la conducibilità termica della matrice polipropilenica.

Tabella 7.3. Formulazioni relative a compositi termicamente conduttori.

Compound	W_{PP}	W_{carica}	W_{olio}	$W_{IRGANOX® 1010}$
PP+15%w Al_2O_3	0.827	0.15	0.02	0.003
PP+30%w Al_2O_3	0.677	0.30	0.02	0.003
PP+45%w Al_2O_3	0.527	0.45	0.02	0.003
PP+15%w BN	0.827	0.15	0.02	0.003
PP+30%w BN	0.677	0.30	0.02	0.003
PP+45%w BN	0.527	0.45	0.02	0.003
PP+15%w grafite	0.827	0.15	0.02	0.003
PP+30%w grafite	0.677	0.30	0.02	0.003
PP+45%w grafite	0.527	0.45	0.02	0.003

7.2 Preparazione dei campioni e condizioni operative delle macchine

La preparazione dei campioni avviene in modo analogo a quanto esplicitato al paragrafo 6.2. Tutte le formulazioni oggetto di questo capitolo sono state realizzate miscelando la carica in *dry blend* in presenza di olio paraffinico.

7.2.1 Parametri di processo estrusore utilizzato sperimentalmente

In Tabella 7.4 sono riportate le condizioni operative relative ad ogni formulazione.

Tabella 7.4. Condizioni operative estrusore relative alle singole formulazioni.

<i>Compound</i>	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]	T ₄ [°C]	T ₅ [°C]	T _{testa} [°C]	P _{testa} [bar]	Giri vite [rpm]	I [%]
PP+15%vol iM16K	160	170	180	190	200	199	42	50	50
PP+30%vol iM16K	160	170	180	190	200	201	42	50	51
PP+45%vol iM16K	160	170	180	190	200	201	40	50	54
PP+15%w Al ₂ O ₃	160	170	180	190	200	202	55	100	56
PP+30%w Al ₂ O ₃	160	170	180	190	200	204	71	100	64
PP+45%w Al ₂ O ₃	160	170	180	190	210	213	80	100	64
PP+15%w BN	160	170	180	190	200	201	43	100	57
PP+30%w BN	160	170	180	190	200	203	59	100	54
PP+45%w BN	160	170	180	190	210	208	72	100	59
PP+15%w grafite	160	170	180	190	210	211	61	100	56
PP+30%w grafite	160	170	180	190	210	211	80	65	50
PP+45%w grafite	160	170	180	190	210	212	93	40	54

Come si può vedere in Tabella 7.4, non si sono riscontrate particolari problematiche relative all'estrusione dei compositi caricate con microsfere cave.

Nel caso dei PP *compound* realizzati immettendo il 45% di allumina tri-idrata o di BN si sono raggiunti valori di pressione in testa rispettivamente di 80 bar e 72 bar a 100 rpm. Questi valori sarebbero però risultati ancora superiori se non si fosse modificato il set-up delle temperature. Si è scelto, infatti, di impostare $T_5 = 210\text{ }^\circ\text{C}$, ossia $10\text{ }^\circ\text{C}$ in più rispetto al set-up standard. Nei compositi ottenuti con l'immissione di grafite, questo accorgimento non è risultato sufficiente per poter lavorare a basse pressioni ed è stato quindi necessario abbassare i giri vite. Nonostante l'incremento delle temperature e l'abbassamento dei giri vite da 100 rpm a 40 rpm, la pressione in testa registrata per il PP caricato con il 45% di grafite è molto elevata, pari a 93 bar.

Inoltre è stata nuovamente processata la formulazione contenente le microsfere cave di vetro K37. Esse, infatti, nonostante non abbiano portato al conseguimento dei risultati sperati, da scheda tecnica sono caratterizzate da una sufficiente resistenza a compressione per essere estruse senza essere rotte. A differenza delle K1 e delle MIR 100, infatti, una parte di queste microsfere è rimasta integra a seguito del *processing* come illustrato in Figura 6.23. Pertanto si sono cercate delle nuove condizioni operative dell'estrusore per tentare di ottenere dei risultati positivi in termini di riduzione della conducibilità termica del *compound*.

Nell'estrusore si sono, pertanto, impostate temperature leggermente più alte e giri vite leggermente più bassi in modo da sottoporre il *compound* caricato con le microsfere ad uno sforzo meccanico minore. In particolare si è eseguita un'estrusione ad una temperatura superiore di $20\text{ }^\circ\text{C}$ nelle zone 3,4 e 5 e si sono impostati i giri vite al valore di 35 rpm. Tuttavia la conducibilità termica del *compound* è risultata comparabile a quella del PP vergine, in quanto una parte considerevole di microsfere si è comunque rotta, in particolare le microsfere più grandi, le quali se integre garantirebbero i maggiori benefici. Se si confronta Figura 7.1 con Figura 6.23, si può notare che comunque a livello microscopico vi è stato un miglioramento, dal momento che la frazione di sfere integre con queste condizioni di estrusione è sensibilmente superiore.

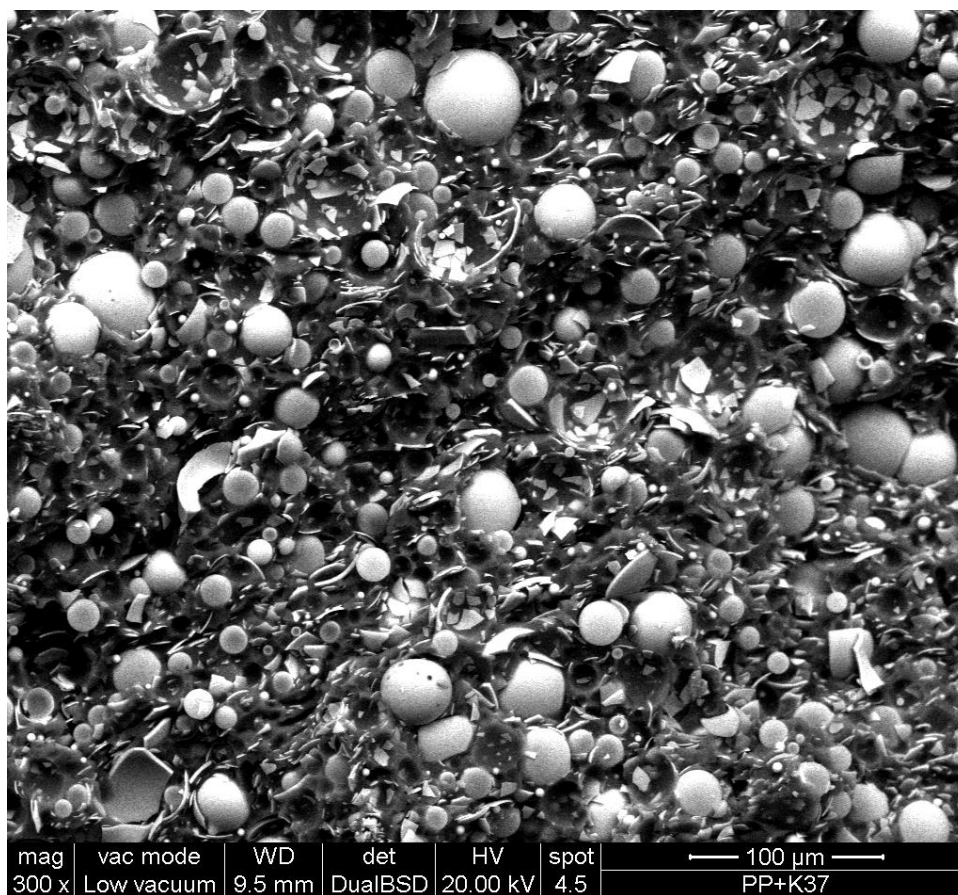


Figura 7.1. Foto al SEM compound caricato con microsferre cave K37, nuove condizioni di estrusione.

7.2.2 Parametri di processo plastografo Brabender utilizzato

sperimentalmente

Il plastografo Brabender presente nei laboratori dell'università di Padova dispone di un motore da 3kW, un misuratore di coppia, fino a 150 Nm, e di un modulatore di velocità per variare i giri del rotore fra 1 e 150 rpm. Il peso totale del macchinario senza considerare il supporto, è di circa 150 kg. Tramite l'interfaccia collegata al computer si possono ottenere grafici che hanno in ascissa il tempo e in ordinata la coppia e la temperatura.

In Figura 7.2 è riportato l'andamento sperimentale relativo al *compound* di PP caricato con il 30 % in volume di microsfere K37. Si è impostata una temperatura $T=190^{\circ}\text{C}$ in tutte e tre le zone e la velocità di rotazione delle viti pari a 50 rpm.

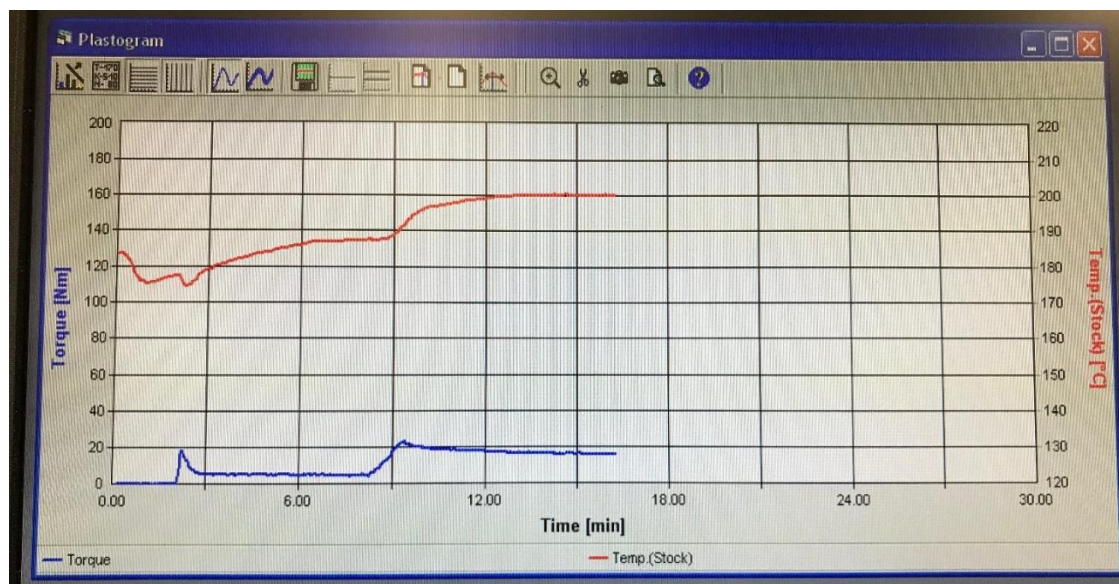


Figura 7.2. Andamenti di coppia e temperatura in funzione del tempo per il composito di PP+30 % vol K37.

Per quanto riguarda l'andamento del momento torcente, in Figura 7.2 si notano molto bene i due picchi relativi rispettivamente all'immissione del polimero e delle microsfere nell'apposita camera e la successiva stabilizzazione. Per quanto riguarda il profilo di temperatura, essa inizialmente diminuisce a causa del contatto con il materiale freddo allo solido e poi aumenta progressivamente fino a stabilizzarsi quando si stabilizza anche il momento torcente. Si nota che vi è una certa inerzia termica, in quanto nonostante si siano impostati i valori di input pari a 190°C , si registra una stabilizzazione intorno ai 200°C .

Si è tentato di processare il *compound* tramite il plastografo Brabender in quanto esso impartisce sforzi di taglio alle microsfere inferiori rispetto all'estrusore ed inoltre le microsfere vengono introdotte nel polimero già fuso. Tuttavia neanche in questo caso si è però riusciti ad ottenere una diminuzione di λ significativa del *compound*. Nonostante le viti del plastografo siano meno aggressive rispetto a quelle dell'estrusore, esse sono caratterizzate però da una geometria tradizionale, non ideale a trattare materiali delicati come le microsfere,

le quali necessitano di essere processate in estrusori complessi, dotati di coclee laterali che permettano di immettere le microsfele a metà circa del cilindro dell'estrusore, con profili vite progettati appositamente per queste microcariche.

7.2.3 Parametri di processo pressa ad iniezione utilizzata

sperimentalmente

I parametri di processo utilizzati sono gli stessi riportati in Tabella 6.6. Si sono utilizzate condizioni blande per le formulazioni nelle quali vi è la presenza di microsfele cave, standard in presenza di allumina tri-idrata e nitrato di boro, drastiche in presenza di grafite.

7.2.4 Parametri di processo pressa a compressione utilizzata

sperimentalmente

In sede di analisi avanzata, questo macchinario è stato utilizzato per realizzare delle placchette di *compound* caricato con le microsfele K37, precedentemente processato tramite plastografo e pertanto non stampabile ad iniezione.

A differenza di quanto fatto in fase di *screening*, invece, la pressa a compressione non è stata utilizzata per produrre placchette sottili idonee per la misura di resistività elettrica tramite elettrometro. Non essendo, infatti, rilevanti le differenze di isolamento ottenute in fase di *screening* tra i *compound* caricati con microsfele, allumina tri-idrata e nitrato di boro e il valore del PP vergine, si è scelto di indagare le proprietà elettriche solo nel caso di materiali elettricamente conduttivi, ossia la grafite, per i quali le misurazioni vengono effettuate tramite multimetro a partire da provini e non da placchette sottili.

Le condizioni operative utilizzate sono le stesse riportate in Tabella 6.7.

Si sono scelte pressioni relativamente basse per cercare di danneggiare il meno possibile le microsfele; tuttavia non si potevano scegliere pressioni troppo basse in quanto si sarebbero

ottenute delle placchette con bolle d'aria. Esse costituiscono un problema sia da un punto di vista estetico, sia soprattutto da un punto di vista pratico. Se sono presenti delle bolle d'aria, infatti, la superficie delle placchette non è regolare e la misurazione della conducibilità termica del composito diventa difficoltosa e imprecisa. L'aria, infatti, è un eccellente isolante e pertanto impostando pressioni troppo basse si potrebbe correre il rischio di rilevare valori di conducibilità termica inferiori a quelli reali a causa della presenza di bolle d'aria. Sperimentalmente i 40 bar di pressione hanno rappresentato un buon compromesso.

Da un punto di vista puramente pratico. Si è proceduti innanzitutto immettendo i frammenti di materiale in una cornice metallica sagomata che funge da stampo dello spessore di 2 mm (spessore minimo per misurare la conducibilità termica con i sensori a disposizione) e in secondo luogo frapponendo dei fogli di teflon tra le piastre e la cornice contenente il materiale in modo da facilitarne l'estrazione.

Le condizioni operative riguardanti il dinamometro, la prova di resistenza all'impatto, le misure elettriche, le analisi termiche DSC e TGA non sono state variate rispetto a quelle riportate al capitolo 6.

7.2.5 Condizioni operative DMA

L'apparecchio utilizzato sperimentalmente è la DMA Q800 della TA Instruments. Lo si può vedere in Figura 7.3.



Figura 7.3. DMA Q800 utilizzata sperimentalmente.

Questo strumento può lavorare in un range di temperatura compreso tra i $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e i $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, ad una velocità di riscaldamento che va da $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ed una velocità di raffreddamento che va da $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La precisione nel controllo della temperatura garantito dalle termocoppie è di $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il range di frequenze di prova si estende da 0.01 Hz a 200 Hz , mentre le ampiezze vanno da $0.5\text{ }\mu\text{m}$ a $10000\text{ }\mu\text{m}$. Infine, la precisione nella rilevazione dei principali parametri è elevatissima.

Sperimentalmente le analisi sono state eseguite su campioni a forma di parallelepipedo, in aria, utilizzando un metodo in rampa di temperatura. Inizialmente si è stabilizzata la temperatura a $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$, in secondo luogo si è effettuata un'isoterma della durata di 5 minuti ed infine si è applicata una rampa di temperatura costante di $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sono state applicate delle sollecitazioni flessionali sinusoidali aventi un'ampiezza di $15\text{ }\mu\text{m}$ ed è stata utilizzata una frequenza di prova costante, pari a 1 Hz . Si è utilizzata la modalità *dual cantilever*, nella quale il campione è fissato ad entrambe le estremità con una chiave dinamometrica, utilizzando una forza di serraggio pari a 5 N , ed è soggetto a flessione in mezzzeria.

7.2.6 Condizioni operative conduttivimetro

Sono state utilizzate diverse condizioni operative, in termini di potenza termica e tempo di misurazione, a seconda della tipologia di campione e della modalità di misurazione: bulk isotropica o *slab*. È sensato utilizzare la modalità *slab*, necessaria per misurare la conducibilità termica nella sola direzione radiale, solamente nel caso dei compound volti a migliorare la conducibilità termica del PP vergine.

In Tabella 7.5 sono riportati i parametri di input forniti allo strumento.

Tabella 7.5. Parametri di input conduttivimetro.

<i>Compound</i>	Modalità bulk		Modalità <i>slab</i>	
	Potenza [mW]	Tempo [s]	Potenza [mW]	Tempo [s]
PP vergine	15	10	/	/
PP+15%vol iM16K	20	10	/	/
PP+30%vol iM16K	20	10	/	/
PP+45%vol iM16K	20	10	/	/
PP+15%w Al_2O_3	18	10	60	80
PP+30%w Al_2O_3	15	5	100	80
PP+45%w Al_2O_3	10	5	60	80
PP+15%w BN	40	1	80	80
PP+30%w BN	26	1	100	80
PP+45%w BN	40	1	60	40
PP+15%w grafite	27	1	80	80
PP+30%w grafite	23.5	1	100	40
PP+45%w grafite	20	1	60	40

Dai dati riportati in Tabella 7.5 si nota che nel caso della modalità bulk si sono impostati tempi di misurazione molto bassi nel caso di compositi molto conduttivi, più alti per

compositi isolanti. Le potenze, invece, sono state variate a seconda del *feedback* automatico che forniva lo strumento al termine della misurazione. Nella modalità *slab*, invece, si sono utilizzati sia tempi che potenze notevolmente superiori per pervenire a delle corrette misurazioni.

7.3 Risultati compositi isolanti

Al pari di quanto esplicitato al paragrafo 6.3, anche in questo caso si desidera specificare che in fase di analisi si adotta una semplificazione rispetto alle formulazioni progettate sperimentalmente, ossia si assume che vi sia una certa frazione di carica e la rimanente parte sia costituita solamente dal polimero e non dalla miscela di polimero, additivo stabilizzante e olio paraffinico ove necessario.

7.3.1 Risultati caratterizzazione termica

In Tabella 7.6 vengono riportati i valori di conducibilità termica misurati sperimentalmente, i quali sono confrontati con i valori previsti dai modelli teorici già presentati in fase di *screening* al paragrafo 6.3.1. Si noti che in tabella sono riportati i valori di conducibilità del composito in un ampio range di frazioni volumetriche in modo da evidenziare in maniera quanto più possibile precisa l'andamento della conducibilità nei compositi in funzione del tipo di modello e di ϕ_f . In Figura 7.4 è illustrato ciò.

Tabella 7.6. Valori conducibilità termica PP compound caricato con microsfere cave di vetro iM16K.

ϕ_f	$\lambda_{composito}$							Misurato
	MOD 1	MOD 2	MOD 3	MOD 4	MOD 6	MOD 7	MOD 8	
0.05	0.2383	0.2409	0.2403	0.2402	0.2386	0.2408	0.2297	
0.1	0.2315	0.2363	0.2351	0.2351	0.2312	0.236	0.2169	
0.15	0.2251	0.2316	0.2299	0.23	0.2244	0.2312	0.2052	0.2342 ± 0.0017
0.2	0.219	0.227	0.2247	0.2249	0.2178	0.2264	0.1942	
0.25	0.2133	0.2224	0.2197	0.22	0.2114	0.2217	0.18388	
0.3	0.2078	0.2178	0.2148	0.2151	0.2052	0.2171	0.1738	0.2231 ± 0.0010
0.35	0.2026	0.2131	0.2099	0.2102	0.1992	0.2125	0.1642	

0.4	0.1977	0.2085	0.2051	0.2055	0.1934	0.2079	0.1549	
0.45	0.193	0.2039	0.2003	0.2008	0.1877	0.2035	0.1458	0.2150 ± 0.0010
0.5	0.1885	0.1993	0.1957	0.1962	0.1822	0.1991	0.1369	
0.55	0.1842	0.1946	0.1911	0.1916	0.1769	0.1948	0.1283	
0.6	0.1802	0.19	0.1865	0.1871	0.1717	0.1905	0.1198	

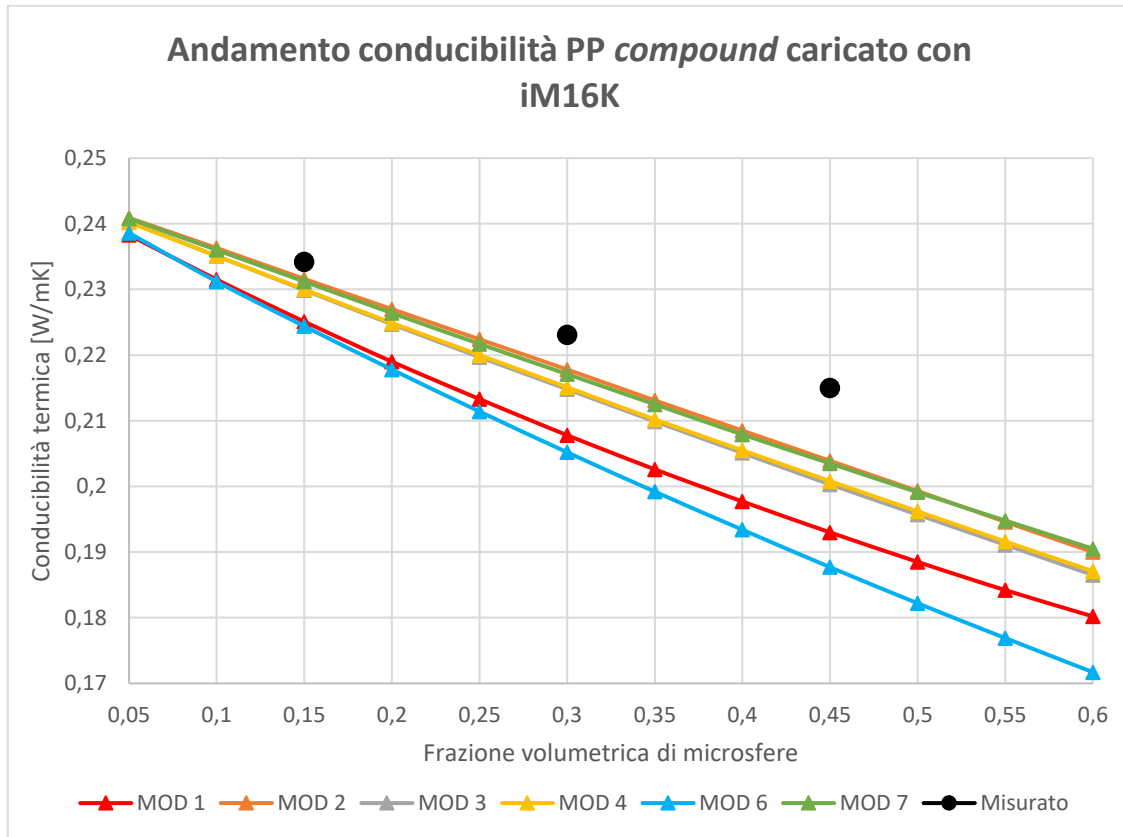


Figura 7.4. Andamento conducibilità termica PP compound caricato con microsferi cave di vetro iM16K.

Dai valori riportati in Tabella 7.6 e raffigurati nel relativo grafico si evince sostanzialmente quanto già affermato in fase di *screening* a partire da un valore puntuale corrispondente a $\phi_f = 0.3$, ossia che sperimentalmente si ricava una diminuzione di λ_c inferiore rispetto a quella prevista da qualsiasi modello. Inoltre, mentre i modelli prevedono una diminuzione lineare di λ_c in tutto il range di ϕ_f esplorato, con pendenza variabile a seconda del modello, la diminuzione registrata sperimentalmente non sembra essere sempre lineare. Si è ricavato,

infatti, che λ_c diminuisce del 4.60 % passando dal PP vergine al composito con il 15 % volumetrico di microsfere, del 4.74 % per ϕ_f che va da 0.15 a 0.30 e solamente del 3.63 % per ϕ_f che va da 0.30 a 0.45. Ne consegue che risulta molto difficile ridurre λ_c oltre un certo limite con questa tipologia di microsfere. Questo trend è probabilmente dato dal fatto che oltre una certa frazione volumetrica di microsfere presenti nella matrice, queste sono talmente vicine tra loro che la probabilità di collisione aumenta causando un maggior numero di rotture e pertanto riducendo proporzionalmente l'effetto sulle proprietà della matrice.

Per quanto riguarda l'analisi DSC, si riportano in Tabella 7.7 i valori rilevati sperimentalmente e in Figura 7.5 si vedono i grafici sovrapposti relativi al PP vergine e ai *compound* caricati con microsfere cave iM16K.

Tabella 7.7. *Analisi DSC campione PP vergine e compositi caricati con microsfere cave iM16K.*

<i>Compound</i>	$T_{fusione}$ [°C]	$T_{ricristalliz}$ [°C]	$H_{fusione,spec}$ [J/g]	$H_{ricristalliz,spec}$ [J/g]	% Cristallinità
PP vergine	164.51	110.44	93.20	101.7	44.81%
PP+15%vol iM16K	164.95	118.71	82.37	94.00	44.26 %
PP+30%vol iM16K	164.71	118.18	73.53	80.35	44.29 %
PP+45%vol iM16K	165.60	116.31	63.83	74.02	44.91 %

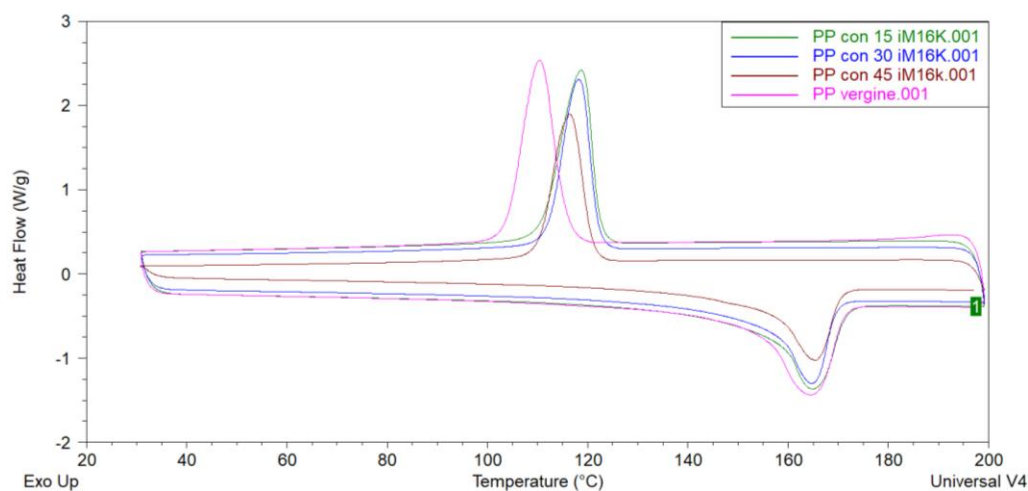


Figura 7.5. *Analisi DSC campione PP vergine e compositi caricati con microsfere cave iM16K.*

Si nota che all'aumentare della frazione volumetrica di microsfele, la temperatura di fusione e di ricristallizzazione aumentano rispetto a quella del PP vergine. Nel primo caso l'aumento è molto modesto, mentre nel secondo è più sensibile. Si osserva in ogni caso che le differenze sono evidenti tra le curve del PP vergine e del composito con $\phi_f = 0.15$, mentre all'aumentare della frazione volumetrica di microsfele non si evidenzia un trend chiaro. Questo fatto si può spiegare considerando che la carica dispersa promuove la formazione della fase cristallina a temperature maggiori rispetto alla temperatura di ricristallizzazione del PP vergine; essa funge pertanto da agente nucleante non aumentando la percentuale di cristallinità, ma facendo avvenire la ricristallizzazione a temperature superiori. Gli agenti nucleanti solitamente vengono immessi in piccola percentuale per assolvere alla loro funzione, pertanto un ulteriore incremento della frazione di carica non ha più effetto.

Le entalpie specifiche di ricristallizzazione e soprattutto di fusione diminuiscono progressivamente con la percentuale di carica immessa e ne consegue che la percentuale di cristallinità rimane sostanzialmente invariata.

Per quanto riguarda l'analisi TGA, a titolo di esempio si riporta il termogramma relativo al *compound* PP+45%vol iM16K in Figura 7.6.

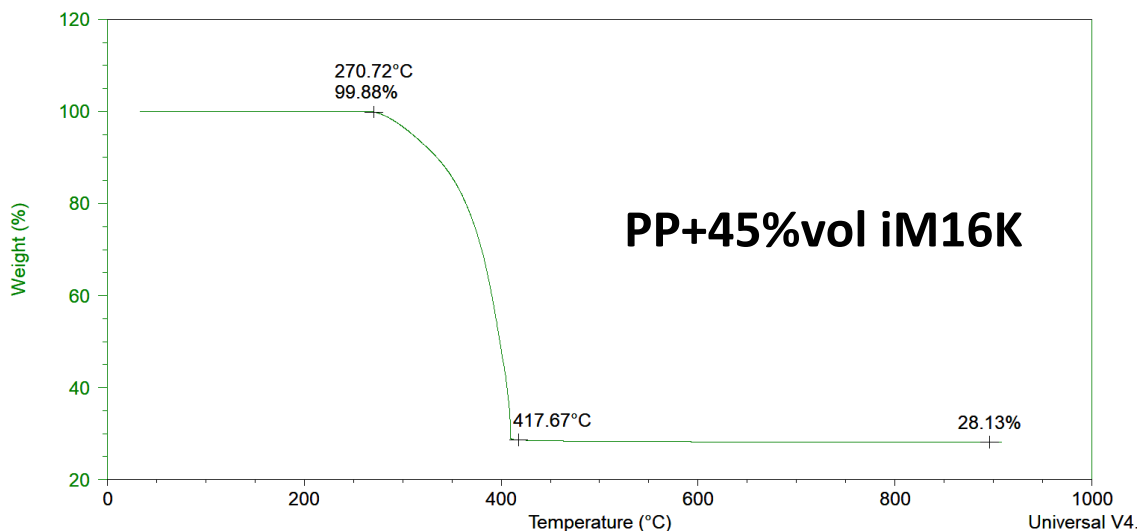


Figura 7.6. Termogramma compound PP+45%vol iM16K

In Figura 7.6 si osserva che il residuo inorganico al termine dell'analisi è pari al 28.13 %, valore questo che si avvicina a quello teorico, ossia il 29.37 %. Confrontando Figura 7.6 con Figura 6.17 si nota che nel *compound* PP+45%vol iM16K la perdita in peso inizia ad una temperatura di quasi 25 °C superiore.

Sono state effettuate analisi anche sulle rimanenti formulazioni, le quali hanno riportato dei risultati in linea con le aspettative.

Dal momento che il polipropilene è un polimero ad elevata cristallinità, dall'analisi DSC non è possibile determinare la temperatura di transizione vetrosa che lo caratterizza. In questo capitolo si è pertanto eseguita anche una caratterizzazione dinamico meccanica (DMA) al fine di determinare principalmente la T_g del PP vergine e di valutare se essa varia in funzione della tipologia e della quantità di carica immessa.

In Figura 7.7 sono evidenziati gli andamenti di E' , E'' e $\tan \delta$ in funzione della temperatura per il campione di PP vergine.

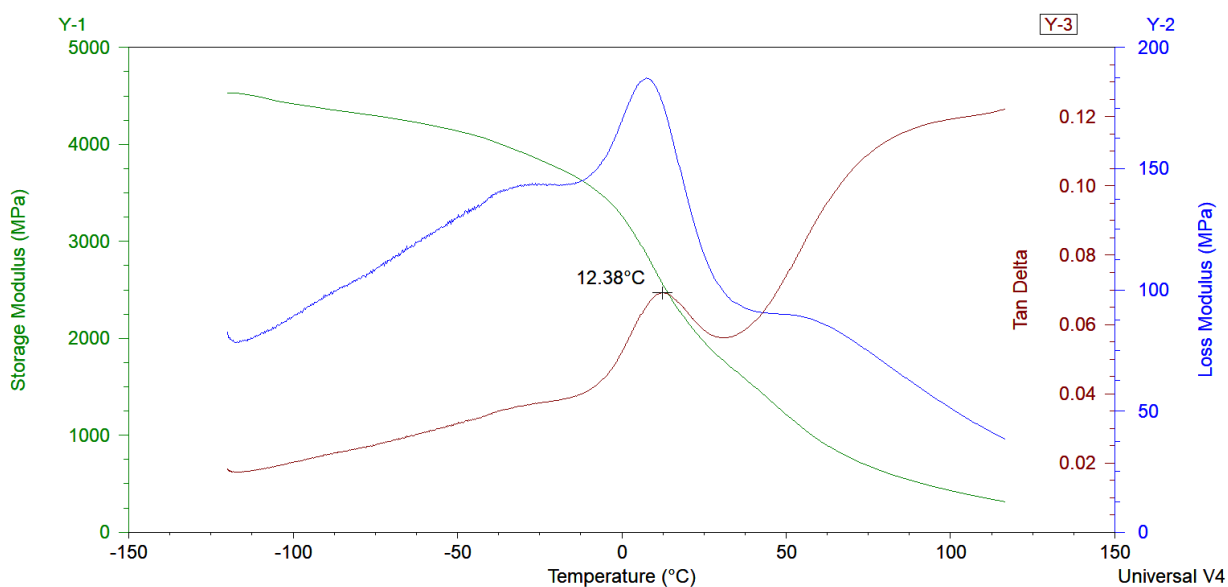


Figura 7.7. Analisi DMA campione PP vergine.

In Figura 7.7 si notano gli andamenti caratteristici dei tre parametri. Lo *storage modulus*, il quale misura l'energia immagazzinata e viene correlato al comportamento elastico e quindi

alla rigidità, è infatti elevato a basse temperature, alle quali le catene polimeriche sono immobilizzate, mentre diminuisce all'aumentare della temperatura con una pendenza brusca nei pressi della T_g del materiale. Essa è visibile nel grafico, determinata come temperatura in corrispondenza della quale si registra un picco nell'andamento di $\tan \delta$, ed è pari a 12.38 °C. Nella curva relativa al modulo dissipativo si può notare che in corrispondenza di una temperatura $T < T_g$, di circa -35 °C, si registra un picco nella curva, il quale è relativo probabilmente a vibrazioni di gruppi funzionali. In questo caso si tratta di gruppi metilici pendenti, le cui vibrazioni migliorano la resistenza all'impatto in quanto la catena irrigidisce e smorza. L'andamento della curva del *loss modulus* è simile a quello di $\tan \delta$ a basse temperature, fino alla T_g , e si nota la presenza di un picco, il quale è relativo al fatto che l'energia che viene data al sistema viene dissipata attraverso i moti molecolari.

In Figura 7.8 sono rappresentati gli andamenti di *storage modulus*, *loss modulus* e $\tan \delta$ per il PP vergine e per il *compound* PP+45%vol iM16K. Non sono riportati i *compound* PP+15%vol iM16K e PP+30%vol iM16K per permettere una più agevole lettura del grafico. Questi *compound* rappresentano situazioni intermedie, con andamenti collocati in una regione compresa tra le curve relative al PP vergine e a quelle relative al *compound* PP+45%vol iM16K.

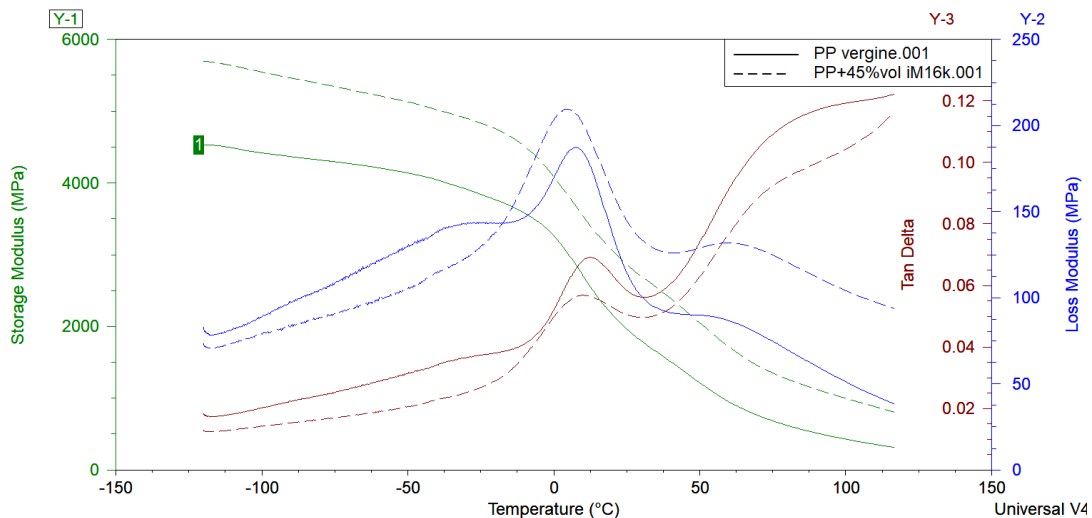


Figura 7.8. Analisi DMA campione PP vergine e compound PP+45%vol iM16K.

In Figura 7.8, osservando gli andamenti dello *storage modulus*, si nota che esso aumenta all'aumentare della frazione volumetrica di microsferi presenti nel *compound*, pertanto si evince che la presenza di microsferi garantisce un miglioramento in termini di rigidità rispetto al comportamento del PP vergine. Osservando l'andamento del *loss modulus*, si nota, invece, che la curva relativa al *compound* caricato non presenta il picco presente nella curva relativa al PP vergine, quindi ne consegue che la presenza delle microsferi limita la vibrazione dei gruppi metilici pendenti e quindi riduce la resistenza all'impatto dei *compound* rispetto al valore della matrice. Per quanto riguarda il picco relativo a $\tan \delta$, si nota che la presenza delle microsferi comporta una lieve diminuzione della T_g , da circa 12 °C a 9 °C.

7.3.2 Risultati caratterizzazione meccanica

In Tabella 7.8 sono riportate le proprietà meccaniche relative ai *compound* caricati con le microsferi cave iM16K.

Tabella 7.8. Proprietà meccaniche PP vergine e compositi caricati con microsferi cave iM16K.

<i>Compound</i>	F_m [N]	R_m [MPa]	Def % a R_m	E_{flex} [MPa]	a_{iU} [kJ/m ²]
PP vergine	75.95 ± 0.9	52.46 ± 0.6	5.95 ± 0.20	1825 ± 50	97.05 ± 4.2
PP+15%vol iM16K	64.13 ± 0.3	44.36 ± 0.2	5.91 ± 0.10	1780 ± 59	34.10 ± 1.9
PP+30%vol iM16K	54.15 ± 0.1	37.36 ± 0.1	5.13 ± 0.12	2065 ± 17	20.67 ± 1.2
PP+45%vol iM16K	48.88 ± 0.4	30.25 ± 0.3	4.33 ± 0.28	2270 ± 33	11.62 ± 0.9

Come nelle precedenti analisi si nota che le deviazioni standard sono molto piccole rispetto al valore medio, soprattutto per quanto concerne forza e carico massimi e modulo elastico. In Figura 7.9 sono riassunte le proprietà meccaniche in un unico grafico a radar.

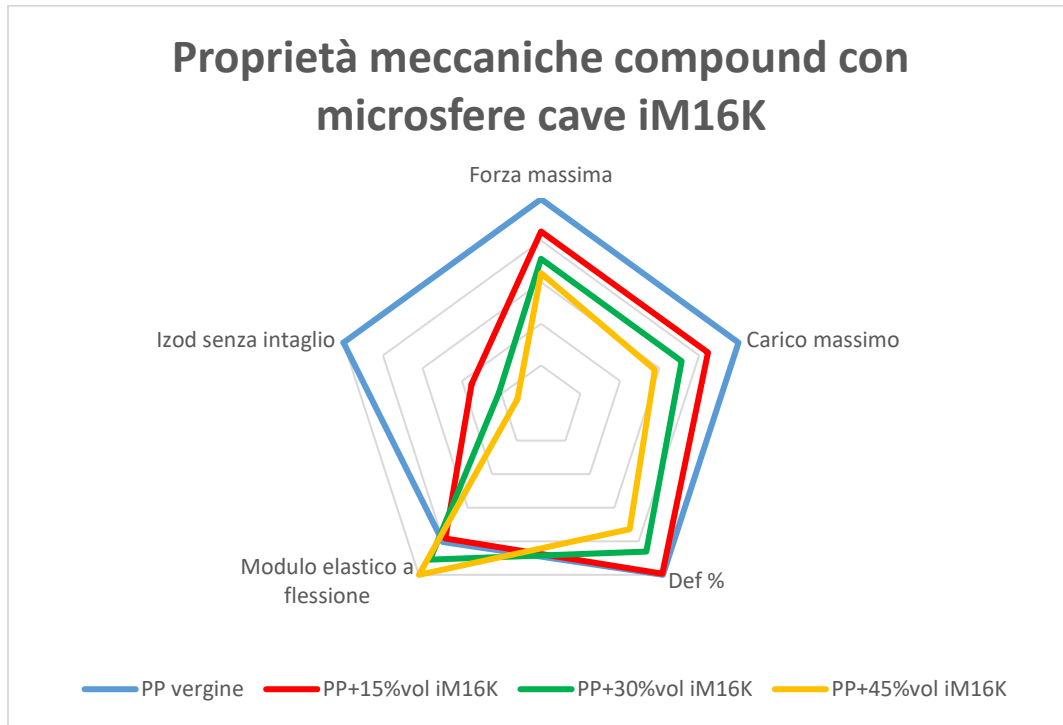


Figura 7.9. Proprietà meccaniche PP vergine e compound caricati con microsfere cave iM16K.

Nel grafico si nota che all'aumentare della frazione di microsfere cave iM16K, il carico massimo diminuisce progressivamente in modo leggermente maggiore rispetto alla linearità. La deformazione percentuale in corrispondenza dello snervamento rimane, invece, sostanzialmente inalterata rispetto a quella del PP vergine per $\phi_f = 0.15$, mentre poi cala linearmente. La resistenza all'impatto Izod crolla drasticamente già per $\phi_f = 0.15$ e poi diminuisce con una pendenza sempre minore all'aumentare di ϕ_f . Il modulo elastico a flessione, infine, ha un andamento simile ed opposto a quello della deformazione massima, in quanto non aumenta passando dal PP vergine al *compound* con $\phi_f = 0.15$, mentre all'ulteriore aumentare di ϕ_f aumenta quasi linearmente. In generale le analisi meccaniche effettuate sui *compound* caricati con microsfere, in termini di rigidità e di resistenza all'impatto, sono in accordo con le curve relative all'analisi DMA. La brusca diminuzione della resistenza all'impatto già per bassi valori di ϕ_f è relazionata alla scomparsa del picco

presente nella curva del *loss modulus* del PP vergine, mentre per quanto concerne la rigidità si ha che gli andamenti dello *storage modulus* e del modulo elastico a flessione sono sostanzialmente in accordo, anche se ci si aspetterebbe un valore di E_{flex} per il *compound* PP+15%vol iM16K superiore di un centinaio di megapascal.

7.4 Risultati compositi conduttori

A differenza di quanto fatto nel paragrafo 7.3, in questo paragrafo è stata effettuata una caratterizzazione per monitorare l'andamento della resistività elettrica della grafite in funzione della percentuale di carica immessa all'interno della matrice. Inoltre si sono realizzate delle misure di conducibilità termica non solo bulk, ma anche radiale.

7.4.1 Risultati caratterizzazione termica

In Tabella 7.9 vengono riportati i valori di conducibilità termica bulk misurati sperimentalmente, i quali sono confrontati con i valori previsti dai modelli teorici esposti in precedenza.

In Figura 7.10 è rappresentato l'andamento della conducibilità bulk dei *compound* al variare della tipologia e del quantitativo di carica.

Tabella 7.9. Valori conducibilità termica PP compound caricato con allumina tri-idrata, BN e grafite.

<i>Compound</i>	Mod 1	Mod 2	Mod 3	Mod 4	Mod 5	Mod 6	Mod 7	Mod 8	$\lambda_{bulk,real}$
PP+15%w Al_2O_3	0.2613	0.7481	0.2955	0.2902	0.2878	0.3136	0.4070	0.2870	0.2849 ± 0.0012
PP+30%w Al_2O_3	0.2838	1.3659	0.3900	0.3531	0.3845	0.4235	0.5624	0.3724	0.3673 ± 0.0035
PP+45%w Al_2O_3	0.3183	2.1448	0.6113	0.4485	0.5068	0.6310	0.8114	0.5555	0.5382 ± 0.0076
PP+15%w BN	0.2632	2.2599	0.3059	0.2976	0.3144	0.3266	0.4688	0.2947	0.3601 ± 0.0065

PP+30%w BN	0.2884	4.7057	0.4333	0.3717	0.4122	0.4626	0.6745	0.4016	0.5708 ± 0.0038
PP+45%w BN	0.3272	7.7377	0.8445	0.4854	0.5620	0.7378	1.0397	0.6501	0.8305 ± 0.0161
PP+15%w grafite	0.2633	40.849	0.3079	0.2989	0.3167	0.3291	0.4951	0.2958	0.6022 ± 0.0124
PP+30%w grafite	0.2888	90.149	0.4455	0.3752	0.4183	0.4709	0.7177	0.4070	1.0975 ± 0.0210
PP+45%w grafite	0.3281	151.26	0.9923	0.4930	0.5753	0.7636	1.1287	0.6721	1.8120 ± 0.0489

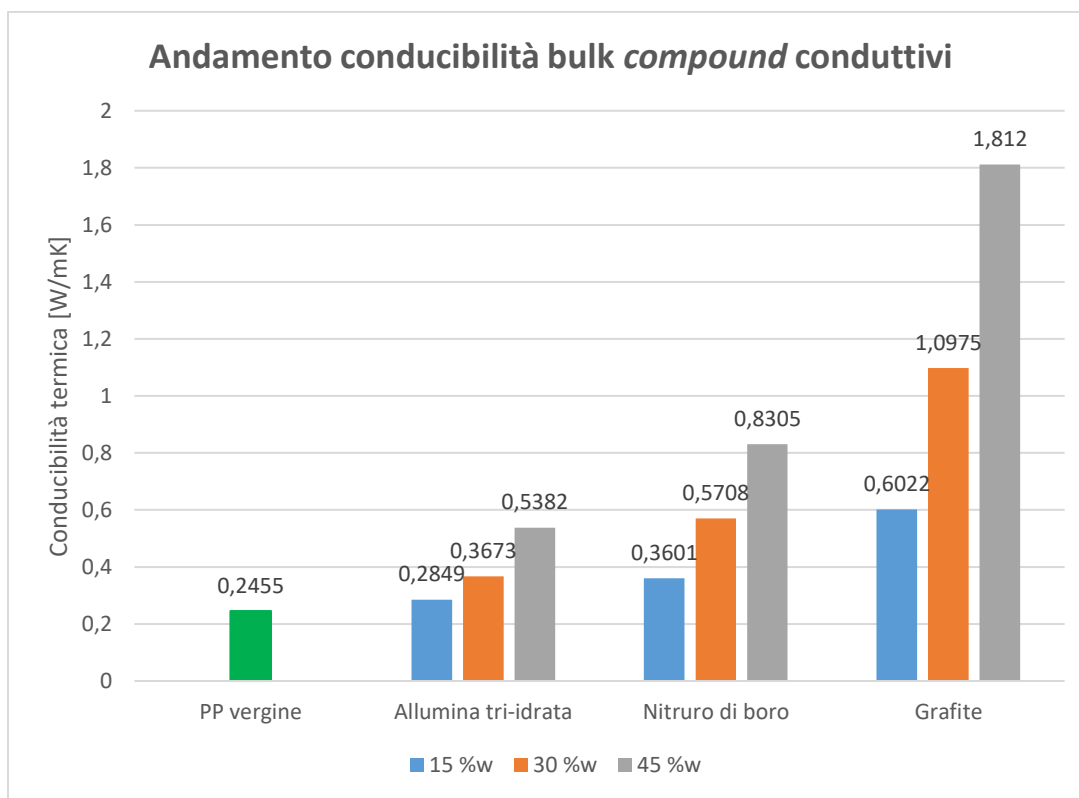


Figura 7.10. Andamento conducibilità termica bulk *compound* conduttivi.

In Tabella 7.9 si nota innanzitutto che le misurazioni di λ_c effettuate sono molto precise in quanto la deviazione standard è mediamente di due ordini inferiore rispetto al valore medio.

In Figura 7.10 si nota che per tutti i tre livelli indagati la carica nettamente più performante al fine di innalzare la conducibilità della matrice polipropilenica quanto più possibile è sicuramente la grafite, seguita dal nitruro di boro e infine dall'allumina tri-idrata. Si può notare, infatti, che si ottiene un valore di λ_c superiore introducendo il 15 % in massa di grafite, rispetto all'introduzione del 45 % in massa di allumina e al 30 % in massa di nitruro di boro.

Osservando i valori si nota che i modelli sembrano rappresentare piuttosto bene i dati sperimentali per i compositi caricati con allumina tri-idrata, discretamente per i compositi caricati con nitruro di boro, mentre tutti i modelli, ad eccezione del modello 2, sottostimano la conducibilità del composito caricato con grafite.

Per analizzare in maniera più dettagliata la relazione che intercorre tra dati sperimentali e modelli teorici, sono state costruite delle curve in un range di ϕ_f molto elevato e sono stati tracciati graficamente gli andamenti. Per quanto riguarda il PP caricato con allumina tri-idrata i dati raccolti sono riportati in Tabella 7.10 e rappresentati in Figura 7.11.

Tabella 7.10. Valori conducibilità termica PP compound caricato con allumina tri-idrata.

	$\lambda_{c,composito,allumina\ tri-idrata} [W/mK]$								
ϕ_f	MOD 1	MOD 2	MOD 3	MOD 4	MOD 5	MOD 6	MOD 7	MOD 8	$\lambda_{bulk,real}$
0.05	0.2580	0.6482	0.2842	0.2809	0.2913	0.2988	0.3821	0.2767	
0.0624	0.2613	0.7481	0.2955	0.2902	0.3033	0.3136	0.4070	0.2869	0.2849
0.1	0.2719	1.0509	0.336	0.3198	0.3416	0.3631	0.4813	0.3237	
0.1391	0.2838	1.3659	0.39	0.3531	0.3845	0.4235	0.5624	0.3723	0.3672
0.15	0.2873	1.4537	0.4075	0.3628	0.3971	0.4423	0.5865	0.3881	
0.2	0.3046	1.8564	0.5099	0.4107	0.4585	0.5420	0.7082	0.4749	
0.2358	0.3183	2.1448	0.6113	0.4485	0.5068	0.6310	0.81140	0.5555	0.5382
0.25	0.3231	2.2591	0.6599	0.4643	0.5271	0.6716	0.8573	0.5928	
0.3	0.3463	2.6619	0.8791	0.5247	0.6039	0.8468	1.0489	0.7569	
0.35	0.3718	3.0646	1.1843	0.5932	0.6908	1.0968	1.3094	0.9937	
0.4	0.4013	3.4673	1.5751	0.6716	0.7896	1.4826	1.6889	1.3577	
0.5	0.4769	4.2728	2.5379	0.8681	1.0350	3.6301	3.4571	3.2232	

In Figura 7.11 si nota che il modello *upper bound* non rappresenta i dati sperimentali, in quanto le particelle di allumina sono disperse casualmente nella matrice e non tutte orientate nella direzione del flusso di calore; pertanto in Figura 7.12 è stato escluso questo modello e si è ristretto il range di frazioni volumetriche esplorate da $\phi_f = 0.5$ a $\phi_f = 0.3$ in modo da focalizzare al meglio l'andamento dei modelli in prossimità delle frazioni volumetriche caratterizzate sperimentalmente.

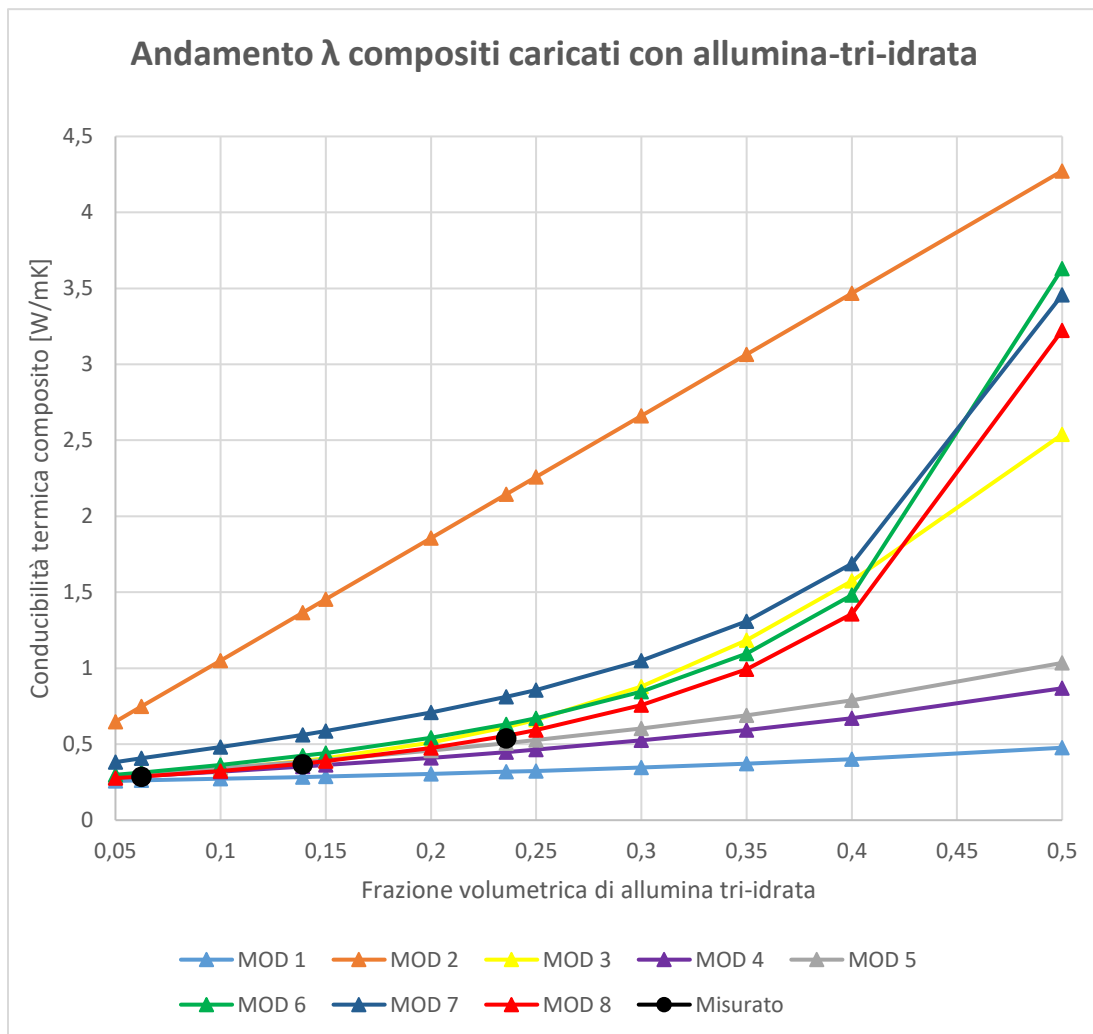


Figura 7.11. Andamento conducibilità termica bulk compound caricati con allumina tri-idrata.

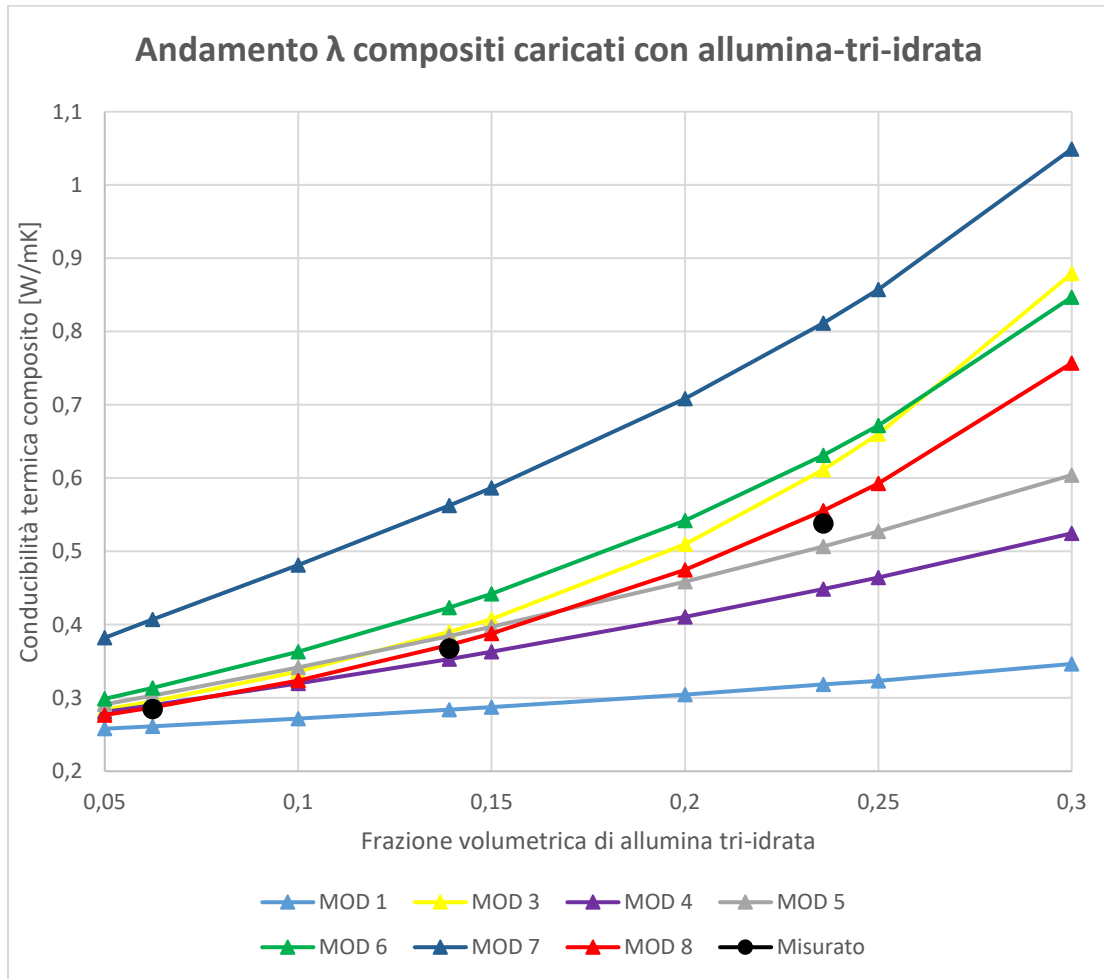


Figura 7.12. Zoom andamento conducibilità termica bulk compound caricati con allumina tri-idrata.

In Figura si nota che il modello *lower bound* sottostima i valori ottenuti sperimentalmente, in quanto presuppone che tutte le particelle siano orientate ortogonalmente rispetto al flusso di calore. Tra i modelli del primo ordine, quello di Bruggeman (mod 3) è sicuramente il più accurato in quanto rappresenta piuttosto bene i dati sperimentali per $\phi_f < 0.15$, ma per frazioni volumetriche superiori la differenza tra valori sperimentali e valori teorici previsti dal modello aumenta progressivamente, anche se non eccessivamente, dal momento che il modello sovrastima la conducibilità del composito. Per quanto riguarda i modelli del secondo ordine, si ha che il modello di Hatta e Taya per particelle sferiche (mod 4) e per particelle di forma irregolare (mod 5) rappresenta

molto accuratamente i dati sperimentali per $\phi_f < 0.15$. Per i compositi caricati con il 30 % in peso di allumina, infatti il modello 4 prevede un valore di conducibilità del composito inferiore rispetto a quello sperimentale di meno del 4 %, mentre il modello 5 prevede un valore superiore di meno del 5 %. Entrambi i modelli rappresentano quindi bene i dati sperimentali per bassi per ϕ_f in quanto le particelle di allumina hanno una forma irregolare, ma non molto pronunciata ed una superficie specifica ridotta. In ogni caso all'aumentare di ϕ_f , entrambi i modelli sottostimano il valore di conducibilità del composito in quanto considerano ogni particella come un'entità isolata, mentre probabilmente per $\phi_f > 0.15$ si ha la formazione di qualche percorso conduttivo, il quale consente una crescita di λ_c superiore rispetto alla linearità. I modelli 6 e soprattutto 7 sovrastimano invece il valore di λ_c in quanto presuppongono la formazione di *network* già a partire da basse frazioni volumetriche di carica. Il modello che rappresenta alla perfezione i dati sperimentali è sicuramente il modello 8, in quanto per le frazioni ponderali di carica $W = 0.15$, $W = 0.30$ e $W = 0.45$ si registrano delle differenze tra valore teorico previsto dal modello e valore sperimentale pari rispettivamente allo 0.7 %, all'1.4 % e al 3.2 %.

Analogamente a quanto riportato nel caso del PP *compound* caricato con allumina tri-idrata, in Tabella 7.11 e in Figura 7.13 vengono illustrati i valori di λ_c relativi ai *compound* caricati con nitruro di boro. Anche in questo caso, come in Figura 7.12, è stato ridotto il range esplorato da $\phi_f = 0.5$ a $\phi_f = 0.4$ e non è riportato in Figura 7.13 il modello 2 in quanto fuori scala.

Tabella 7.11. Valori conducibilità termica PP *compound* caricato con nitruro di boro.

ϕ_f	$\lambda_{composito, nitruro\ di\ boro}$ [W/mK]								$\lambda_{bulk, real}$
	MOD 1	MOD 2	MOD 3	MOD 4	MOD 5	MOD 6	MOD 7	MOD 8	
0.05	0.2583	1.7332	0.2875	0.2833	0.2954	0.3032	0.427	0.2786	
0.0677	0.2632	2.2599	0.3059	0.2976	0.3144	0.3266	0.4688	0.2947	0.3601
0.1	0.2725	3.221	0.3461	0.3251	0.3508	0.374	0.5453	0.3298	
0.1499	0.2884	4.7057	0.4333	0.3717	0.4122	0.4626	0.6745	0.4016	0.5708
0.2	0.3062	6.1964	0.5751	0.4241	0.4813	0.5775	0.8308	0.502	
0.2518	0.3272	7.7377	0.8445	0.4854	0.562	0.7378	1.0397	0.6501	0.8305

0.3	0.3495	9.1719	1.3543	0.5504	0.6474	0.9484	1.3061	0.8523	
0.35	0.376	10.6596	2.4007	0.6275	0.7487	1.2779	1.7134	1.1778	
0.4	0.4069	12.1473	4.0153	0.717	0.866	1.8377	2.3892	1.7419	
0.5	0.487	15.1228	8.0205	0.9473	1.1667	6.8579	7.9199	6.862	

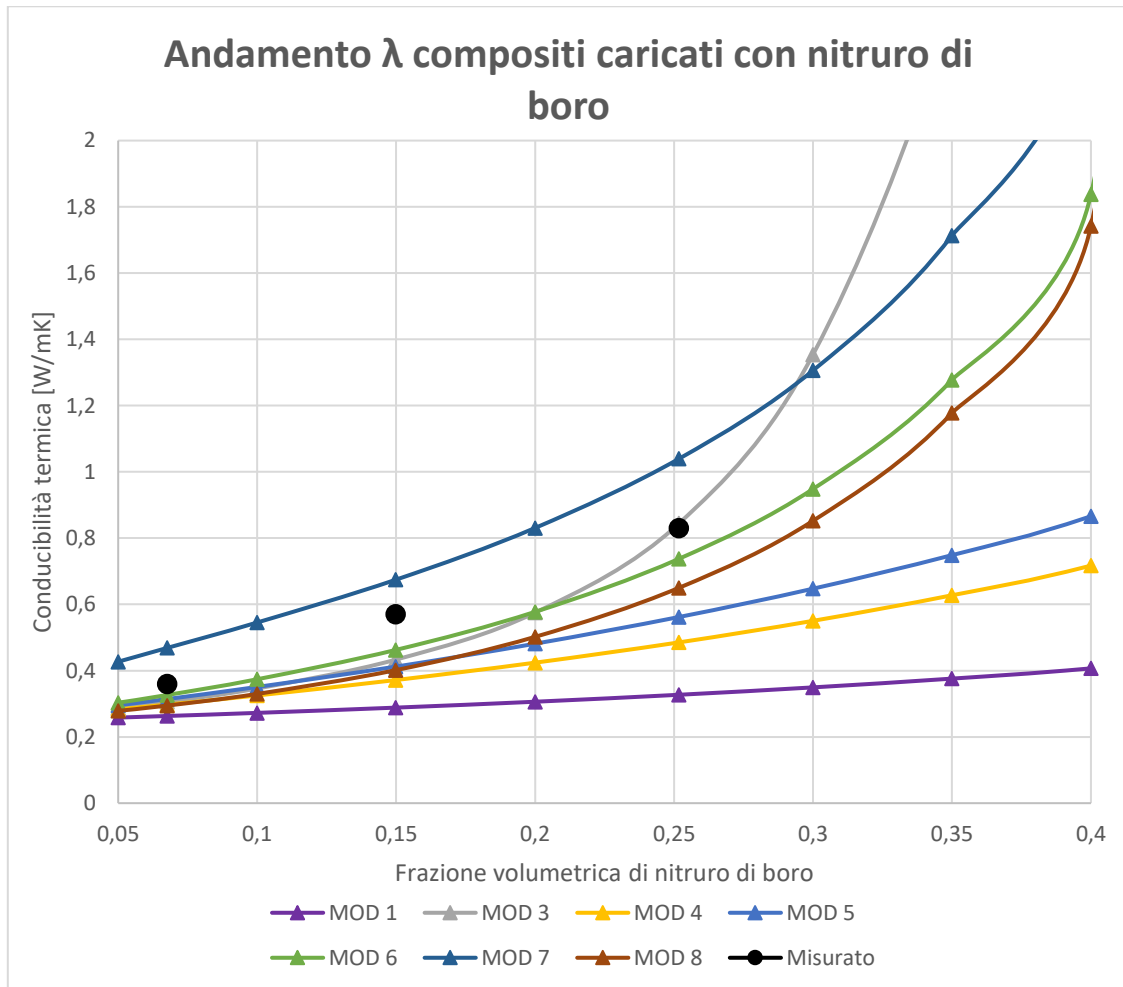


Figura 7.13. Zoom andamento conducibilità termica bulk compound caricati con nitrato di boro.

Come anticipato in precedenza il modello *upper bound* è fuori scala e non rappresenta i dati sperimentali così come il modello *lower bound* per motivi opposti. Anche l'altro modello del primo ordine, ossia il modello 3, non simula in maniera ottimale i dati sperimentali in quanto presuppone che per $\phi_f < 0.15$ le particelle non si compenetrino tra loro, mentre per ϕ_f crescenti si creino dei percorsi

conduttivi molto spessi, i quali comportano una rapida crescita di λ_c . Sperimentalmente si verifica che per $\phi_f < 0.15$ il modello di Bruggeman sottostima i valori reali, mentre per frazioni volumetriche superiori li sovrastima. Si evince quindi che nel caso dei compositi rinforzati con nitruro di boro si formano dei network conduttivi già in corrispondenza di bassissimi valori di ϕ_f , ma questi non sono estremamente spessi come previsto dal modello 3. Per quanto concerne i modelli del secondo ordine, i modelli di Hatta e Taya, non prevedendo interazioni tra le particelle di carica, descrivono un andamento diverso dei dati sperimentali e li sottostimano, i modelli 6 e 8 prevedono, invece, un andamento simile a quello ottenuto sperimentalmente, ma le curve teoriche sono traslate verso il basso. Il modello di Nielsen, in particolare non è ottimizzato per particelle anisotrope quali quelle del nitruro di boro. Il modello 7 ha anch'esso un andamento simile a quello dei modelli 6, 8 e dei dati sperimentali, ma la curva teorica che lo descrive è traslata verso l'alto rispetto a questi ultimi. In definitiva, non vi è un modello che descrive in modo preciso i dati sperimentali, i quali hanno però lo stesso andamento dei modelli 7 e 8 in funzione di ϕ_f e si collocano a metà tra di essi.

Nel caso dei compositi rinforzati con grafite, la situazione è ancora diversa ed è rappresentata da Tabella 7.12 e da Figura 7.14.

Tabella 7.12 Valori conducibilità termica PP compound caricato con grafite.

ϕ_f	$\lambda_{composito,grafite} [W/mK]$								$\lambda_{bulk,real}$
	MOD 1	MOD 2	MOD 3	MOD 4	MOD 5	MOD 6	MOD 7	MOD 8	
0.05	0.2584	30.233	0.2887	0.2842	0.2971	0.305	0.45508	0.2794	
0.0677	0.2633	40.849	0.3079	0.2989	0.3167	0.3291	0.4951	0.2958	0.6022
0.1	0.2728	60.221	0.3505	0.3272	0.3544	0.3784	0.5771	0.3321	
0.1499	0.2888	90.149	0.4455	0.3752	0.4183	0.4709	0.7177	0.407	1.0975
0.2	0.3068	120.2	0.6115	0.4293	0.4905	0.5921	0.8912	0.513	
0.2518	0.3281	151.26	0.9923	0.493	0.5753	0.7636	1.1287	0.6721	1.812
0.3	0.3507	180.17	2.2905	0.5606	0.6654	0.9929	1.4411	0.8944	
0.35	0.3776	210.16	18.994	0.6413	0.7729	1.3616	1.9404	1.2649	
0.4	0.4091	240.15	61.3	0.7355	0.8984	2.0171	2.8319	1.946	
0.5	0.4908	300.12	150.55	0.9802	1.2243	10.21	15.299	11.745	

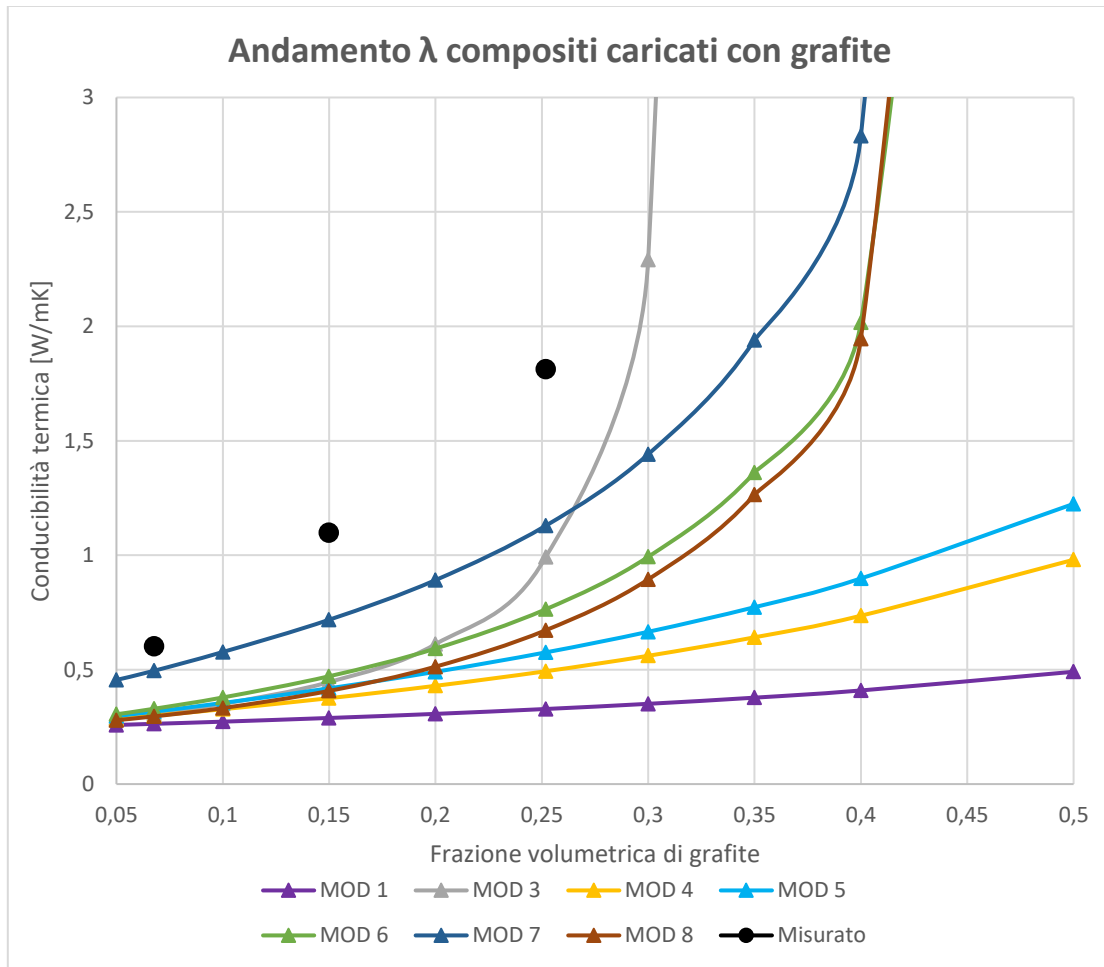


Figura 7.14. Zoom andamento conducibilità termica bulk compound caricati con grafite.

Innanzitutto anche nel caso dei compositi rinforzati con grafite non è riportato in Figura 7.14 il modello *upper bound* in quanto fuori scala. Si nota subito che i modelli *lower bound* e di Hatta e Taya, i quali non prevedono interazioni tra le particelle, non siano adatti a rappresentare i dati sperimentali. Neanche il modello di Bruggeman è idoneo a stimare un valore di λ_c in funzione di ϕ_f per un composito caricato con grafite per lo stesso motivo discusso in precedenza nel caso del nitrato di boro. I modelli 6, 7 e 8 hanno un andamento simile a quello dei dati sperimentali, ma le curve sono traslate verso il basso anche nel caso del modello 7 contrariamente a quanto riscontrato in Figura 7.13. Si evince pertanto che nei

compositi caricati con grafite si abbia la formazione di percorsi conduttivi molto spessi già a partire da frazioni volumetriche $\phi_f < 0.1$.

In questo paragrafo sono stati indagati anche i flussi termici che si propagano nella sola direzione radiale mediante misurazione della conducibilità radiale con la tecnica *slab*. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 7.13 e illustrati in Figura 7.15.

In questo caso non è stato possibile il confronto diretto dei risultati sperimentali ottenuti con valori teorici previsti da appositi modelli, in quanto è necessario conoscere il diametro effettivo e lo spessore delle particelle.

Tabella 7.13. Valori conducibilità termica radiale PP compound caricato con allumina tri-idrata, nitruro di boro e grafite.

	$\lambda_{radiale,misurata}$
PP+15%w Al_2O_3	0.4036 ± 0.0051
PP+30%w Al_2O_3	0.5199 ± 0.0082
PP+45%w Al_2O_3	0.8160 ± 0.0062
PP+15%w BN	0.7195 ± 0.0064
PP+30%w BN	1.4830 ± 0.0208
PP+45%w BN	2.6077 ± 0.0392
PP+15%w grafite	1.7971 ± 0.0295
PP+30%w grafite	4.3568 ± 0.0730
PP+45%w grafite	7.4850 ± 0.3891

In Tabella 7.13 si osserva, innanzitutto, che per tutte le formulazioni la deviazione standard è di due ordini di grandezza inferiore rispetto alla media, ad eccezione della formulazione 18 nella quale vi è l'indecisione sulla prima cifra decimale. Ne consegue che il PP *compound* caricato con il 45 % ponderale di grafite è maggiormente disomogeneo rispetto a tutti gli altri campioni processati; ciò tuttavia non sorprende in quanto la dispersione di un quantitativo di carica così elevato nella matrice non è sicuramente un'operazione tecnologicamente agevole. Si nota immediatamente, inoltre, che i valori presenti in Tabella 7.13 sono maggiori rispetto a quelli omologhi presenti in Tabella 7.9. Ciò è

dovuto al fatto che i flussi di calore si propagano più facilmente nel piano rispetto alla direzione ortogonale al piano.

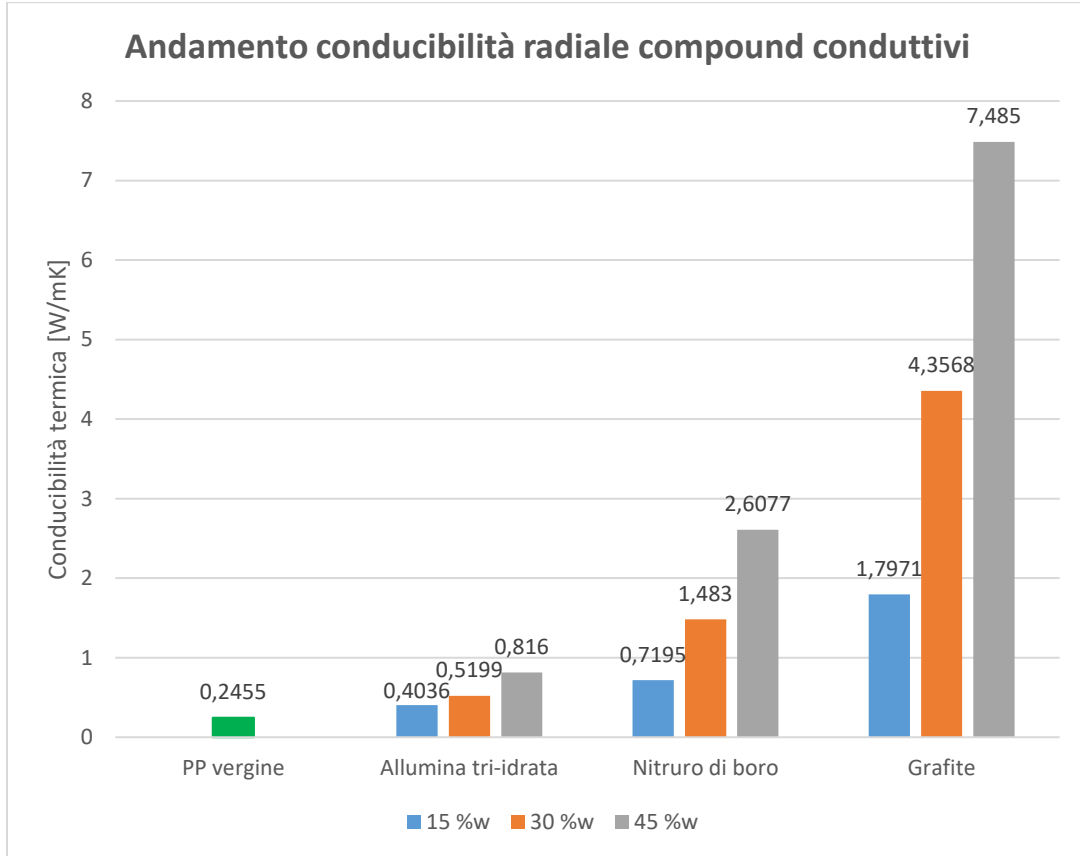


Figura 7.15. Andamento conducibilità termica radiale compound conduttivi.

In Figura 7.15 si osserva che se si considera la conducibilità radiale, si hanno differenze ancora più marcate rispetto a quelle riscontrate nel caso di indagine della conducibilità bulk. In particolare confrontando Figura 7.15 con Figura 7.10, si osserva che nel caso dei *compound* caricati con allumina tri-idrata i valori di conducibilità assiale e radiale non sono così dissimili tra loro, dal momento che a parità di frazione ponderale di carica immessa i valori di $\lambda_{radiale}$ sono maggiori dei valori di λ_{bulk} rispettivamente del 42 %, del 42% e del 52 %. Nel caso del nitruro di boro si ottengono dei valori di $\lambda_{radiale}$ maggiori dei valori di λ_{bulk} rispettivamente del 100 %, del 160 % e del 214 %, mentre nel caso della grafite del 198 %, del 297 % e del 313 %. La differenza tra i valori di conducibilità radiale e bulk è tanto più marcata quanto più il flusso di calore scorre preferenzialmente nel piano rispetto alla

direzione ortogonale al piano, pertanto si ha che tanto più lamellari e anisotropiche sono le particelle tanto più favorevolmente fluisce il calore in direzione radiale, originando dei valori di conducibilità radiale molto elevati. Si verifica quindi che la grafite è la carica caratterizzata da una maggiore superficie specifica e quindi da una maggiore anisotropia. Anche il nitruro di boro è anisotropico anche se meno rispetto alla grafite, mentre le differenze limitate tra $\lambda_{radiale}$ e λ_{bulk} nell'allumina testimoniano quanto questa carica non sia molto anisotropica.

In definitiva, a partire dalle considerazioni effettuate al paragrafo 2.2, si può affermare che nel caso di un sistema nel quale il componente sia soggetto ad una potenza e a temperature di esercizio non eccessivamente elevate, tale componente può essere realizzato in materiale metallico o alternativamente in PP termoconduttivo caricato con una percentuale ponderale di grafite superiore al 30 %. Per particolari applicazioni nelle quali è sufficiente un sottile strato di materiale e pertanto si ha un flusso di calore essenzialmente in direzione radiale, può essere utilizzato anche il nitruro di boro in percentuale ponderale superiore al 30 %. Il nitruro di boro è meno prestazionale della grafite e maggiormente costoso, però per applicazioni nelle quali alla conducibilità termica è richiesta elevata resistività elettrica, il PP *compound* caricato con nitruro di boro diventa la principale soluzione percorribile. Infine, non è possibile ottenere *compound* dotati di conducibilità termica sufficientemente elevata mediante immissione di allumina.

Per quanto concerne l'analisi DSC sono riportati in Tabella 7.14 i principali risultati ottenuti e nelle Figure 7.16, 7.17 e 7.18 sono illustrati i flussi di calore rispettivamente dei *compound* caricati con allumina tri-idrata, nitruro di boro e grafite al variare della frazione ponderale di carica immessa.

Tabella 7.14. Analisi DSC campione PP vergine e compositi caricati con allumina tri-idrata, nitruro di boro e grafite.

<i>Compound</i>	$T_{fusione}$ [°C]	$T_{ricristalliz}$ [°C]	$H_{fusione,spec}$ [J/g]	$H_{ricristalliz,spec}$ [J/g]	% Cristallinità
PP vergine	164.51	110.44	93.20	101.7	44.81 %
PP+15%w Al_2O_3	164.69	118.44	76.45	86.04	44.44 %
PP+30%w Al_2O_3	165.49	120.67	58.89	67.77	41.82 %
PP+45%w Al_2O_3	166.64	120.03	41.18	53.48	37.57 %
PP+15%w BN	164.96	122.86	74.94	84.68	43.57 %

PP+30%w BN	166.37	125.58	66.35	73.56	47.12 %
PP+45%w BN	164.56	126.00	50.28	56.49	45.87 %
PP+15%w grafite	166.19	127.64	79.64	80.91	46.29 %
PP+30%w grafite	166.66	126.71	72.80	77.28	51.70 %
PP+45%w grafite	165.63	131.46	59.94	60.35	54.68 %

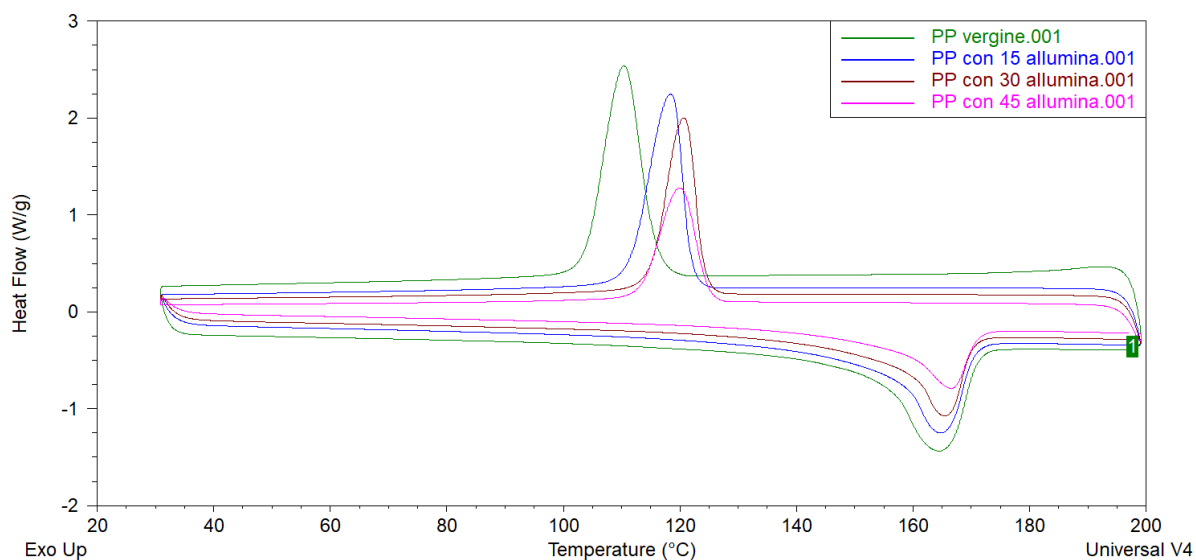


Figura 7.16. Analisi DSC campione PP vergine e compositi caricati con allumina tri-idrata.

Dai valori riportati in Tabella 7.14 e rappresentati in Figura 7.16 si osserva che, a partire dal composito non caricato e aumentato progressivamente la percentuale di carica immessa, la temperatura di fusione aumenta progressivamente di frazioni di grado, mentre la temperatura di cristallizzazione ha lo stesso andamento rinvenuto in precedenza in Figura 7.5. Le entalpie specifiche di fusione e di ricristallizzazione diminuiscono con l'aumentare della carica e la percentuale di cristallinità rinvenuta non aumenta, anzi diminuisce all'aumentare di W_{carica} .

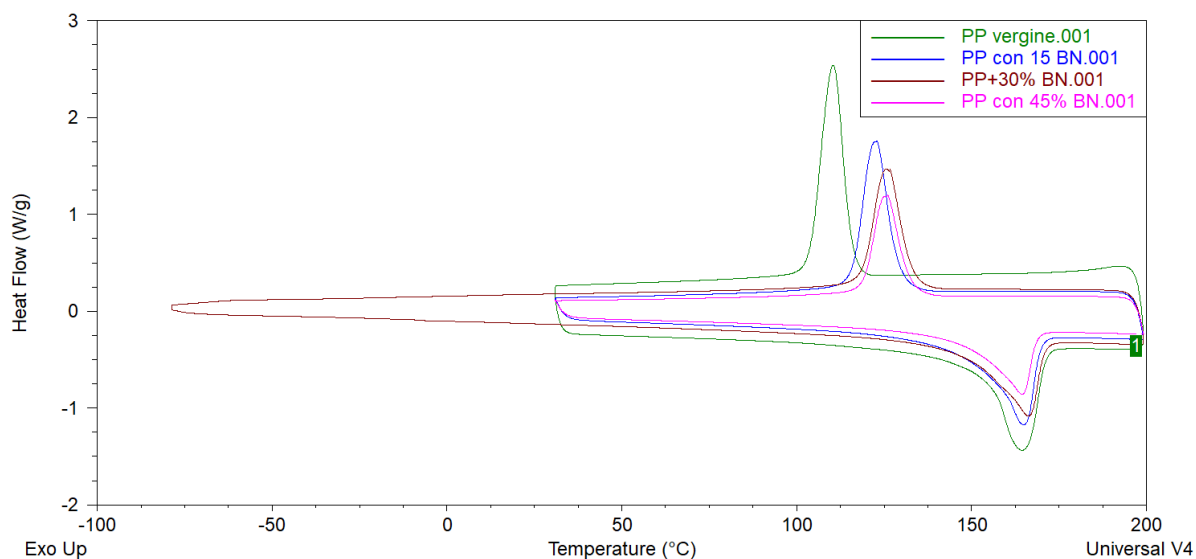


Figura 7.17. Analisi DSC campione PP vergine e compositi caricati con nitruro di boro.

Osservando i dati in Tabella 7.14 e le curve in Figura 7.17, si nota che in questo caso la temperatura di fusione non aumenta progressivamente con W_{carica} , mentre la temperatura di ricristallizzazione ha il consueto andamento, così come le entalpie specifiche. La percentuale di cristallinità non segue un trend ben definito e si mantiene sostanzialmente in linea con i valori ottenuti nel caso del PP vergine.

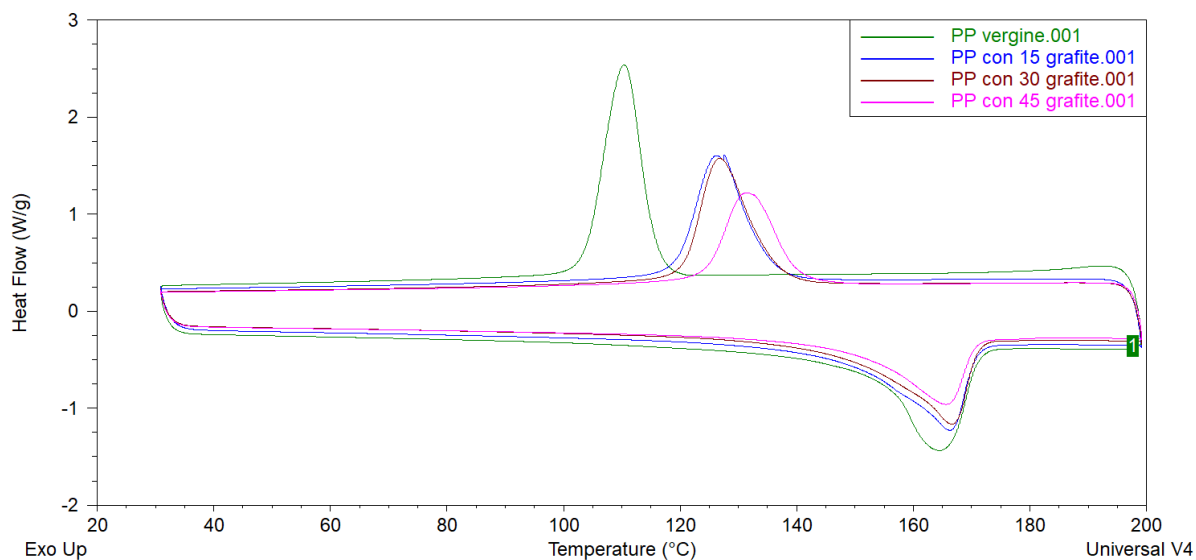


Figura 7.18. Analisi DSC campione PP vergine e compositi caricati con grafite.

Nel caso dei PP *compound* caricati con grafite, si nota che la temperatura di fusione aumenta passando dal polimero vergine al composito caricato con $W_{grafite} = 0.15$, mentre poi rimane sostanzialmente costante. Nel caso della temperatura di ricristallizzazione, a differenza di tutte le cariche esaminate in precedenza, si nota che si ha un primo considerevole aumento, dell'ordine di 16 – 17 °C, passando dal non caricato al compound caricato con $W_{grafite} = 0.15$ ed inoltre un ulteriore aumento di 4 – 5 °C passando da $W_{grafite} = 0.30$ a $W_{grafite} = 0.45$. Osservando anche le entalpie specifiche, si evince che la grafite non solo funge da agente nucleante facendo avvenire la ricristallizzazione a temperature superiori, ma è l'unica carica che aumenta considerevolmente e progressivamente anche la percentuale di cristallinità. Ciò è strettamente relazionato con il fatto che la grafite sia nettamente la carica più performante in termini di incremento di conducibilità termica, in quanto la conduzione del calore è relazionata alla trasmissione di una vibrazione quantizzata, sotto forma di fonone, su un reticolo cristallino.

Infine per quanto riguarda l'analisi dinamico meccanica sono riportati in Figura 7.19 e in Figura 7.20 rispettivamente gli andamenti dello *storage modulus* e di $\tan \delta$ in funzione della temperatura e della percentuale di grafite immessa. Grafici comparabili si ottengono nel caso di PP *compound* caricato con allumina tri-idrata e nitrato di boro. Non si è riportato l'andamento del *loss modulus* in quanto poco significativo, dal momento che l'andamento è analogo per tutte le percentuali immesse e per le tipologie di cariche utilizzate. Facendo riferimento a Figura 7.7, si ha che nei *compound* caricati scompare il picco presente nel PP vergine, legato alla vibrazione dei gruppi metilici pendenti, il quale permette di avere elevata resistenza all'impatto.

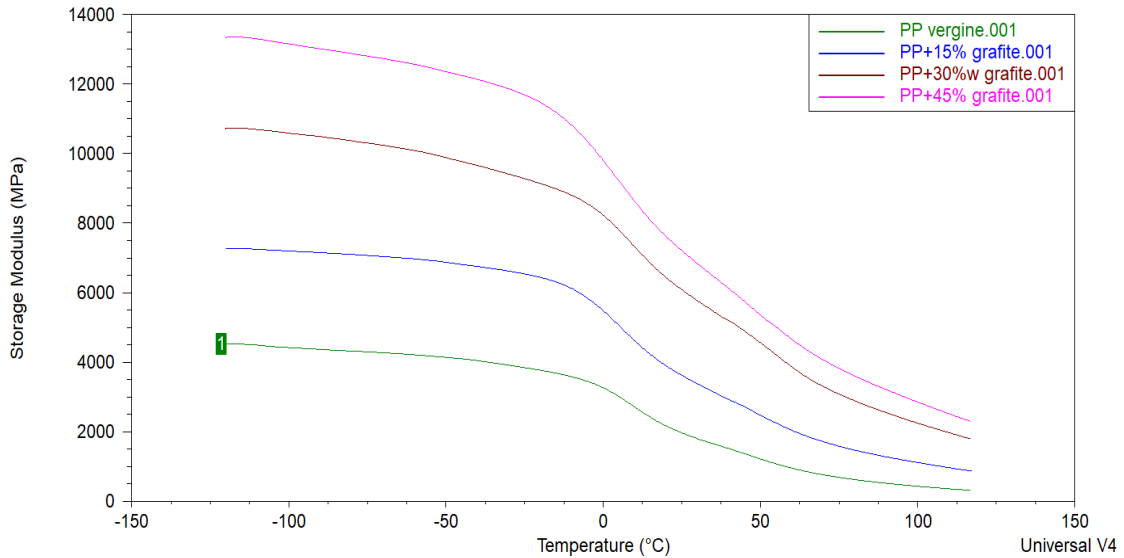


Figura 7.19. Andamento storage modulus campione PP vergine e compositi caricati con grafite.

In Figura 7.19 si nota che lo *storage modulus* aumenta progressivamente e significativamente con l'aumentare della frazione ponderale di grafite presente nel *compound* e di conseguenza la rigidità.

In Figura 7.20 si nota che per quanto concerne la T_g la presenza di grafite nel *compound* ha un effetto simile rispetto a quello registrato con le microsferi cave. La presenza di carica comporta, infatti, una leggera riduzione della T_g non proporzionale alla frazione ponderale di carica immessa.

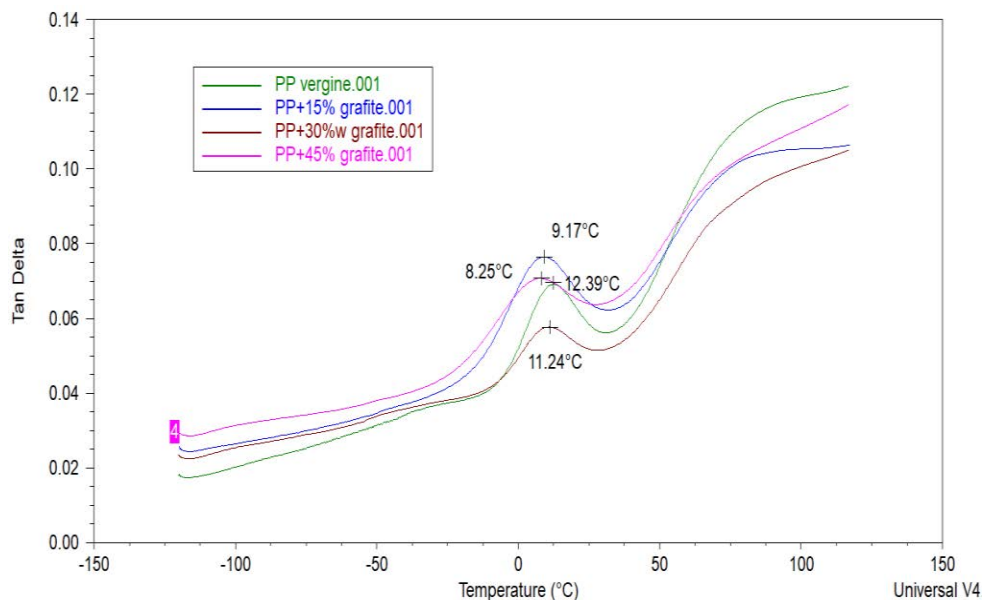


Figura 7.20. Andamento $\tan \delta$ campione PP vergine e compositi caricati con grafite.

In Figura 7.21 si può apprezzare un confronto tra gli andamenti dello *storage modulus* relativi al PP vergine e ai *compound* caricati al 45 %.

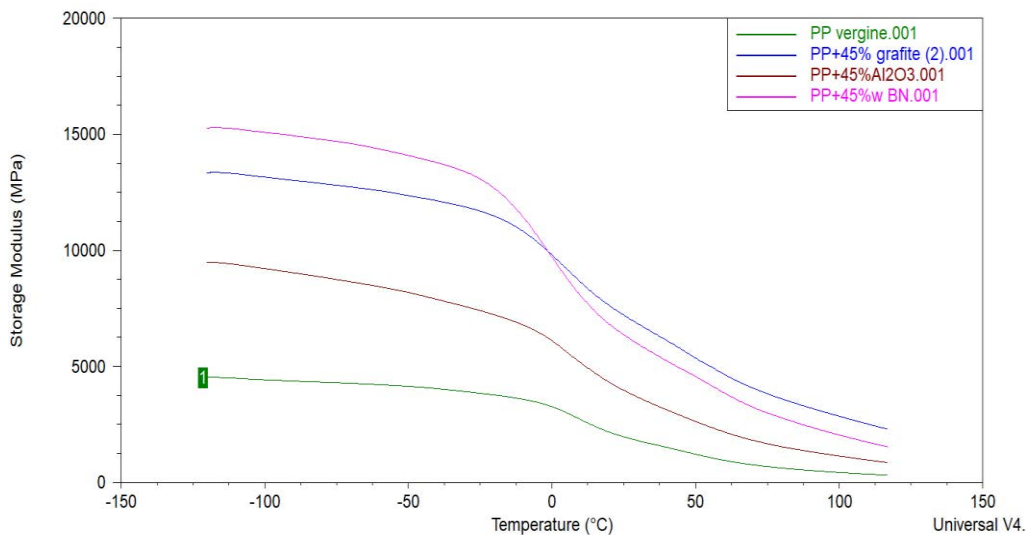


Figura 7.21. Analisi DMA campione PP vergine e compositi caricati conduttivi caricati al 45 % ponderale.

Il confronto tra *compound* caricati con diversi materiali, ma caratterizzati dalla presenza dello stesso livello di carica, permette di effettuare delle analisi comparative simili a quelle effettuate in fase di

screening. Per quanto riguarda lo *storage modulus*, si nota un grande incremento in termini di rigidità passando dal PP vergine al *compound* caricato con allumina tri-idrata in quanto il valore di E' raddoppia in corrispondenza di una temperatura che si aggira intorno ai -100 °C. Alla stessa temperatura si registrano dei valori di E' tre volte superiori a quelli della matrice nei *compound* caricati con grafite e soprattutto con nitruro di boro. Non sono rappresentati in figura gli andamenti di *loss modulus* e $\tan \delta$ in modo da non rendere troppo complesso il grafico. Per quanto riguarda la temperatura di transizione vetrosa, si sono comunque annotati dei valori di T_g dei *compound* inferiori rispetto a quelli della matrice, in particolare il nitruro di boro ha comportato un abbassamento maggiore, ma comunque piuttosto limitato, seguito dalla grafite e infine dall'allumina tri-idrata, il cui effetto è molto modesto.

7.4.2 Risultati caratterizzazione meccanica

I risultati relativi alla caratterizzazione meccanica dei compositi caricati con allumina, nitruro di boro e grafite sono riportati in Tabella 7.15.

Tabella 7.15. Proprietà meccaniche PP vergine e compositi caricati con allumina tri-idrata, BN e grafite.

<i>Compound</i>	F_m [N]	R_m [MPa]	Def % a R_m	E_{flex} [MPa]	a_{IU} [kJ/m ²]
PP vergine	75.95 ± 0.9	52.46 ± 0.6	5.95 ± 0.20	1825 ± 50	97.05 ± 4.2
PP+15%w Al_2O_3	67.60 ± 0.2	47.56 ± 0.1	5.95 ± 0.13	2000 ± 60	36.87 ± 3.9
PP+30%w Al_2O_3	77.53 ± 0.2	51.95 ± 0.2	4.64 ± 0.11	3060 ± 85	17.34 ± 1.8
PP+45%w Al_2O_3	69.03 ± 0.3	45.89 ± 0.2	3.53 ± 0.10	3975 ± 45	10.23 ± 0.9
PP+15%w BN	78.75 ± 0.1	53.31 ± 0.1	5.80 ± 0.12	2575 ± 38	47.29 ± 2.9
PP+30%w BN	79.13 ± 0.4	55.42 ± 0.3	4.66 ± 0.20	4350 ± 68	22.71 ± 2.1
PP+45%w BN	74.79 ± 0.5	50.05 ± 0.3	3.46 ± 0.09	5320 ± 235	15.73 ± 0.4
PP+15%w grafite	82.43 ± 0.2	57.34 ± 0.2	5.58 ± 0.14	3020 ± 92	25.71 ± 1.2
PP+30%w grafite	89.68 ± 0.4	65.44 ± 0.3	2.98 ± 0.10	6130 ± 82	10.28 ± 0.9
PP+45%w grafite	82.05 ± 0.9	59.83 ± 0.6	2.33 ± 0.08	7015 ± 110	7.78 ± 1.0

Nelle Figure 7.22 – 7.25, sono riportati i grafici che riportano gli andamenti delle singole proprietà meccaniche in funzione della tipologia e della frazione ponderale di carica immessa.

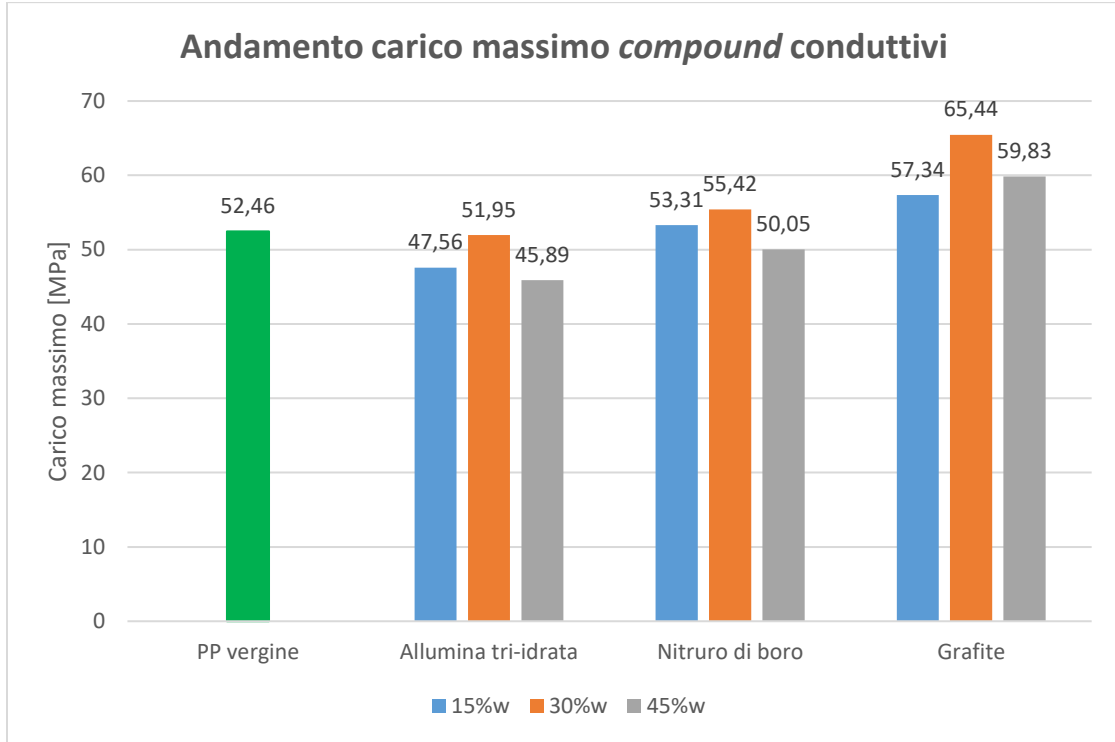


Figura 7.22. Andamento carico massimo PP vergine e compositi caricati con allumina tri-idrata, nitruro di boro e grafite.

Come evidenziato già in fase di *screening* forza massima e carico massimo hanno andamenti simili e non vi è un trend chiaro che ne delinea l'andamento. Se si considera la tipologia di carica, si osserva che l'allumina tri-idrata comporta mediamente una diminuzione del carico di snervamento rispetto a quello del PP vergine, il nitruro di boro non altera significativamente questa proprietà, mentre la grafite è responsabile di un certo aumento. Se si osserva l'effetto della percentuale di carica, non si può affermare nulla di certo in quanto per tutte e tre le tipologie di cariche si sono registrati valori del carico massimo per $W_f = 0.3$ maggiori rispetto a quelli ottenuti sia con $W_f = 0.15$ che con $W_f = 0.45$.

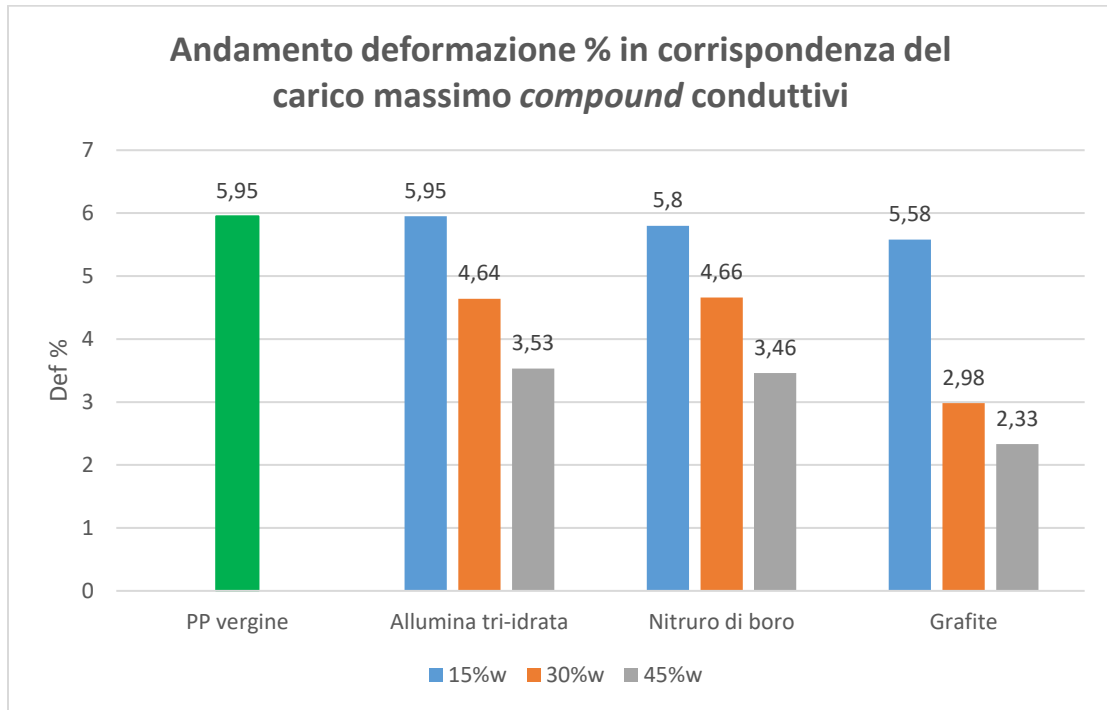


Figura 7.23. Andamento def% a R_m PP vergine e compositi caricati con allumina tri-idrata, nitruro di boro e grafite.

A differenza di quanto evidenziato in Figura 7.22, l'andamento della deformazione percentuale in corrispondenza del carico massimo segue un trend ben delineato. Si nota, infatti, in generale che all'aumentare della frazione ponderale di carica i *compound* diventano via via più rigidi e di conseguenza gli allungamenti diminuiscono. Per $W_f = 0.15$ la diminuzione è trascurabile nel caso dei compositi caricati con allumina tri-idrata e nitruro di boro, mentre molto lieve nel caso in cui sia presente grafite. All'aumentare di W_f si ha una diminuzione progressiva quasi lineare nei primi due casi, mentre nel composito caricato con grafite si registra quasi un dimezzamento della deformazione percentuale passando da $W_f = 0.15$ a $W_f = 0.30$, mentre la diminuzione è molto più contenuta nello step successivo.

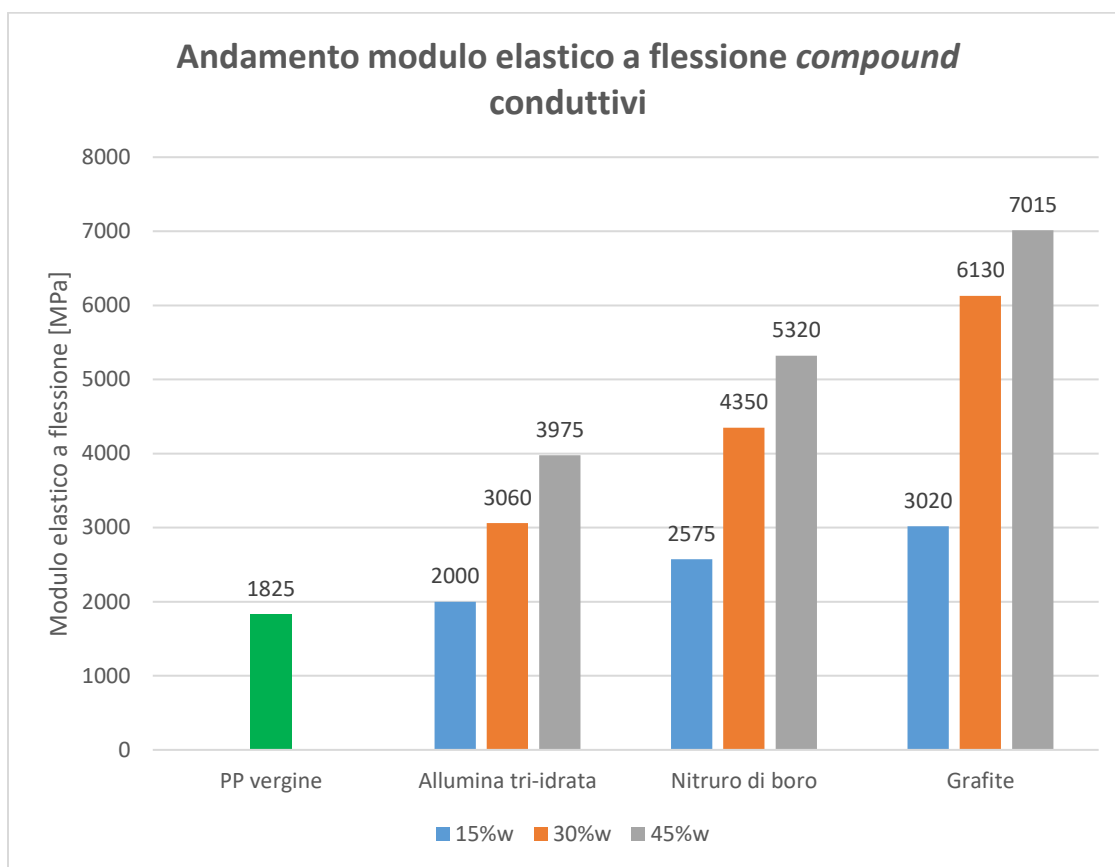


Figura 7.24. Andamento modulo elastico PP vergine e compositi caricati con allumina tri-idrata, nitruro di boro e grafite.

In Figura 7.24 è rappresentato l'andamento del modulo elastico a flessione. In questo caso la situazione è ben chiara in quanto è immediato notare che E_{flex} aumenta progressivamente con W_f in tutti i *compound* e che per ogni livello di carica vi è una gerarchia ben definita che definisce l'effetto delle varie tipologie di cariche su questa proprietà: si ha che il maggior rinforzo è dato dalla grafite, seguita dal nitruro di boro e infine dall'allumina. Si nota quindi una certa differenza rispetto alle indicazioni di rigidità fornite dall'analisi DMA riportata in Figura 7.21, nella quale si era evidenziato uno *storage modulus* maggiore nel caso del composito caricato con nitruro di boro, rispetto a quello caricato con grafite. Con l'immissione di allumina, E_{flex} aumenta di meno di 200 Mpa passando dal composito non caricato a $W_f = 0.15$, mentre nei due step successivi l'aumento si aggira intorno al gigapascal per ogni 15 % di carica addizionata. Nel caso dell'immissione di nitruro di boro e di grafite si riscontra, invece,

un andamento significativamente diverso in quanto si ha un certo aumento di E_{flex} passando dal non caricato a $W_f = 0.15$, poi si ha un aumento ingente passando da $W_f = 0.15$ a $W_f = 0.30$ ed infine si ha un aumento più contenuto passando da $W_f = 0.30$ a $W_f = 0.45$. Questo trend è probabilmente dovuto alla forma e alla dispersione delle particelle di nitruro di boro e di grafite all'interno della matrice. Entrambe le cariche sono caratterizzate da particelle lamellari aventi un'elevata superficie specifica (la grafite maggiore in quanto ha una dimensione addirittura nanometrica), le quali garantiscono un grande rinforzo in termini di rigidità non appena si formano dei network tra le particelle di carica, ossia per $W_f = 0.30$. Per $W_f = 0.45$ l'incremento di E_{flex} è minore in quanto con ogni probabilità la dispersione non è ottimale e la frazione ponderale di carica è talmente elevata che le particelle si compenetrano tra loro formando aggregati, i quali indeboliscono l'interazione tra particelle adiacenti.

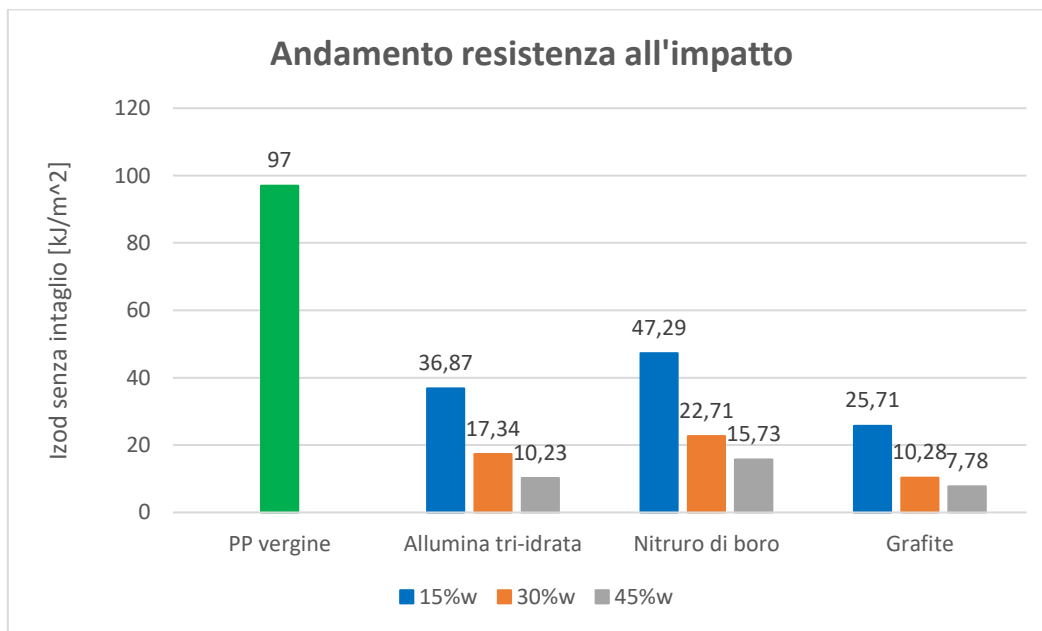


Figura 7.25. Andamento resistenza all'impatto PP vergine e compositi caricati con allumina tri-idrata, nitruro di boro e grafite.

In Figura 7.25 si osserva che qualsiasi carica venga introdotta comporta quantomeno un dimezzamento della resistenza all'impatto già per $W_f = 0.15$. Le considerazioni effettuate in precedenza a proposito del modulo elastico si ripercuotono all'inverso anche nel caso della resistenza all'impatto, in quanto si

hanno variazioni significative nel passaggio da $W_f = 0.15$ a $W_f = 0.30$, molto minori andando a $W_f = 0.45$. Per ogni livello di frazione ponderale, la carica meno peggiorativa è il nitrato di boro, seguita dall'allumina tri-idrata e quindi dalla grafite. La giustificazione dell'andamento della resistenza all'impatto è la stessa riportata in precedenza e legata alle vibrazioni dei gruppi metilici pendenti per $T < T_g$.

7.4.3 Risultati caratterizzazione elettrica

In Tabella 7.16 sono riportati i valori di media e deviazione standard della resistività elettrica relativa ai *compound* caricati con grafite, misurata tramite multimetro digitale.

Tabella 7.16. Resistività elettrica PP vergine e compositi caricati con grafite.

Compound	Resistività elettrica [$\Omega \cdot cm$]
PP vergine	$3.538 \cdot 10^{15} \pm 7.533 \cdot 10^{13}$
PP+15%w grafite	$1.418 \cdot 10^6 \pm 4.104 \cdot 10^4$
PP+30%w grafite	$1.170 \cdot 10^3 \pm 3.000 \cdot 10^1$
PP+45%w grafite	$4.205 \cdot 10^2 \pm 4.000$

Innanzitutto dai valori riportati in tabella si nota che la deviazione standard per il PP vergine e dei *compound* caricati con il 15 % e il 30 % è due ordini di grandezza inferiore rispetto al valore medio, mentre per il *compound* caricato con il 45 % vi è un ordine di grandezza di differenza. In Figura 7.26 è riportato un grafico in cui in ordinata non è presente la resistività, ma il suo logaritmo. Ciò permette di evidenziare chiaramente l'andamento della resistività elettrica in funzione della frazione ponderale di grafite.

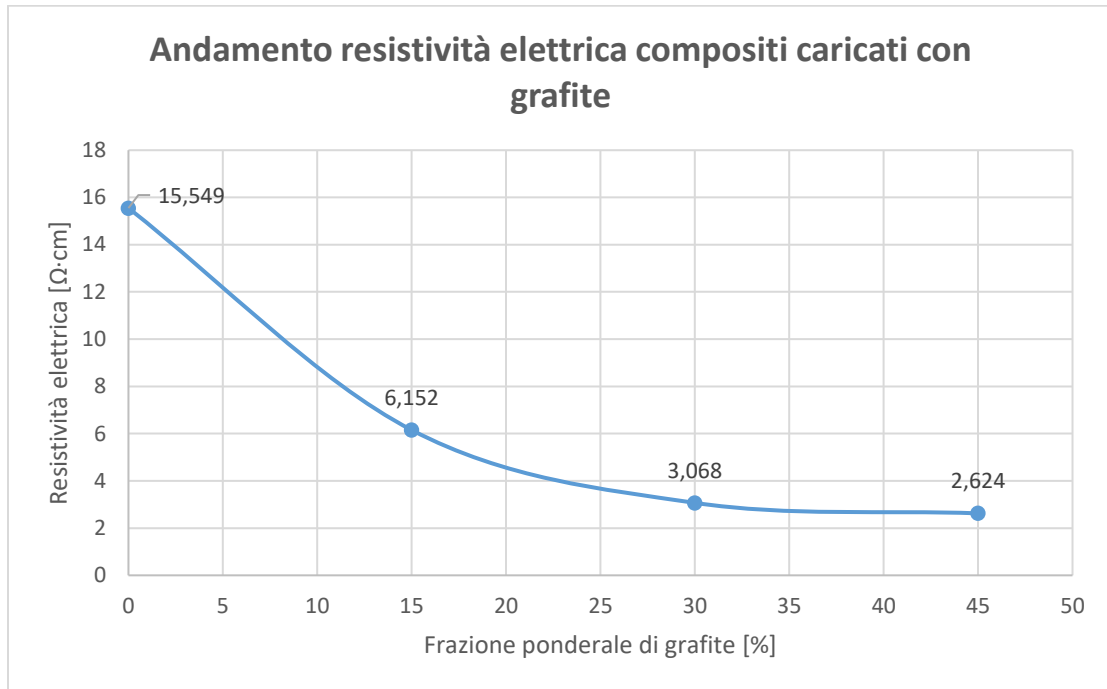


Figura 7.26. Andamento resistività elettrica PP vergine e compositi caricati con grafite.

Si nota che si ottiene una diminuzione della resistività molto elevata già per basse frazioni ponderali di grafite e poi all'aumentare di W_{grafite} la resistività elettrica diminuisce sempre meno fino al raggiungimento della soglia di percolazione, in corrispondenza della quale si ha un *network* conduttivo continuo. Per determinare il valore preciso di questa soglia sarebbe necessario un campionamento superiore in modo da avere più punti nel grafico; tuttavia la diminuzione di resistività che intercorre tra i *compound* caricati con il 30 % e il 45 % di grafite è ridotta e pertanto si può affermare con buona approssimazione che la soglia di percolazione si raggiunge per $W_{\text{grafite}} \cong 35$ %. La frazione ponderale di grafite pari al 15 % non è, invece, sicuramente sufficiente a rendere elettricamente conduttivo il composito.

Conclusioni e sviluppi futuri

In questa tesi si sono sviluppati diversi *compound* a matrice PP con la finalità di valutare l'effetto di diverse cariche sulle proprietà di isolamento e conduzione termica di questi materiali.

L'analisi è stata condotta sia sperimentalmente sia a livello teorico, a partire da modelli di letteratura, per valutare la possibilità di descrivere il comportamento di conduzione o isolamento termico dei compositi realizzati a partire dai valori di λ delle materie prime e dalle frazioni volumetriche con le quali le varie cariche sono state immesse, in accordo con i dati sperimentali.

Se da un lato non è stato fissato un valore target per l'isolamento dall'altro, per quanto riguarda i compositi conduttivi, si è cercato di raggiungere una conducibilità termica di almeno 1 W/mK , la quale permette di sostituire i metalli con i polimeri termoconduttivi in determinate applicazioni.

Dopo aver estruso le formulazioni e stampato i granuli al fine di ottenere appositi provini e placchette, queste sono state caratterizzate da un punto di vista termico, meccanico ed elettrico. I risultati sono stati analizzati formulando delle ipotesi a livello microstrutturale, le quali sono state verificate mediante caratterizzazione morfologica al microscopio elettronico. Per quanto riguarda il miglioramento dell'isolamento termico si sono ottenuti dei risultati positivi realizzando PP *compound* caricati con microsferi cave di vetro iM16K, mentre l'utilizzo delle microsferi K1 e delle MIR 100 non ha permesso di ottenere miglioramenti in quanto queste microsferi si sono rivelate troppo poco resistenti e si sono rotte durante il *processing*. Nonostante una maggiore resistenza alla compressione rispetto alle tipologie precedenti, neanche le microsferi K37 hanno permesso di ottenere benefici termici. Tornando alle microsferi iM16K, si sono ottenuti valori di $\lambda_{\text{compound}}$ inferiori rispetto ai valori di $\lambda_{\text{PP,vergine}}$ del 4.6 % per $\phi_{\text{iM16K}} = 0.15$, del 9.1 % per $\phi_{\text{iM16K}} = 0.30$ e del 12.4 % per $\phi_{\text{iM16K}} = 0.45$. Queste riduzioni apparentemente modeste e inferiori rispetto a quelle previste dai modelli teorici si spiegano sia considerando l'intrinseca difficoltà nel ridurre la conducibilità termica di una matrice già isolante, sia per la difficoltà nella realizzazione dei *compound* mediante *processing* tradizionale, il quale sottopone il materiale

a elevate pressioni e sforzi di taglio e richiede specifiche ottimizzazioni per evitare la rottura delle microsfele.

Oltre a ridurre la conducibilità termica, l'immissione di queste microsfele comporta un aumento della temperatura di ricristallizzazione di 6 – 8 °C, il quale testimonia che queste microsfele fungono da agente nucleante. Non si sono osservate variazioni significative riguardanti la temperatura di transizione vetrosa, di fusione e la percentuale di cristallinità.

Da un punto di vista meccanico la presenza di microsfele comporta una diminuzione del carico di snervamento, della deformazione percentuale e soprattutto della resistenza all'impatto, mentre si ha un miglioramento del modulo elastico a flessione.

Per quanto concerne il miglioramento della conducibilità termica del PP vergine le cariche più performanti selezionate sono la grafite, il nitrato di boro e l'allumina tri-idrata, mentre non sono state eseguite analisi approfondite su più livelli di carica nel caso del carbon black, dei nanotubi di carbonio e dell'idrossido di magnesio. A quest'ultimo è stata preferita l'allumina tri-idrata in quanto ha permesso di ottenere valori di λ_c superiore a causa della maggiore dimensione delle particelle. Tra le cariche contenenti carbonio è stata scelta la grafite in quanto nettamente più performante. Il *carbon black* nonostante una conducibilità termica intrinseca non elevatissima ha comportato comunque discreti benefici dal punto di vista termico, eccellente conducibilità elettrica e un buon compromesso tra modulo elastico e resistenza all'impatto; tuttavia si tratta un materiale complesso da gestire in estrusore. I nanotubi di carbonio, immessi al 5 % ponderale, non hanno comportato i miglioramenti sperati né dal punto di vista termico, né meccanico, né elettrico, dal momento che non si è riusciti ad ottenere una dispersione ottimale degli stessi all'interno della matrice.

Da un punto di vista prettamente tecnico, i migliori risultati in assoluto in termini di conducibilità termica si sono ottenuti caricando il PP con grafite, risultati abbastanza soddisfacenti si sono ottenuti in presenza di nitrato di boro, non eccezionali con l'allumina tri-idrata. Tuttavia se si considera l'aspetto economico si ha che il nitrato di boro è estremamente costoso, la grafite piuttosto costosa, mentre l'allumina tri-idrata è una carica molto più economica. L'utilizzo di PP *compound* caricato con nitrato di boro non è giustificato se si è interessati ad un miglioramento della sola conducibilità termica, ma può risultare una risorsa importante in determinate applicazioni nelle quali è richiesto ad un materiale di essere conduttore termico e al tempo stesso isolante elettrico. Il nitrato di boro permette, infatti, addirittura di migliorare la resistività elettrica del PP vergine, mentre per

frazioni ponderali di grafite superiori al 30 % si raggiunge la soglia di percolazione e si ottengono quindi compositi elettricamente conduttivi. L'allumina tri-idrata è ininfluenza dal punto di vista della resistività elettrica, al pari delle microsfele cave. Meccanicamente la grafite permette di ottenere *compound* estremamente rigidi, caratterizzati da un modulo elastico che supera i 7 GPa, ma anche estremamente fragili, in quanto si sono ottenuti bassi valori di resistenza all'impatto e di allungamenti a rottura. Il nitrato di boro permette di ottenere una rigidità inferiore rispetto alla grafite di circa 2 GPa a parità di frazione ponderale di carica, ma al tempo stesso si ottengono *compound* dotati di una maggiore deformazione percentuale e resistenza all'impatto. L'allumina tri-idrata è la carica meno performante anche da un punto di vista meccanico, in quanto si sono ottenuti valori di resistenza all'impatto comparabili con quelli ottenuti in presenza di nitrato di boro, ma moduli elastici significativamente minori. Tutte e tre le cariche non hanno comportato variazioni significative sulla T_g e sulla T_{fus} , mentre si sono ottenuti incrementi significativi riguardanti la temperatura di ricristallizzazione, in particolare con la presenza di grafite. Essa è inoltre l'unica carica che ha comportato un significativo aumento della percentuale di cristallinità del polimero, la quale è correlata alla conducibilità termica. Nel caso dei compositi caricati con allumina tri-idrata, parecchi modelli sono in accordo con le evidenze sperimentali, soprattutto per basse frazioni volumetriche di carica; tra di questi il modello che approssima con maggiore precisione i dati ricavati sperimentalmente in tutto il range di frazioni volumetriche esplorato è il modello di Liang e Qiu. Nel caso dei compositi rinforzati con nitrato di boro, non vi è un modello che rappresenta con grande precisione i dati sperimentali, tuttavia i modelli di Liang e Liu e di Liang e Qiu sono caratterizzati dallo stesso andamento di λ_c in funzione di ϕ_{BN} , ma le curve sono traslate in un caso verso l'altro e in uno verso il basso rispetto ai valori misurati. Nel caso della grafite, invece, ad eccezione del modello *upper bound*, tutti i modelli sottostimano nettamente i dati sperimentali per $\phi_{grafite} < 0.3$, a testimonianza del fatto che i *network* conduttivi che si sono ottenuti sono spessi e resistenti già per basse frazioni volumetriche di carica.

Si sono ottenuti dei valori di λ_{bulk} superiori a $1 W/mK$ solamente per i compositi caricati con almeno il 30 % ponderale di grafite, mentre se si considera solamente la conducibilità radiale si è ampiamente superata questa soglia per compositi caricati con il 15 % di grafite e il 30 % di nitrato di boro. Pertanto determinati compositi possono potenzialmente sostituire i materiali metallici in determinate applicazioni.

Infine, per quanto riguarda possibili sviluppi futuri rispetto a questo lavoro, si sono individuati i seguenti:

- Nonostante in questo studio non si sia riusciti ad ottenere la diminuzione di conducibilità termica voluta a causa della rottura di una buona parte delle microsfere di vetro cave K37, queste microcariche hanno comunque riportato proprietà meccaniche importanti soprattutto in termini di sforzo di snervamento e di modulo elastico a flessione, in relazione a quelle che si sono ottenute utilizzando le iM16K. Inoltre, dalle foto realizzate al SEM, si può osservare che, a differenza delle K1 le quali sono completamente macinate, una certa quantità è rimasta integra. Pertanto uno sviluppo interessante riguarda sicuramente la realizzazione di *compound* caricati con le microsfere cave di vetro K37 in estrusori maggiormente complessi rispetto a quello utilizzato sperimentalmente, dotati di coclee laterali che permettano di introdurre le microsfere nel polimero già fuso e quindi di amalgamarle senza romperle. È importante, inoltre, avere un profilo vite adatto alla lavorazione del PP caricato con microsfere cave, avente una specifica geometria dei *kneading elements*, la quale ottimizza il prodotto finale.
- Per quanto riguarda i polimeri termicamente conduttivi, uno sviluppo interessante potrebbe riguardare sicuramente la realizzazione di *compound* caricati allo stesso tempo sia con cariche nanometriche, quali i nanotubi di carbonio, che con cariche micrometriche, quale la grafite. Le cariche nanometriche sono, infatti, attualmente non sostenibili se presenti in elevate quantità sia da un punto di vista economico che tecnologico, pertanto si potrebbe pensare di utilizzare piccole quantità di cariche nanometriche ad agire come ponte tra le cariche micrometriche in modo da avere un notevole miglioramento della conducibilità termica ed elettrica, accompagnato anche da un incremento del modulo elastico e della resistenza alle elevate temperature.
- Da un punto di vista teorico, invece, sarebbe interessante lo sviluppo di modelli in grado di prevedere la conducibilità termica di compositi a matrice polimerica caricati con materiali aventi conducibilità termica molto superiore alla matrice, quali ad esempio la grafite. Escludendo i modelli del primo ordine (*lower bound*, *upper bound* e modello di Bruggeman), i quali sono poco precisi, anche i modelli del secondo ordine non rappresentano bene i dati sperimentali, in quanto presuppongono in alcuni

casi che le particelle siano isolate, in altri che si formino *network* conduttivi solamente al di sopra di determinate frazioni volumetriche di carica, in altri ancora che si formino dei percorsi conduttivi già per basse ϕ_f , ma che essi non siano spessi e resistenti come verificato sperimentalmente dai risultati ottenuti.

Riferimenti bibliografici

Manuali/testi

- “Co-Rotating Twin-Screw Extruders”, K. Kohlgrüber, HANSER, 2007
- “Handbook of polypropylene and polypropylene composites”, H.G. Karian, 2nd edition, MARCEL DEKKER, 2003
- “Plastics additives handbook”, Zweifel-Maier-Schiller, 6th Edition, HANSER, 2009
- “Manuale delle materie plastiche”, H. Saechtling, 7th Edition, TECNICHE NUOVE, 2009
- “R&D Report SUMITOMO KAGAKU”, vol. I, Sumitomo Chemical Co., 2010
- “Functional Fillers for Plastics”, M. Xanthos, 2nd updated and enlarged edition, WILEY-VCH, 2010
- “Polypropylene Handbook”, N. Pasquini, 2nd Edition, HANSER, 2005

Articoli

- Liang J.Z., Li F.H., Heat transfer in polymer composites filled with inorganic hollow microspheres: A theoretical model, College of Industrial Equipment and Control Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, China, Polymer Testing, 2007
- Skochdopole R.E., The thermal conductivity of foam plastics, Eng. Prog., 1961
- Chen Z.S., Qian J., Ye Y.H., Theoretical derivation of effective thermal conductivity of composites, J. Chin. Univ. Sci. Technol., 1992
- Liang J.Z., Li F.H., Simulation oh heat transfer in hollow-glass-bead-filled polypropylene composites by finite element method, Polym. Test., 2007

Liang J.Z., Li F.H., Measurement of thermal conductivity of hollow glass bead filled polypropylene composites, *Polym. Test.*, 2006

Liang J.Z., Liu G.S., A new heat model of inorganic particulate-filled polymer composites, *J Mater Sci*, 2009

Liang J.Z., Thermal conductivity of PP/Al(OH)₃/Mg(OH)₂ composites, *J Polym Eng*, 2012

Liang J.Z., Estimation of the thermal conductivity of PP/Al(OH)₃/Mg(OH)₂ composites, Research Division of Green Function Materials and Equipment, School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, China, 2012

Liang J.Z., Qiu Y.L., *Mod. Plast. Process. Appl.*, 2008

Zhu B.L., Zheng H., Wang J., Ma J., Wu J., Wu R., Tailoring of thermal and dielectric properties of LDPE-matrix composites by the volume fraction, density, and surface modification of hollow glass microsphere filler, Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, China, 2013

King J. A., Johnson B.A., Via M. D., Ciarkowski C. J., Effects of Carbon Fillers in Thermally Conductive Polypropylene Based Resins, Department of Chemical Engineering, Michigan Technology University, Michigan, 2009

Shen Z., Bateman S., Wu D.Y., McMahon P., Dell'Olio M., Gotama J., The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites, CSIRO Materials Science and Engineering, Highett, Australia, 2008

Kim H. S., Jang J., Yu J., Kim S. Y., Thermal conductivity of polymer based on the length of multi-walled carbon nanotubes, Nanomaterials Science and Engineering, Korea University of Science and Technology, Daejeon, Republic of Korea, 2015

Chen H., Ginzburg V.V., Yang J., Yang Y., Liu W., Huang Y., Du L., Chen B., Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and application, Dow Chemical Company, USA, 2016

Lee G., Park M., Kim J., Lee J.I., Yoon H.G., Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler, Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, South Korea, 2005

Bigg D.M., R.G. Barry Corporations, Columbus, Ohio, USA, 1994

Gurland J., Trans Met Soc AIME, 1966

Torquado S., J Appl Phys, 1985

Hashin Z., Shtrikman S., J Appl Phys, 1962

Hamilton R.L., Crosser O.K., Ind Engr Chem Fund, 1962

Hatta H., Taya M., J Appl Phys, 1985

Nielsen L.E., Ind Engr Chem Fund, 1974

Agari Y., Uno T., Jour Appl Polym Sci, 1986

Agari Y., Tanaka M., Nagai S., Jour Appl Polym Sci, 1987

Agari Y., Ueda A., Tanaka M., Nagai S., Jour Appl Polym Sci, 1990

Agari Y., Ueda A., Nagai S., Jour Appl Polym Sci, 1993

Hatta H., Taya M., Kulacki F.A., Harder J.F., J Compos Mater, 1992

Siti web

<http://www.corepla.it/documenti/0357b237-cc4b-4159-9cb6-5541b85001d0/Plastica++I+fatti+del+2012.pdf>

https://www.polimerica.it/articolo.asp?id=19454&from_rss=yes

<https://www.brabender.com/en/chemical/products/drive-units/plastograph-ec/>

https://www.plasticmetal.it/files/unyka_35-45-55_01-01-2004.pdf

<https://www.studocu.com/it/document/universita-politecnica-delle-marche/biomateriali/appunti/appunti-caratterizzazione-morfologica-biomateriali-aa-20162017/891693/view>

<https://www.tek.com/keithley-low-level-sensitive-and-specialty-instruments/keithley-high-resistance-low-current-electrom>

<http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/sdt.pdf>

<http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf>

<https://www.materieplastiche.eu/pe-pp-pvc/polipropilene.html>

<https://www.poliespanse.it/polipropilene-espanso.html>

<https://www.xpolymers.it/conduttivi-termicamente.html>

<https://bearplast.it/termoplastici-termicamente-conduttivi>

<http://www.plastix.it/piu-calore-nel-mondo-nano>

<https://www.lati.com/it/prodotti/termicamente-conduttivi>

Presentazioni aziendali

Presentazioni aziendali SIRMAX S.p.A.

Presentazione aziendale Braskem

Presentazione aziendale Gruppo Maip

Presentazione aziendale Birla Carbon

Presentazione aziendale nanocyl

Presentazione aziendale IMERYS