

Università degli studi di Padova

Facoltà di Ingegneria

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA – SETTORE MATERIALI

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI



TESI DI LAUREA TRIENNALE

**MATERIALI POLIMERICI COMPOSITI
ELETTRICAMENTE CONDUTTIVI A BASE DI
POLIAMMIDE 6**

Relatore: Prof.ssa Giovanna Brusatin

Correlatore: Manuela Scaini

Laureando: Mattia Pasut

Anno Accademico 2010-2011

1	INTRODUZIONE:	5
2	NORD COLOR S.P.A.	6
2.1	UN PO' DI STORIA DELL'AZIENDA	6
2.2	PRODUZIONE	8
3	COMPOUNDING	9
3.1	DEFINIZIONE	9
3.2	ADDITIVI	9
3.3	COMPOUNDER	11
4	TIPOLOGIE DI FILLER UTILIZZATI NEI POLIMERI CONDUTTIVI	12
4.1	CARBON BLACK.....	12
4.2	GRAFITE	12
4.3	FIBRE DI CARBONIO	13
4.4	MULTI-WALLED NANOTUBE.....	14
4.5	FIBRE D'ACCIAIO.....	15
5	MECCANISMI DI CONDUZIONE	16
5.1	INTRODUZIONE.....	16
5.2	CONDUZIONE NEI COMPOSITI.....	16
5.2.1	<i>Connettività</i>	16
5.2.2	<i>Percolation theory</i>	17
5.2.3	<i>Effective media theories (teorie della media efficace)</i>	17
5.2.4	<i>Processi di trasporto delle cariche nei compositi</i>	18
5.2.5	<i>Contatti tra le particelle</i>	19
5.2.6	<i>Temperatura nel punto di contatto</i>	20
5.3	INFLUENZA DELLE CARATTERISTICHE DEL FILLER SULLA CONDUCIBILITÀ	22
5.3.1	<i>Dimensioni del filler</i>	22
5.3.2	<i>Durezza del filler</i>	22
5.3.3	<i>Forma del filler</i>	22
5.4	INFLUENZA DELLA MATRICE POLIMERICA SULLA CONDUCIBILITÀ.....	24
5.4.1	<i>Proprietà elastiche interne</i>	24
5.4.2	<i>Proprietà termiche</i>	24
5.4.3	<i>Stabilità e durata</i>	24
5.5	INFLUENZA DELLE PROPRIETÀ SUPERFICIALI DEL FILLER E DEL POLIMERO.....	25
6	STRUMENTAZIONE E TIPOLOGIE DI PROVE UTILIZZATE:	26
6.1	BILANCIA ELETTRONICA DI PRECISIONE	26
6.2	MELT FLOW TESTER (MFI).....	26
6.3	PROVE DI RESILIENZA:.....	28
6.3.1	<i>Izod (norme ISO 180)</i>	28

6.3.2	Charpy (norme ISO 179)	28
6.4	DINAMOMETRO	29
6.4.1	Prova a trazione: norme ISO R527	29
6.4.2	Prove a flessione: norme ISO 178	29
6.5	PROVE TERMICHE	30
6.5.1	Test Vicat (ISO 306)	31
6.5.2	Test HDT (ISO 75).....	31
6.6	MISURE DI RESISTIVITÀ DI VOLUME E SUPERFICIE (IEC 60093).....	32
6.6.1	Resistività di volume	32
6.6.2	Resistività superficiale.....	33
7	APPLICAZIONI:.....	34
7.1	INTRODUZIONE.....	34
7.1.1	Dissipazione elettrostatica (ESD).....	34
7.1.2	Schermo contro l'interferenza di campi elettromagnetici (EMI) o radiofrequenze (RFI).....	36
8	MATERIALI TESTATI.....	38
8.1	FORMULAZIONI DEI MATERIALI.....	38
8.1.1	PA 6 caricati con fibre d'acciaio.....	38
8.1.2	PA 6 caricato con fibra di carbonio	39
8.2	DATI OTTENUTI NELLE PROVE	40
8.2.1	PA 6 caricati con fibre d'acciaio.....	40
8.2.2	PA 6 caricato con fibra di carbonio	42
8.2.3	Conclusioni	44

1 Introduzione:

La produzione e l'utilizzo di polimeri compositi conduttivi è in continua crescita, ciò è dovuto soprattutto alla possibilità di unire i vantaggi dei materiali plastici; basso costo, basso peso specifico, buona formabilità e lavorabilità, con bassi livelli di resistività che invece non sono una caratteristica dei polimeri tradizionali. Tutto questo permette il loro utilizzo in applicazioni che possono andare dallo schermo contro interferenze elettromagnetiche (EMI o RFI), alla dissipazione elettrostatica (ESD), fino alla sostituzione di componenti in metallo. L'obiettivo del presente elaborato è di un confronto per lo stesso tipo di materiale PA 6 tra diverse tipologie di filler conduttivi (fibre d'acciaio e fibre di carbonio), diverse quantità di carica (per il PA 6 con fibre di carbonio), e diverso processo di miscelazione del filler con la matrice polimerica (per il PA 6 con fibre d'acciaio) al fine di ottenere un materiale che presenti basse resistività superficiali e di volume senza pregiudicarne le caratteristiche meccaniche e termiche. Nella prima parte della tesi verranno presentate alcune tipologie di filler utilizzati per la produzione di polimeri compositi conduttivi. Seguirà una trattazione teorica dei meccanismi di conduttività nei compositi, dell'influenza delle caratteristiche del filler e della matrice polimerica sulla conduttività media del composito. Poi, nella sezione successiva verranno illustrate le strumentazioni di laboratorio, le prove utilizzate e alcune delle applicazioni possibili per i polimeri conduttori. Infine verranno presentate le diverse formulazioni, i dati ottenuti dalle prove e successivamente si procederà al confronto dei risultati ottenuti per i diversi materiali testati.

2 Nord Color s.p.a.

2.1 Un po' di storia dell'azienda

Nel 1981 nasce, presso la zona industriale Ponte Rosso di San Vito al Tagliamento, la Nord Color, iniziando la propria attività nella produzione di *compounds* termoplastici colorati su misura grazie a tre linee di estrusori monovite. In figura 1 (a) si può osservare come si presentava lo stabilimento in quegli anni, mentre in figura 1 (b) è rappresentato il primo storico marchio aziendale.

Figura 1



(a) primo impianto industriale; (b) primo marchio aziendale (fonte N.C.).

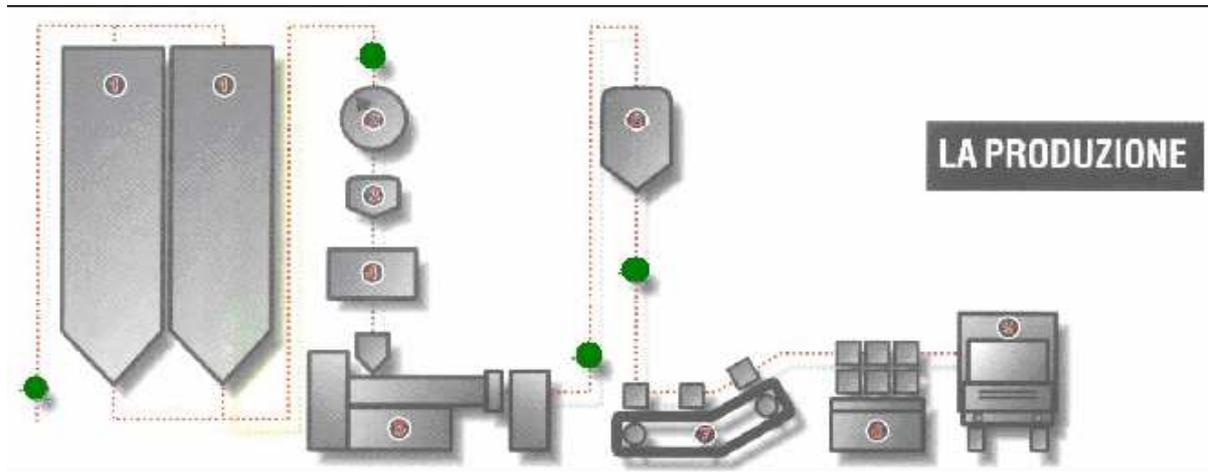
Il 1983 vede lo sviluppo del primo laboratorio di controllo qualità, nonché la messa in opera del primo impianto pilota per lo sviluppo delle nuove formulazioni. Tre anni più tardi viene ampliato il laboratorio con l'installazione del primo *color-matching* strumentato. Inoltre viene effettuato un altro importante passo: si provvede all'installazione della prima linea di estrusione bivate. Il 1988 è caratterizzato dalla nascita del marchio di prodotto "Dafne®", che costituirà la radice dei nomi commerciali che contraddistingueranno le varie famiglie di *compounds* prodotti. Trascorrono altri tre anni e, presso gli "underwriters laboratories", viene certificato il primo materiale (ABS) autoestinguente UL94 classe V0. Un'importante svolta avviene nel 1995 quando Europak s.p.a, leader nel settore dell'imballaggio industriale in polistirolo espanso, acquista la totalità del pacchetto azionario Nord Color s.p.a.. Nel 1999 i processi produttivi vengono completamente automatizzati, grazie ad un nuovo impianto di trasporto pneumatico, ed integrati con un nuovo reparto di confezionamento automatico in grado di spedire materiale in svariate tipologie di imballo. In figura 2 è riportato lo schema dell'impianto produttivo che prevede le seguenti sezioni:

1. stoccaggio materie prime;
2. pesatura dei componenti che andranno a costituire il *compound*;

3. miscelazione di quanto è stato pesato;
4. dosaggio negli estrusori tramite dosatori monovite;
5. estrusori;
6. omogeneizzazione del prodotto in appositi silos;
7. reparto di confezionamento automatico;
8. stoccaggio in magazzino;
9. spedizione.

I pallini verdi che si trovano lungo lo schema indicano i controlli qualità.

Figura 2



Schematizzazione del ciclo di produzione (fonte[10]).

Nel 2000 viene certificato il sistema qualità aziendale secondo ISO 9001:1994, certificando così anche il reparto ricerca e sviluppo ed i laboratori. Due anni più tardi viene realizzato un nuovo edificio adibito ad uso laboratori per controllo qualità, ricerca e sviluppo ed impianto pilota. Il sistema di qualità viene anche aggiornato in base alle nuove Vision 2000. Pochi mesi dopo sorgono nuovi uffici direzionali con sala conferenze per *training* tecnici e commerciali. In figura 3 (a) si può vedere la facciata esterna rinnovata ed in figura 3 (b) è riportato il nuovo marchio aziendale.

Figura 3



(a)



(b)

(a) come si presenta attualmente la N.C. spa.; (b) attuale marchio aziendale (fonte N.C.).

2.2 Produzione

Il reparto produttivo è ripartito in due divisioni:

- o produzione *compound*: sono presenti otto linee di estrusione bivate con portate da 150 a 1000 kg/h completamente automatizzate. La capacità produttiva è compresa tra 8000 e 12000 tonnellate l'anno;
- o produzione *masterbatch*: otto linee di estrusione (mono e bivate) con portate da 2 a 500 kg/h. Si producono *masterbatch* di coloranti (trasparenti, coperti, metallizzati) e di additivi. Possono essere realizzati campioni e piccoli lotti di colori normali e speciali, realizzati su basi specifiche (in figura 4 sono riportati alcuni esempi di campioni di *masterbatch*). La capacità produttiva varia da 2500 e 3000 tonnellate l'anno.

Figura 4



Campioni di masterbatch coloranti.

Il reparto ricerca e sviluppo è dedicato allo studio ed all'industrializzazione di nuove formulazioni su specifiche esigenze del cliente, così facendo ogni anno vengono realizzati in media 300 nuovi prodotti. Sono disponibili settemila formulazioni colore ed oltre diecimila formulazioni polimeriche. Per quanto riguarda l'estensione territoriale, lo stabilimento si sviluppa su una superficie totale di circa ventimila metri quadri, dei quali novemila sono dedicati alla produzione, quattromila ai magazzini, quattrocento circa per i laboratori e mille per gli uffici. Dall'anno della propria fondazione, Nord Color s.p.a. ha avuto uno sviluppo progressivo costante, conseguenza dell'organizzazione e della politica adottate nel corso degli anni novanta, da quando in pratica è cresciuto l'interesse per qualità e servizi offerti. L'obiettivo attuale consiste nel raggiungimento della produzione e commercializzazione di tecnopolimeri termoplastici sviluppati e progettati su precise richieste tecniche ed estetiche, attraverso una filosofia aziendale basata su qualità e competitività, ma soprattutto sul servizio. Questa politica, oltre ad aver rafforzato la presenza dell'azienda nel mercato nazionale, ne ha imposto la presenza anche in campo internazionale.

3 Compounding

3.1 Definizione

Da più di venticinque anni il consumo volumetrico mondiale di materiale plastico ha superato quello dell'acciaio ed in questo ultimo periodo il divario si è notevolmente accentuato. Sono le particolari proprietà di questi materiali che ne comportano l'attuale utilizzo intensivo. I polimeri plastici, infatti, sono facilmente modellabili in forme complesse, sono isolanti termici ed elettrici, sono leggeri e flessibili, possono essere trasformati con costi ridotti nonché, nel caso di strutture amorfe, sono trasparenti. Purtroppo, però, le resine pure e semplici sono caratterizzate da scarse proprietà meccaniche, specialmente se raffrontate con quelle dei materiali metallici. Tuttavia, grazie alla spinta ricevuta negli ultimi anni dal settore delle materie plastiche con la crescente evoluzione delle conoscenze tecnico-scientifiche, si è riusciti ad impiegare le resine polimeriche in ambiti di alto interesse quali i trasporti, l'elettronica, l'edilizia, il tessile, per non parlare degli utilizzi in campo militare. Tutto questo è possibile perché sempre più spesso i polimeri vengono modificati per migliorarne la lavorabilità e le proprietà non solo meccaniche, ma anche chimico-fisiche o semplicemente estetiche. Il processo impiegato per ottenere questa trasformazione viene definito *compounding*, e consiste nella miscelazione di un materiale polimerico con additivi e/o un'altra resina plastica (il *compound* rappresenta il prodotto così ottenuto). Per poter realizzare questo processo si rende necessario l'impiego di una particolare macchina denominata *compounder*.

3.2 Additivi

Gli additivi sono componenti fondamentali di una formulazione polimerica. Essi permettono, infatti, di modificare pesantemente le qualità di un materiale polimerico. Possono trovarsi allo stato solido o liquido e si distinguono in base alla funzione svolta:

- stabilizzanti: sono aggiunti ai polimeri per prolungarne la vita utile, proteggendoli dal degrado causato da ossigeno, acqua, energia luminosa e termica. Alcuni stabilizzanti agiscono direttamente durante la trasformazione, mentre altri intervengono nelle applicazioni successive cui è destinato il materiale;
- rinforzi e cariche: sono impiegati per impartire determinate caratteristiche meccaniche, di rigidità e di resistenza;
- coloranti: fanno parte di questa categoria pigmenti e *masterbatch*; sono usati per

impartire la colorazione voluta ai manufatti realizzati col materiale polimerico.

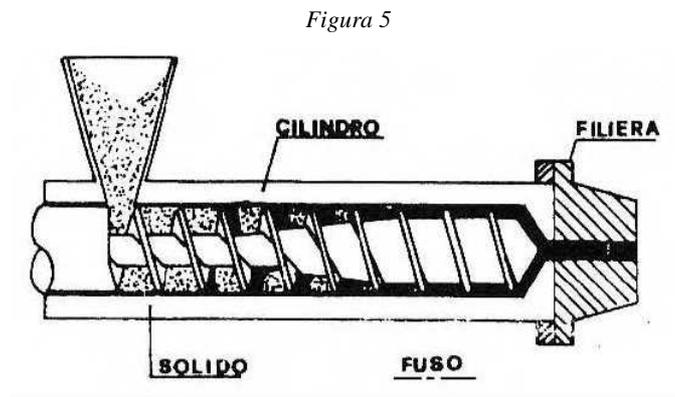
Devono essere compatibili con esso, oltre che chimicamente e termicamente stabili;

- o plastificanti: sono molecole a basso peso molecolare che riducono la temperatura di transizione vetrosa del polimero, migliorandone la lavorabilità ed aumentandone la flessibilità;
- o ritardanti di fiamma: la maggior parte dei polimeri, essendo molecole organiche, sono facilmente infiammabili, si aggiungono allora particolari sostanze che ne aumentano la resistenza alla combustione;
- o autoestinguenti: grazie a questi additivi, anche se si verifica la combustione, una volta tolta la fiamma di alimentazione dell'incendio, si spegne automaticamente anche il materiale incendiato;
- o antistatici: la maggior parte dei polimeri sono cattivi conduttori e tendono a caricarsi elettrostaticamente. Questi additivi attirano l'umidità dall'aria sulla superficie del materiale plastico, migliorandone la conducibilità superficiale e riducendo la probabilità di scintille o scariche.

L'aggiunta degli additivi influisce anche sulle condizioni di trasformazione: per alcuni di loro, infatti, sussiste il rischio di degradazione termica, per cui non si deve superare un determinato limite superiore di temperatura e di permanenza nel *compounder*. Inoltre, l'abbondante presenza di queste sostanze può rendere difficoltoso l'ottenimento di una buona dispersione dei componenti, per cui si rende necessaria una miscelazione della mescola più spinta. Una particolare menzione meritano i rinforzi e le cariche, poiché questi influiscono sulle prestazioni meccanico-fisiche del singolo polimero. È un settore soggetto ad uno studio intenso e con le conoscenze attuali si è ridotto il divario tra resine e metalli, raggiungendo prestazioni prossime a quelle del magnesio e dell'alluminio[3]. I rinforzi consistono in fibre di vetro, di carbonio, di nylon, di acciaio inox ed aramidiche, mentre le cariche prevalentemente impiegate sono carbonato di calcio, talco, mica, biossido di titanio e caolino. Una menzione a parte può essere fatta per gli additivi aggiunti con lo scopo primario di migliorare le caratteristiche di conducibilità del materiale. Tra i principali filler conduttivi ricordiamo: fibre d'acciaio, fibre di carbonio, carbon black, grafite, Multi Wall Nanotube, ecc.

3.3 Compounder

Una macchina operatrice, per poter produrre *compound*, deve essere in grado di fondere la matrice polimerica e di disperdere ed omogeneizzare gli additivi in essa: queste funzioni sono concentrate nell'estrusore. In figura 5 è raffigurato uno schema di tale macchina. La tecnica dell'estrusione consiste nel forzare il materiale fluido, tramite un meccanismo a vite, ad attraversare una filiera opportunamente dimensionata. Oltre che per produrre *compound* questa tecnologia viene sfruttata per realizzare direttamente manufatti, come tubi o lastre .



4 Tipologie di filler utilizzati nei polimeri conduttivi

In questa sezione verranno presentati alcuni dei principali filler conduttivi utilizzati per la produzione di compositi con caratteristiche di bassa resistività.

4.1 Carbon black

Con il termine carbon black ci si riferisce ad un gruppo di prodotti industriali ottenuti mediante combustione incompleta o decomposizione termica di prodotti petroliferi pesanti in condizioni controllate. Ha l'aspetto di una fine polvere nera ed è costituito essenzialmente da carbonio. La maggior parte del carbon black prodotto viene utilizzato come riempitivo di rinforzo nelle gomme, avendo anche buone proprietà di conduzione elettrica viene inoltre impiegato anche come filler nella produzione di plastiche conduttrici. Esistono diverse tipologie di carbon black prodotti, con proprietà e costi diversi a seconda del processo di produzione e della quantità di impurità presenti. Per quanto riguarda i carbon black altamente conduttivi essi presentano un rapporto area superficiale/volume elevato e sono altamente porosi [6]. Inoltre hanno la tendenza a disporsi all'interno della matrice secondo strutture ramificate, in questo modo la quantità di filler necessaria a rendere conduttivo il composito è minore rispetto ad additivi che non presentano queste caratteristiche.

Figura 6

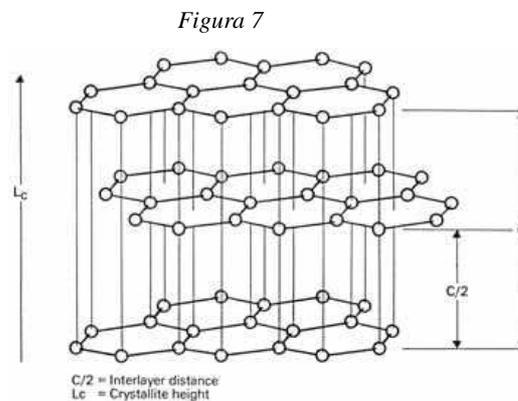


Carbon Black [fonte 7]

4.2 Grafite

La grafite è una delle forme allotropiche del carbonio. Essa è composta da atomi di carbonio ibridizzati sp^2 , essi si organizzano in strutture planari costituite da celle esagonali (figura 7). Gli atomi dello stesso piano sono legati assieme da legami covalenti instaurati dagli orbitali sp^2 mentre i diversi piani sono legati tramite forze di Van Der Waals. La delocalizzazione

degli orbitali p_z del carbonio permette una buona libertà di movimento agli elettroni lungo i piani. Questo rende la grafite un materiale altamente anisotropo; caratterizzato da una buona conducibilità, sia termica che elettrica, parallelamente rispetto ai piani e un comportamento isolante perpendicolarmente ad essi. Lo stesso comportamento si riscontra per quanto riguarda le proprietà meccaniche; elevato modulo di elasticità parallelamente ai piani mentre un basso modulo perpendicolarmente ad essi. In ogni caso la grafite presenta valori di conducibilità di molto inferiori rispetto al carbon black, inoltre il suo utilizzo come riempitivo pregiudica fortemente le proprietà meccaniche del materiale; questo ne esclude l'utilizzo in un'ampia gamma di applicazioni. La grafite viene inoltre utilizzata per dare al materiale proprietà quali autolubrificazione e conducibilità termica.

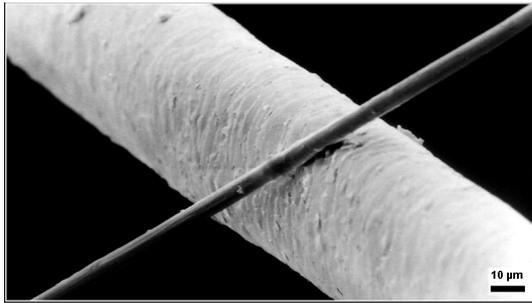


Rappresentazione dei piani cristallini della grafite

4.3 Fibre di carbonio

Sono composte da almeno il 92% (in peso) di carbonio possono essere sia cristalline, sia amorfe, sia semicristalline, nella forma cristallina la struttura è uguale a quella della grafite. Mentre nella forma amorfa i piani che si sviluppano non sono paralleli tra loro. La percentuale di struttura grafitica nella fibra può variare dallo 0 al 100% e di conseguenza variano le caratteristiche di anisotropicità delle fibre [12]. Vengono utilizzate soprattutto come fibre di rinforzo nei materiali polimerici grazie ad una buona combinazione di resistenza, rigidità e densità, inoltre essendo conduttrici vengono impiegate per impartire conducibilità elettrica e termica al composito [8]. Le fibre di carbonio si ottengono per pirolisi di fibre polimeriche chiamate precursori, generalmente PAN.

Figura 8

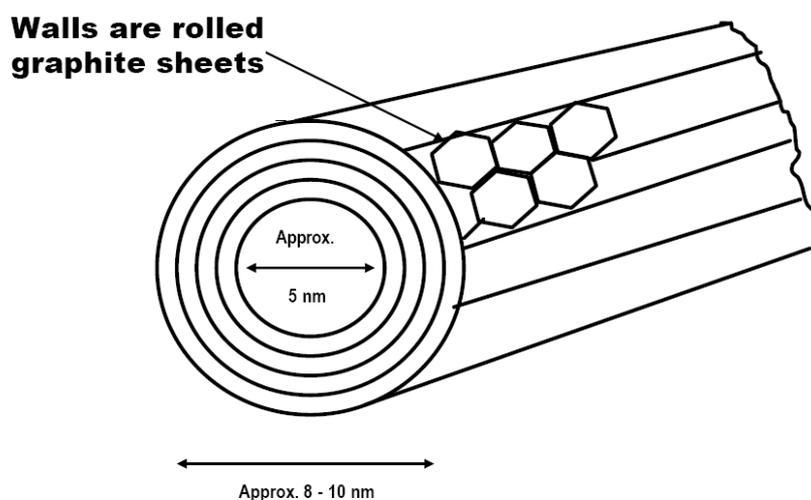


Fira di carbonio confrontata con un capello umano (Fonte [8])

4.4 Multi-walled Nanotube

I multi-walled nanotube sono formati da più nanotubi di carbonio disposti concentricamente uno nell'altro (figura 9) e legati assieme da forze di Van Der Waals. Un singolo nanotubo è costituito da un piano di grafite (grafene) arrotolato su se stesso in modo tale da formare un cilindro cavo e chiuso alle estremità da una mezza molecola di fullerene. Questa struttura fa sì che i nanotubi siano caratterizzati da una forte anisotropia delle loro proprietà meccaniche e di conducibilità termica ed elettrica. Un'importante caratteristica è data dalla combinazione di elevata rigidità nei confronti di carichi modesti unita ad una alta flessibilità per carichi elevati, ciò permette elevate deformazioni senza rotture. Un limite alla diffusione di questo tipo di filler è dato dal suo costo e dalle cautele che si è costretti ad assumere per il suo utilizzo in sicurezza. Da sottolineare anche il fatto che è necessario caricare una quantità molto minore di MWNT per ottenere una conducibilità soddisfacente del composito rispetto, ad esempio, al carbon black [4].

Figura 9



Struttura di un multi-walled nano tube

4.5 Fibre d'acciaio

Si tratta di microfibre d'acciaio dal diametro di 8-11 μm utilizzate soprattutto per impartire al materiale composito bassi valori di resistività. Queste fibre metalliche combinano la flessibilità delle tradizionali fibre con la resistenza a elevate temperature e la conducibilità termica ed elettrica tipica dell'acciaio. Vengono aggiunte al polimero soprattutto per creare materiali compositi che permettano una riduzione EMI per dissipazione e assorbimento e permettono di ottenere un peso specifico del materiale relativamente basso [10].

5 Meccanismi di conduzione

5.1 Introduzione

In questo capitolo verranno introdotte alcune teorie che spiegano come un materiale composito possa diventare conduttore mediante l'aggiunta di filler conduttivi. Inoltre verrà fatta un'analisi su come il tipo di filler utilizzato, le sue caratteristiche e quelle della matrice polimerica possono incidere sul valore della conducibilità del composito e in seguito verranno trattati i meccanismi di trasporto delle cariche nei materiali compositi.

5.2 Conduzione nei compositi

La conducibilità dei polimeri compositi dipende essenzialmente dalla frazione in volume del riempitivo contenuto nella plastica. Per basse frazioni di filler la distanza media tra le particelle conduttrici è troppo ampia perché vi sia passaggio di elettroni da una particella all'altra, quindi la conducibilità è limitata dalla presenza della matrice polimerica. Quando viene caricata una quantità sufficiente di riempitivo le particelle si avvicinano e si formano delle connessioni tra esse; fino alla formazione di un percorso conduttore che si estende lungo matrice polimerica. Il contenuto corrispondente di riempitivo viene chiamato soglia di conducibilità (percolation threshold). In questo intervallo di concentrazione del filler la conducibilità cambia drasticamente di alcuni ordini di grandezza per piccole variazioni del filler introdotto. Infine per elevate frazioni di riempitivo caricate si crea un reticolo conduttore tridimensionale, a questo punto aumentando la quantità di filler la conducibilità cresce molto poco. Come vedremo più avanti la quantità di riempitivo necessario per ottenere questo effetto varia fortemente in funzione sia delle sue caratteristiche sia delle caratteristiche della matrice polimerica.

5.2.1 Connettività

Il concetto di connettività venne introdotto per descrivere e classificare materiali composti da più fasi. Ciascuna fase può essere connessa in zero, una, due o tre dimensioni. Nel caso di un sistema composto da due materiali esso viene descritto da una combinazione di due cifre (es. *a-b*) ciascuna delle quali può assumere valori da 0 a 3 descrivendo così la dimensione su cui si estende la connessione di ciascuna fase. Per esempio per compositi le cui particelle

conduttrici sono totalmente circondate dalla matrice polimerica avremo un sistema 0-3. Mentre nel caso in cui le particelle formino un reticolo tridimensionale continuo avremo un sistema 3-3.

5.2.2 Percolation theory

Questa teoria dà una descrizione del comportamento del materiale composito, per quantità di filler vicine alla soglia di conduttività, basandosi sulla probabilità che si creino dei contatti tra le particelle conduttrici. Questo modello considera la presenza di un reticolo infinito regolare e periodico all'interno della matrice. Un punto del reticolo viene scelto casualmente con probabilità P . I punti sono collegati al punto adiacente con un "ponte" conduttore. Alla probabilità critica P_c si forma un gruppo conduttore infinito all'interno del reticolo, cioè si forma un percorso conduttivo e la conduttività σ del reticolo passa da zero ad un valore finito. Al di sopra di P_c la conducibilità σ cresce con una relazione del tipo:

$$\sigma(P) \propto (P - P_c)^n \quad (1)$$

con n che va da 1.65 a 2 per reticoli tridimensionali e P_c è denominata soglia di conduttività. In questo modello vengono ipotizzate conducibilità nulla per la matrice e infinita per il filler. Nei sistemi reali questo non è vero visto che ogni materiale ha conducibilità finita, quindi per poter calcolare la frazione di volume v_c alla quale si presenta la soglia di conducibilità è necessario l'utilizzo di fattori correttivi.

5.2.3 Effective media theories (teorie della media efficace)

In questa teoria le particelle conduttive sono considerate completamente circondate da una miscela, la quale possiede la conducibilità media del materiale composito. Questo modello viene applicato soprattutto a sistemi in cui le cui fasi sono ben separate, per poter spiegare i valori medi delle proprietà elettriche e termiche del materiale composito. Esistono due casi principali, chiamati caso simmetrico e asimmetrico. Nel caso simmetrico si assume che il materiale composito sia costituito da una miscela casuale di particelle sferiche o ellissoidali dei suoi due o più componenti. Quando uno dei costituenti è un conduttore allora sarà possibile osservare con una certa probabilità la transizione isolante-conduttore. Nel caso asimmetrico invece la superficie di un componente è completamente ricoperta dall'altro; in questo caso non è possibile osservare la transizione isolante-conduttore.

5.2.4 Processi di trasporto delle cariche nei compositi

Nei materiali costituiti da due fasi, una conduttrice e una isolante, si deve tener conto di tre casi in cui può o meno avvenire trasporto di carica ed essi sono governati dalla distanza tra le particelle conduttrici.

- (i) Nel caso di compositi caricati ben al di sotto della soglia di conducibilità la distanza media tra due particelle di riempitivo è ampia (o comunque maggiore di 10 nm), questo significa che non sono possibili meccanismi di trasporto di carica tra una particella e l'altra; quindi il materiale presenterà un valore di conducibilità vicino a quello della matrice polimerica.
- (ii) Nel secondo caso le particelle sono ben separate ma presentano una distanza media minore di 10 nm. In questo caso in presenza di campi elettrici sono possibili fenomeni di tunneling tra particelle vicine. La presente equazione mostra la dipendenza della corrente di tunneling dal campo elettrico.

$$j_{Tunneling} = A \cdot E^n \cdot \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad (2)$$

Il fattore $(-B/E)$ rappresenta la probabilità che i portatori di carica transitino dal filler alla matrice e viceversa, mentre B rappresenta la barriera d'energia tra il riempitivo e il polimero che l'elettrone deve superare, A , B , n sono costanti ed E è il campo elettrico applicato.

Alternativamente l'elettrone sempre sottoposto ad un campo elettrico esterno può spostarsi tramite meccanismo di hopping, descritto da:

$$j_{hopping} = A_R \cdot T^2 \cdot \exp\left(\frac{K \cdot E^{1/2} \Phi}{k_B \cdot T}\right) \quad (3)$$

In cui $A_f = 1.2 \times 10^6$ è la costante di Schottky-Richardson, K è una costante, Φ è la funzione lavoro del riempitivo, k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura e E è il campo elettrico applicato. Per valori di carico del filler vicini alla soglia di conduttività la resistività del materiale composito dipende dalle proprietà della

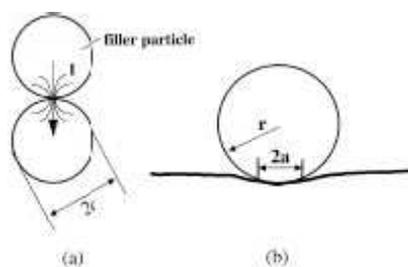
matrice polimerica, del filler, dell'interfaccia tra i due e dal grado di dispersione del riempitivo nel polimero.

- (iii) Per valori di carico del riempitivo abbastanza elevati le particelle conduttrici si troveranno in intimo contatto toccandosi l'una con l'altra. In questo caso la conduzione avviene attraverso la struttura continua formata dalle particelle di riempitivo, quindi il valore della conducibilità dipenderà soprattutto dalle proprietà delle particelle di filler e dal contatto tra esse.

5.2.5 Contatti tra le particelle

La resistenza nei punti di contatto tra le particelle sono la causa principale della resistività totale del materiale. Due sono gli effetti principali della resistenza di contatto: la resistenza di costrizione e la resistenza di tunneling (in accordo con Eq. 2). Le zone di contatto (Figura 10) sono le zone in cui la resistenza è maggiore, questo causa perdite di energia dovute ad effetto Joule durante il passaggio di corrente attraverso il composito; ciò può provocare un forte innalzamento della temperatura nelle vicinanze della zona di contatto provocando così una variazione delle proprietà del materiale.

Figura 10



(a) Particelle rigide in contatto

(b) Punto di contatto tra particelle con raggio di contatto a finito (Fonte [1])

Per il calcolo della resistenza di costrizione le particelle vengono assunte come sfere rigide con modulo di Young infinito, in questo modo le sfere sono in contatto solamente in un punto. Così facendo però la resistenza di contatto sarà indipendente da eventuali forze esterne applicate, cosa che invece viene riscontrata. Per risolvere il problema viene introdotto così un punto di contatto con un raggio finito (fig. b). In questo modo è possibile calcolare la resistenza di costrizione R_c tramite l'equazione seguente:

$$R_c = \frac{\rho_T}{2a} \quad (4)$$

ρ_T rappresenta la resistività nel bulk delle particelle di riempitivo. Si può notare come la resistenza di costrizione sia tanto maggiore della resistenza sul bulk della particella quanto il raggio a del punto di contatto sia piccolo.

Per una descrizione più realistica della resistenza di contatto è necessario tenere in considerazione le proprietà meccaniche del riempitivo. Il raggio di contatto a può essere calcolato dalle proprietà elastiche delle particelle di riempitivo se la forza F applicata tra esse e il loro raggio r sono conosciuti. Si assume che il contatto avvenga tra una protuberanza di una particella e una superficie piatta dell'altra (fig. b). La forza F tra due grani nell'ipotesi di piccoli spostamenti è data da:

$$F = \frac{2}{3} \frac{E}{1-\nu^2} \frac{a^3}{r} \quad (5)$$

Con E modulo di Young e ν coefficiente di Poisson. Risolvendo l'equazione 5 in a e inserendo l'espressione ottenuta nell'equazione (4) si ottiene:

$$R_c = \frac{1}{2} \rho_T \left(\frac{2}{3} \frac{E}{1-\nu^2} \right)^{\frac{1}{3}} F^{-\frac{1}{3}} r^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

Da questa formula si può notare che all'aumentare delle forze F fra tra le particelle e del raggio r delle stesse si ottiene una riduzione della resistenza di contatto R_c . Quindi ci si può aspettare che per grani grandi e poco rigidi avremo una resistenza di costrizione più bassa rispetto a particelle di filler più piccole e rigide.

Il valore numerico delle forze tra le particelle non è di facile acquisizione a causa della distribuzione e della forma irregolare del filler. Per avere un'idea qualitativa delle forze medie instauratesi si può fare riferimento alla differenza del valore del coefficiente di dilatazione termica α tra il materiale composito la matrice pura. Se la differenza di α è grande significa che le particelle formano uno scheletro rigido all'interno della matrice e di conseguenza saranno presenti elevate forze di contatto. Per differenze minori di α la struttura interna sarà meno rigida e di conseguenza si instaureranno forze di contatto minori.

5.2.6 Temperatura nel punto di contatto

I punti di contatto tra le particelle di riempitivo possono essere soggetti ad elevati riscaldamenti dovuti alla resistenza di costrizione e alla elevata densità di corrente che fluisce attraverso di essi; questo può portare ad una forte variazione delle caratteristiche e delle

proprietà del materiale composito. Confrontando le leggi sulla conduzione dell'elettricità e del calore è possibile risalire ad una relazione che permetta di collegare la temperatura al punto di contatto T_{cs} con la differenza di potenziale U attraverso il contatto:

$$\int_{T_0}^{T_{cs}} \rho(T) \cdot \lambda(T) dT = \frac{U^2}{8} \quad (7)$$

Dove T_0 è la temperatura del grano lontano dalla zona di contatto, $\lambda(T)$ e $\rho(T)$ sono rispettivamente la conducibilità termica e la resistività elettrica del grano di riempitivo. Da notare il fatto che il valore della differenza di potenziale vicino alla zona di contatto è indipendente sia dalla corrente elettrica sia dalla geometria della regione di contatto. Buona parte dei materiali conduttori soddisfa la legge di Wiedemann-Franz:

$$\rho(T) \cdot \lambda(T) = LT \quad (8)$$

(Con L numero di Lorenz). Secondo la quale una buona conducibilità elettrica va di pari passo con una buona conducibilità termica. Per materiali che seguono questa legge è possibile integrare l'Eq. 8 ed è possibile risalire a T_{cs} :

$$T_{cs} = T_0 \sqrt{1 + (U/U_0)^2} \quad (9)$$

In figura 11 viene evidenziato come la temperatura del grano lontano dalla regione di contatto (nel grafico indicate come temperatura dell'ambiente) influenzi poco il valore della temperatura nella zona di contatto all'aumentare del valore del voltaggio.

Figura 11

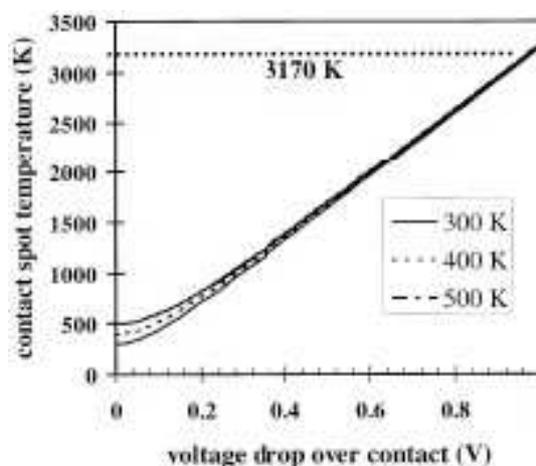


Grafico della temperatura nella regione di contatto in funzione della differenza di potenziale attraverso il contatto in accordo con l'Eq.9 per diverse temperature dell'ambiente (Fonte [1])

5.3 Influenza delle caratteristiche del filler sulla conducibilità

Nella sezione precedente sono stati trattati alcuni modelli di conducibilità senza tener conto del tipo di riempitivo utilizzato e delle sue specifiche proprietà.

5.3.1 Dimensioni del filler

Le dimensioni delle particelle influiscono notevolmente sulle capacità di conduzione del materiale composito, come indicato dall'Eq. 6 la resistenza di costrizione diminuisce all'aumentare del raggio delle stesse. Quindi un aumento della dimensione del filler porterà ad una diminuzione delle resistività complessiva del composito. La grandezza delle particelle di riempitivo inoltre ha una notevole influenza sul riscaldamento del composito dovuto al flusso di corrente elettrica. Una riduzione di dimensioni porterà ad un maggior numero di punti di contatto tra il particolato e ad un aumento della quantità di matrice polimerica posta nelle loro vicinanze. Essendo proprio i punti di contatto i luoghi dove si dissipa la quantità maggiore di energia il riscaldamento di un materiale composito con particelle più piccole avverrà più rapidamente.

5.3.2 Durezza del filler

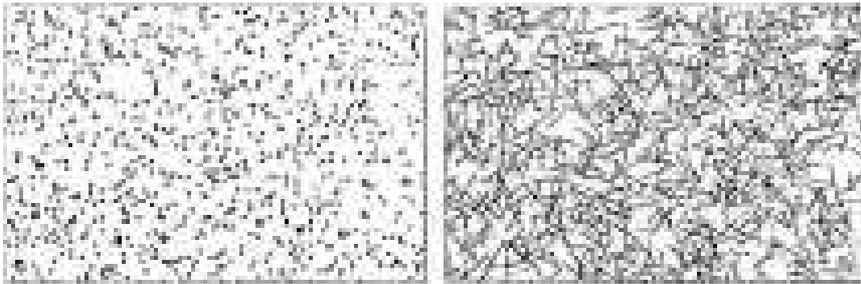
La resistenza di contatto dipende fortemente dalle proprietà delle particelle conduttrici e dalla loro superficie. Minore è la durezza del riempitivo maggiore sarà l'area di contatto e quindi minore sarà la resistenza di costrizione. Quindi è logico aspettarsi che filler duttili come metalli presentando aree di contatto maggiori abbiano un valore della resistenza di costrizione minore. Questi però tenderanno a saldarsi assieme in presenza di elevate forze applicate e a mantenersi incollati assieme.

5.3.3 Forma del filler

Nei precedenti paragrafi sono i riempitivi sono stati considerati come dei corpuscoli sferoidali per una più semplice trattazione dei modelli. Bisogna però considerare che la maggior parte dei filler utilizzati hanno forme ben diverse come ad esempio: fibre d'acciaio o di carbonio, il carbon black ecc. Riempitivi caratterizzati da un aspect ratio (rapporto tra lunghezza e diametro L/D) maggiore di 1 abbassano drasticamente la soglia di conduttività. L'effetto può essere colto osservando la figura 12 in cui sono rappresentati a sinistra un filler

di forma sferoidale mentre a destra un filler composto da fibre; in tutti e due i casi lo spazio occupato dal riempitivo è del 10%. Si nota come nel primo caso le particelle siano isolate, quindi non avremo fenomeni di conduttività nel composito, mentre a destra le fibre (con un rapporto lunghezza diametro di circa 200) formano un reticolo irregolare ma continuo che permette la conduzione di elettricità.

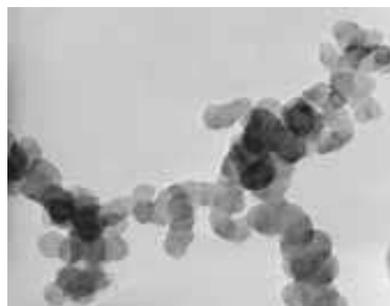
Figura 12



Confronto visivo tra riempitivi di forma sferoidale o fibrosa. In tutti e due i casi lo spazio occupato dal riempitivo è del 10% (Fonte [1])

Un discorso a parte merita il carbon black, ne esistono di varie tipologie. I carbon black altamente conduttivi presentano un rapporto area superficiale/volume elevato e sono altamente porosi. Le particelle tendono a disporsi in catene modo tale da creare una struttura simile ad un reticolo (Figura 13) diminuendo la quantità di filler necessario perché si manifesti al soglia di conduttività rispetto a riempitivi che non presentano questa tendenza a formare strutture ramificate.

Figura 13



Arrangiamento di particelle di carbon black all'interno di una matrice polimerica (Fonte [12])

5.4 Influenza della matrice polimerica sulla conducibilità

In questa sezione si analizzerà che modo la matrice polimerica possa influire sulla conducibilità totale del materiale composito.

5.4.1 Proprietà elastiche interne

Il restringimento del polimero durante il processo, dovuto alla contrazione termica, può produrre un forte stato tensionale interno. Questo riduce la resistenza di contatto tra le particelle determinando così un aumento della conducibilità totale del composito. Effetti simili si possono ottenere sottoponendo il materiale a sforzi di compressione applicati esternamente, come visto nell' Eq. 6 un aumento delle forze presenti tra le particelle diminuisce la resistenza di costrizione. Viceversa se il materiale è sottoposto a sforzi di trazione le forze interparticellari diminuiranno causando un aumento della resistività totale del composito.

5.4.2 Proprietà termiche

Si riscontra che le trasformazioni strutturali indotte dall'aumento di temperatura nel polimero portano a brusche variazioni della conducibilità totale del composito. Il superamento della temperatura di fusione nei polimeri semicristallini e della temperatura di transizione vetrosa nei polimeri amorfi porta ad un rapido aumento del volume e/o dell'espansione termica nella matrice. Il polimero dilatandosi più rapidamente delle particelle di riempitivo provoca una diminuzione delle forze interparticellari aumentando così la resistività totale del materiale composito. La dilatazione può arrivare al punto da separare le particelle del filler conduttivo bloccando la conduzione di elettricità. Questo fenomeno può essere sfruttato per la creazione di dispositivi per la limitazione della corrente.

5.4.3 Stabilità e durata

Per quanto riguarda le proprietà a lungo termine dei polimeri compositi essi sono molto sensibili alle variazioni delle resistenze interparticellari dovute a fattori ambientali. Ad esempio se il composito opera ad elevate temperature i filler metallici possono ossidarsi diminuendo drasticamente la conducibilità. Un effetto simile può essere prodotto anche dal riscaldamento dovuto al passaggio di corrente attraverso il composito. In questo caso si possono raggiungere temperature estremamente elevate che causano una degradazione

termica della matrice polimerica portando ad uno sconvolgimento delle caratteristiche del materiale composito.

5.5 Influenza delle proprietà superficiali del filler e del polimero

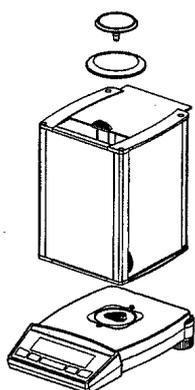
Le proprietà superficiali del filler e del polimero possono influenzare la disposizione reciproca dei componenti. La bagnabilità del filler dal polimero può essere quantificata dalla differenza di energia superficiale tra le superfici delle due fasi. Per basse differenze tra i valori delle energie superficiali il polimero bagnerà bene il riempitivo. Questo significa che una quantità maggiore di polimero ricoprirà la superficie del filler e questo porterà ad alterare la distribuzione del filler stesso all'interno della matrice. Tutto ciò aumenta la quantità di filler necessaria per ottenere il contatto tra le particelle e quindi valori di conducibilità soddisfacenti. Per questo motivo è preferibile scegliere riempitivi e matrici che abbiano una buona differenza di energia superficiale e quindi una pessima bagnabilità del filler dal polimero [2].

6 Strumentazione e tipologie di prove utilizzate:

6.1 Bilancia elettronica di precisione

La bilancia utilizzata è di marca Kern modello ARJ120-4M (figura 14).

Caratteristiche:



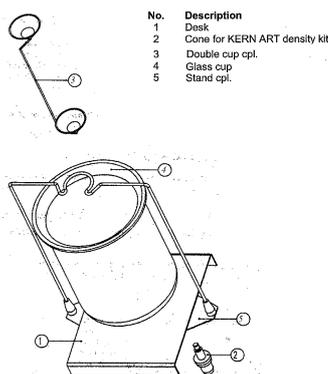
Parametro	Valore
Divisione mg	0.1
Portata g	120
Divisione certificabile mg	1
Carico min g	0.1

Figura 14

Bilancia elettronica fonte[10]

Con questa bilancia è possibile anche effettuare misure di densità, confrontando il peso del materiale in aria e immerso in acqua, grazie ad un apposito accessorio (figura 15).

Figura 15



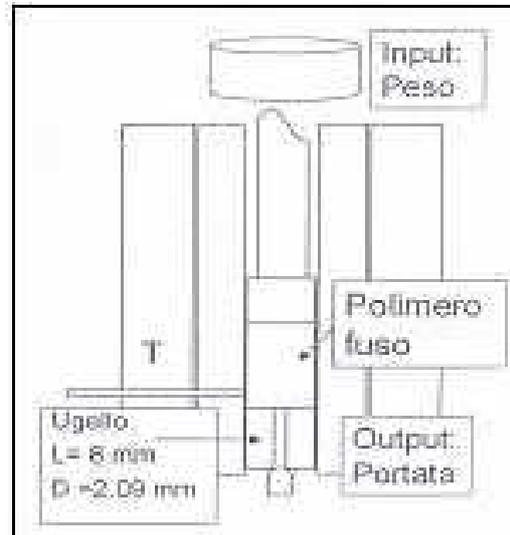
Accessorio per misure di densità fonte[10]

6.2 Melt flow tester (MFI)

Questo tipo di test consente la misura dello scorrimento di un polimero attraverso un plastometro estrusore in condizioni di pressione e temperatura specificate dalla norma ISO

1133. Lo strumento è costituito da un pistone asportabile e da un cilindro verticale con una filiera da 2 mm di diametro sul fondo (figura 16). In questo caso viene utilizzato un plastometro della Ceast, modello Melt Flow Tester 130.

Figura 16



Schema melt flow tester fonte [10]

La prova si articola nelle seguenti fasi:

- si impostano i parametri di temperatura e pressione previsti dalla norma
- si inserisce la carica di materiale all'interno del cilindro e lo si posiziona sotto il pistone
- lo strumento attua un preriscaldamento per il tempo stabilito dalla norma
- il pistone scende nel cilindro in modo tale da costringere il polimero a fuoriuscire attraverso la filiera
- in modo automatico lo strumento visualizza i risultati nello schermo riferiti in grammi ogni 10 minuti

Le condizioni per effettuare il test per il PA 6 sono:

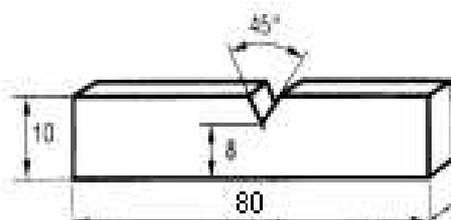
Temperatura	Peso applicato
235 °C	2.16 Kg

6.3 Prove di resilienza:

6.3.1 Izod (norme ISO 180)

La prova serve per la misurazione della resilienza, cioè il lavoro necessario per rompere il provino per unità di superficie. Lo strumento è costituito da un pendolo di massa nota che va ad impattare sul provino, seconda della tipologia di prova esso può essere o meno intagliato (l'intaglio viene realizzato con un'apposita intagliatrice). Secondo la configurazione Izod il provino viene fissato in verticale con un estremo bloccato: viene rotto da un'oscillazione del pendolo, con la linea d'urto ad una distanza prefissata dal punto in cui viene afferrato il provino e dalla linea centrale dell'intaglio. La prova Izod viene comunemente utilizzata come standard per confrontare la resilienza tra materiali diversi. Nel nostro caso utilizzeremo provini secondo la norma ISO 180/1A con intaglio. Le misure del provino sono: altezza 10 mm, lunghezza 80 mm, spessore 4 mm, e l'intaglio è profondo 2 mm con angolo di 45° (figura 17). Il pendolo utilizzato è un modello della Ceast Resil Impactor con cui è possibile effettuare anche test Charpy.

Figura 17



Dimensioni provino utilizzato nel test Izod secondo la norma ISO 180/1 fonte[10].

6.3.2 Charpy (norme ISO 179)

Anche questa prova serve per misurare la resistenza all'impatto del materiale, può essere fatta sia con intaglio che senza (nel nostro caso senza). Si differenzia dalla prova Izod per la posizione del provino durante la prova e per la mazza utilizzata. Secondo la configurazione Charpy il provino, supportato come trave orizzontale appoggiata agli estremi, viene rotto da una oscillazione del pendolo, con la linea d'urto nel mezzo tra i due supporti. I provini utilizzati sono gli stessi della prova Izod.

6.4 Dinamometro

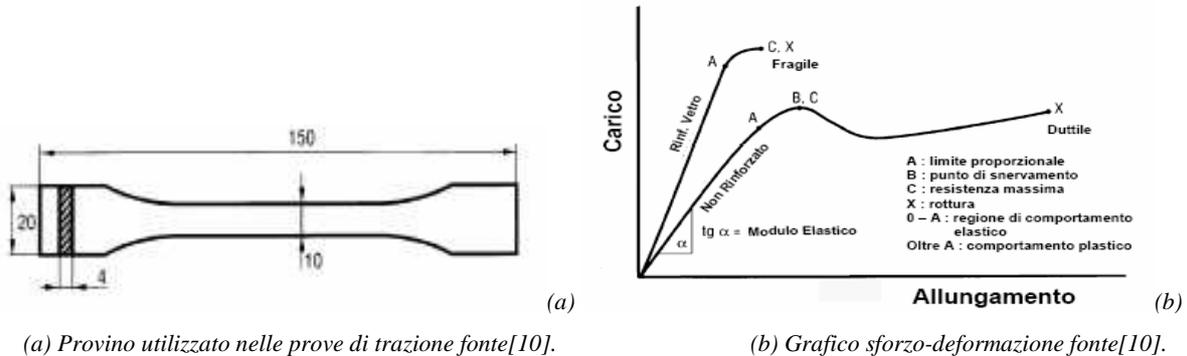
Lo strumento utilizzato è un dinamometro della Instron modello 4466, può essere utilizzato sia per prove in trazione sia per prove in flessione. È composto da due colonne verticali unite da due traverse, una delle quali è mobile. Il tutto è collegato ad un pc che permette di impostare i parametri della prova e di seguire l'evoluzione del test in tempo reale.

6.4.1 Prova a trazione: norme ISO R527

La prova viene eseguita attrezzando il dinamometro con i morsetti che andranno ad agganciare le estremità del provino (figura 18.a). In questo tipo di prova vengono misurati i valori di carico a rottura e a snervamento [Mpa] e i valori della deformazione a rottura e a snervamento [%]. La prova di trazione viene condotta a velocità costante e diversa a seconda del tipo di materiale testato.

Il tutto viene impostato grazie ad un pc da cui è possibile inoltre ricavare il grafico sforzo-deformazione (figura 18.b).

Figura 18

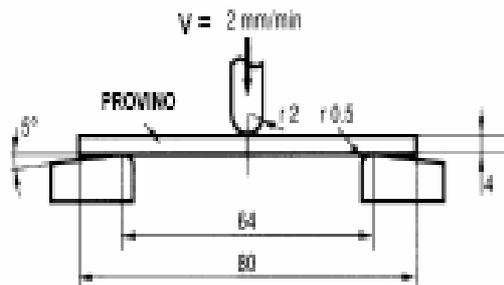


6.4.2 Prove a flessione: norme ISO 178

In questo tipo di prova il provino a forma di trave e di dimensioni standard viene appoggiato alle estremità e caricato al centro (figura 19). L'applicazione del carico viene effettuata a velocità costante di 2 mm al minuto.

Vengono misurati il modulo a flessione, vale a dire il valore della pendenza della curva sforzo-deformazione per il tratto in cui il provino non si è ancora deformato, e il valore del carico massimo a flessione.

Figura 19



Apparato utilizzato nella prova di flessione fonte[10].

6.5 Prove termiche

Questo tipo di prove permettono di determinare fino a quale temperatura il materiale plastico riesca a mantenere le proprie caratteristiche meccaniche sotto carico. Per osservare ciò sono state effettuate due tipologie di test: HDT (ISO 75) e Vicat (ISO 306). Lo strumento utilizzato è un tester della CEAST in cui è possibile effettuare sia il test HDT che il test Vicat (figura 20).

Figura 20



Apparecchiatura utilizzata per i test Vicat e HDT fonte[10]

6.5.1 Test Vicat (ISO 306)

In questo test il provino viene immerso in un bagno termostato e riscaldato; inoltre ad esso viene applicato un carico attraverso un penetratore (figura 21.a). La prova termina alla temperatura alla quale la punta penetra di 1 mm all'interno del provino. Il risultato non è influenzato dalla geometria del pezzo. Nel nostro caso è stato effettuato un test Vicat B50, cioè con un carico applicato di 50 N e una rampa di salita della temperatura di 50 °C/h.

6.5.2 Test HDT (ISO 75)

In questo test viene misurata la temperatura di inflessione sotto carico. Il provino viene immerso in un bagno termostato e gli viene applicato un carico al centro, ciò ne provoca la flessione, il peso applicato varia a seconda del tipo di prova e delle dimensioni del provino (figura 21.b). Nel nostro caso il test si interrompe alla temperatura alla quale il provino subisce un'inflessione pari a 0.34 mm. I risultati ottenuti dipendono fortemente dalla geometria e dalle dimensioni del provino e nel nostro caso sono: altezza 4 mm, lunghezza 80 mm e spessore 10 mm. Il carico applicato è di 1.82 MPa e la rampa di salita di temperatura è di 120 °C/h.

Figura 21



(a)

(a) Stazione per il test Vicat fonte[10]



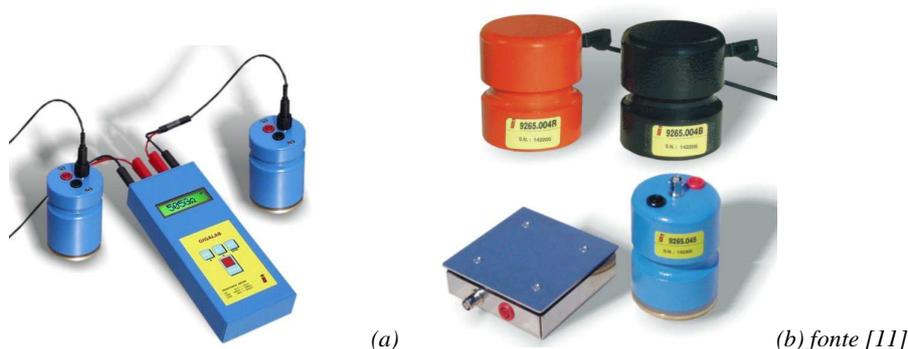
(b)

(b) Stazione per il test HDT fonte[10]

6.6 Misure di resistività di volume e superficie (IEC 60093)

Queste prove permettono di misurare i valori di resistività di volume e superficie e quindi di dare un'idea sulle proprietà di conducibilità del materiale, la norma seguita per questo test è la IEC 60093. Lo strumento utilizzato è un ohmetro della Gigalab (figura 22.a) che può misurare entrambe le resistività semplicemente utilizzando elettrodi diversi (figura 22.b).

Figura 22



6.6.1 Resistività di volume

Viene definita come il valore del campo elettrico continuo diviso la densità di corrente in regime stazionario (considerando nulla la resistività superficiale). La misura viene effettuata posizionando due elettrodi sui due lati opposti del materiale in prova, a questo punto viene applicata una differenza di potenziale ΔV tra essi, lo strumento misura la corrente I in questo modo è possibile calcolare la resistenza R (formula 6.1). Conoscendo la distanza tra gli elettrodi h e l'area A degli stessi è possibile risalire alla resistività di volume ρ (formula 6.2). Quando viene applicato il voltaggio la corrente decresce tendendo asintoticamente ad un valore finito, per materiali con resistività minori di $10^{10}\Omega\text{m}$ questo processo si esaurisce in circa un minuto, dopo questo lasso di tempo è possibile effettuare la misura. Per materiali con valori di resistività maggiori la corrente può continuare a decrescere per molto tempo, se questo effetto è rilevante il materiale è caratterizzato da una dipendenza del valore della resistività in funzione del tempo.

$$(6.1) \quad \Delta V = RI \qquad (6.2) \quad \rho = R \frac{A}{h}$$

formula .1 V è la differenza di potenziale, R è la resistenza, I è la corrente

formula .2 ρ è la resistività di volume, R è la resistenza di volume, A è l'area del provino, h è lo spessore del provino

6.6.2 Resistività superficiale

Viene definita come il valore del campo elettrico continuo diviso la densità di corrente lineare in uno strato superficiale del materiale (considerando nulla la resistività di volume). La misura viene effettuata utilizzando due elettrodi concentrici (figura 23) posizionati sulla superficie del materiale, tra essi viene applicata una differenza di potenziale ΔV , a questo punto lo strumento misura la corrente I fra gli elettrodi, è così possibile risalire alla resistenza superficiale R (formula 6.1). Conoscendo la distanza tra gli elettrodi g e la circonferenza p (per elettrodi circolari) è possibile risalire alla resistività superficiale σ (formula 6.3). La resistività superficiale essere misurata solo in maniera approssimata a causa del fatto che la permittività del campione influenza la deposizione di contaminanti sulla superficie e questi a loro volta influenzano il valore della resistività superficiale.

$$(6.3) \quad \sigma = R \frac{p}{g}$$

σ è la resistività di volume, R è la resistenza superficiale misurata, p perimetro dell'elettrodo interno, g è la distanza tra gli elettrodi

Figura 23



Elettrodo utilizzato per la misura della resistività superficiale fonte[11]

Sia la resistività superficiale sia la resistività di volume sono fortemente influenzate dalle condizioni ambientali soprattutto temperatura e umidità. La variazione della resistività in funzione della temperatura segue una legge esponenziale. Mentre l'aumento del tasso d'umidità aumenta l'assorbimento d'acqua da parte del materiale andando così a diminuire fortemente la resistività di volume. Da qui la necessità di testare i materiali in condizioni ambientali controllate.

7 Applicazioni:

7.1 Introduzione

Tra le applicazioni più comuni in cui è possibile sfruttare le plastiche conduttrici ricordiamo:

- dissipazione elettrostatica ESD
- protezione da interferenza di campi elettromagnetici EMI o radiofrequenze RFI

L'utilizzo di polimeri conduttori in questi campi permette la sostituzione di componenti in metallo. Così facendo si ottengono dei grossi vantaggi soprattutto per quanto riguarda la diminuzione del peso dell'oggetto, un aumento della resistenza a corrosione, una maggior facilità di fabbricazione e processabilità del materiale, una maggiore libertà di design del componente, senza dimenticare la possibilità di colorare il materiale con un'ampia gamma di colorazioni possibili (per plastiche che non contengano carbon black o fibre di carbonio). I materiali polimerici tradizionali non sono conduttori e per renderli tali è necessario sottoporli a trattamenti secondari (esempio verniciatura con vernici conduttrici o metallizzazione delle superfici). Utilizzando polimeri conduttori si eliminano questo tipo di operazioni rendendo più economico il ciclo di produzione. Inoltre rispetto alle plastiche tradizionali sottoposte a trattamenti di metallizzazione si ottengono ulteriori vantaggi, come ad esempio: una riduzione degli scarti (i ritagli sono riutilizzabili), maggiore riciclabilità del prodotto, un miglioramento della produttività per via di cicli più rapidi di fabbricazione. Inoltre si possono ottenere resistività di volume piuttosto basse ($10^{-1} \Omega\text{cm}$) il che li rende appetibili per applicazioni particolari come ad esempio la produzione di piatti bipolari per le celle a combustibile.

7.1.1 Dissipazione elettrostatica (ESD)

Uno dei settori in cui tradizionalmente vengono sfruttati i polimeri caricati con additivi conduttori troviamo gli imballi utilizzati per la protezione di circuiti stampati (figura) dall'accumulo di cariche (dissipazione elettrostatica ESD), per questo tipo di applicazioni sono necessari valori di resistività superficiale di $10^6 \Omega$. Compound conduttori in grado di fornire protezione ESD possono inoltre essere sfruttati per costituire un'ampia gamma di

prodotti che spaziano dai contenitori per apparecchiature elettroniche (figura 24), filtri per il carburante (figura 25), film protettivi, strumentazioni per laboratori (figura 27) e camere sterili. Inoltre sfruttando le loro proprietà conduttrici, quindi l'impossibilità di accumulare cariche, è possibile utilizzare questo tipo di plastiche per la produzione di equipaggiamento utilizzato in ambienti con atmosfere esplosive o per contenitori di liquidi pericolosi (figura 26) diminuendo così il rischio di scintille.

Figura 24



Contenitori per componenti elettronici, tipica applicazione di compound conduttori caricati con carbon black. Fonte[9]

Figura 25



Figura 27

Componenti di un filtro per il carburante di una Audi prodotti utilizzando POM caricato con MWNT. Fonte[9]

Figura 26



Contenitore per liquidi pericolosi prodotto con plastiche conduttrici.

Fonte [9]



Pipette da laboratorio fabbricate con PP caricato con carbon black vengono utilizzate in laboratori automatizzati per monitorare il liquido e assicurarsi che ne venga iniettata la giusta quantità, inoltre essendo conduttrici evitano l'accumulo di cariche che potrebbe causare misurazioni non accurate.

Fonte [9]

Figura 28



Vassoio per la manipolazione e il trasporto di componenti elettronici sensibili all'accumulo di carica

Fonte [13]

7.1.2 Schermo contro l'interferenza di campi elettromagnetici (EMI) o radiofrequenze (RFI)

L'interferenza elettromagnetica EMI (chiamata anche interferenza da radiofrequenze RFI) è un disturbo che colpisce i circuiti elettrici dovuto a radiazioni elettromagnetiche emesse da una sorgente esterna. Questo disturbo può limitare o addirittura interrompere il funzionamento del circuito. Tutti i dispositivi elettronici (computer, telefonini, inverter ecc.) possono ricevere e/o trasmettere EMI e RFI; la maggior parte delle plastiche ordinarie non sono in grado di schermare le radiazioni elettromagnetiche, ma incorporando una certa percentuale di fibre o particelle conduttrici all'interno della matrice polimerica si crea un reticolo conduttore che funziona da gabbia di Faraday schermando o attenuando le radiazioni elettromagnetiche. Per questa tipo di applicazioni sono necessarie resistività di volume e di superficie relativamente basse dell'ordine rispettivamente di 10^{-1} - 10^1 Ω cm e 10^{-2} - 10^1 Ω . Quindi una delle applicazioni più comuni in questo campo è quella dell'utilizzo di queste plastiche come schermo campi elettromagnetici sia di interi macchinari che di singoli apparecchi elettronici (figura 29).

Figura 29



Esempi di possibili applicazioni delle plastiche conduttrici nel campo dello schermo contro l'interferenza da radiofrequenze

8 Materiali testati

In questa sezione verranno presentati e caratterizzati i materiali scelti. Si tratta in tutti i casi di Poliammide 6 caricato con fibra vetro, le differenze tra le prove effettuate consistono nel diverso tipo di filler utilizzato: fibra d'acciaio o fibra di carbonio; nella diversa frazione di filler caricato (durante le prove della poliammide con fibre di carbonio); e nel diverso processo di miscelazione del filler con la matrice polimerica utilizzato (durante le prove della poliammide con fibre d'acciaio).

8.1 Formulazioni dei materiali

8.1.1 PA 6 caricati con fibre d'acciaio

	Prova 3		Prova 4	
Poliammide 6	60÷75	T1	60÷75	T1 [°C] 240
Stabilizzante / Nucleante	0.1÷1.5	T2	0.1÷1.5	T2 [°C] 250
Fibre di vetro	15÷20	T3	15÷20	T3 [°C] 255
Fibre di acciaio	10÷20	T4	10÷20	T4 [°C] 260
		T5		T5 [°C] 265
		T6		T6 [°C] 265
		T7		T7 [°C] 265
		Giri		Giri [giri/min] 200
		Sforzo		Sforzo [%] 80
		DOS1 =		DOS1
		DOS2 =		Resina+stabilizzanti
		DOS3 =		+disperdente
		DOS4 =		DOS2 =
		Mescola		DOS3 =
		meccanica con		DOS4= Fibre di
		master di Fibre di		vetro+Fibre acciaio
		acciaio		

Tabella 8.1

In tabella 8.1 vengono mostrate le formulazioni dei materiali testati. In questo caso la quantità di filler caricata è la stessa sia per quanto riguarda la fibra vetro (15÷20 % w/w) che la fibra d'acciaio (10÷20 % w/w). La differenza sostanziale risiede nel processo di miscelazione della fibra d'acciaio con il polimero. Nella Prova 3 è stata fatta una semplice mescola meccanica tra il compound di PA 6, prodotto per estrusione, e il master di fibre d'acciaio, nella Prova 4 invece il compound di PA 6 e il master di fibre d'acciaio è stato

prodotto attraverso un processo di estrusione. Sempre in tabella 8.1, per la sola Prova 4 sono indicati i profili di temperatura delle varie sezioni dell'estrusore (T1, T2, T3, ecc.), i dati relativi al numero di giri/min 200 a cui opera il macchinario e la percentuale dello sforzo applicato rispetto allo sforzo massimo applicabile: 80%.

8.1.2 PA 6 caricato con fibra di carbonio

	Prova 5			Prova 6		
Poliamide 6	60÷75	T1 [°C]	240	60÷75	T1 [°C]	240
Stabilizzante / Nucleante	0.1÷1.5	T2 [°C]	250	0.1÷1.5	T2 [°C]	250
Fibre di vetro	15÷20	T3 [°C]	255	20÷25	T3 [°C]	255
Fibre di carbonio	10÷20	T4 [°C]	260	2÷10	T4 [°C]	260
		T5 [°C]	265		T5 [°C]	265
		T6 [°C]	265		T6 [°C]	265
		T7 [°C]	265		T7 [°C]	265
		Giri [giri/min]	200		Giri [giri/min]	200
		Sforzo [%]	80		Sforzo [%]	80
		DOS1 Resina+stabilizzanti +dispersente DOS2 = DOS3 = DOS4= Fibre di vetro+Fibre di carbonio			DOS1 Resina+stabilizzanti +dispersente DOS2 = DOS3 = DOS4= Fibre di vetro+Fibre di carbonio	

Tabella 8.2

In tabella 8.2 sono espresse le formulazioni dei due materiali caricati con fibra vetro e fibra di carbonio. La differenza sostanziale sta nella quantità di fibra vetro e fibra di carbonio utilizzate. Come è possibile vedere in tabella nella Prova 5 la quantità di fibra di carbonio (10÷20 % w/w) è superiore rispetto alla Prova 6 (2÷10 % w/w), mentre la quantità di fibra vetro nella Prova 5 (15÷20 % w/w) è minore rispetto alla Prova 6. Inoltre viene indicato il profilo di temperatura (T1, T2, T3, ecc.) nei settori dell'estrusore utilizzato, i giri/min 200 e la percentuale dello sforzo applicato rispetto allo sforzo massimo applicabile: 80% (sono gli stessi delle Prove 3 e 4).

8.2 Dati ottenuti nelle prove

8.2.1 PA 6 caricati con fibre d'acciaio

		Prova 3		Prova 4	
M.F.I. 235°C/2.16 Kg	ISO 1133 GR/10 MIN	3.9		3.7	
Resilienza IZOD c.i. 4 mm	ISO 180/1A KJ/MQ	5		5	
Resilienza CHARPY S.I. 4 mm	ISO179/1EU KJ/MQ	39		44	
Vicat B50	ISO 306 °C	202		202	
Modulo elastico in flessione	ISO 178 MPA	5087		5069	
Carico a rottura in flessione	ISO 178 MPA	134		131	
Densità	ISO 1183 GR/CM3	1.35		1.35	
Resistività superficie	IEC 93 Ohm	100		8E09	
Resistività volume	IEC 93 Ohm*cm	<1E03 (limite inferiore dello strumento)		8E09	
HDT 1.82	ISO 75 °C	190		130	
Allungam trazione	ISO 527 %	@Rott 7 @Snerv 5		@Rott 7 @Snerv 5	
Carico trazione	ISO 527 MPA	@Rott 67 @Snerv 70		@Rott 70 @Snerv75	

Commento dei dati ottenuti dalle prove 3 e 4

Confrontando i dati ottenuti dalla Prove 3 e 4 è possibile notare come le proprietà meccaniche e termiche dei due materiali siano pressoché identiche; l'unico dato che presenta una marcata differenza è quello del HDT 1.82: 190 °C per la Prova 3 a fronte dei 130 °C della Prova 4. Questo indica che il diverso processo di mescolamento non influenza in maniera sensibile questo tipo di proprietà. Analizzando invece i risultati della prova di resistività di superficie si nota che per la Prova 3 tali valori siano di 100 Ω mentre per la Prova 4 siano di 8×10^9 Ω; quindi sette ordini di grandezza inferiori. Stessa osservazione si può fare considerando la resistività di volume; per la Prova 3 il valore ottenuto è di 10^3 Ωcm che però rappresenta il limite inferiore dello strumento, quindi il valore reale della resistività sarà sicuramente inferiore a questo dato, mentre per la Prova 4 tale valore è di 8×10^9 Ωcm. Anche in questo caso la differenza è ampia, oltre sei ordini di grandezza. Questo divario di caratteristiche può essere spiegato considerando il diverso processo subito dai due materiali. Prova 3 è stato sottoposto a un semplice mescolamento meccanico del compound di PA 6 con il master di fibre di acciaio, mentre Prova 4 è stato sottoposto ad un processo di estrusione per ottenere il compound di composito. Il passaggio nell'estrusore ha provocato

una macinazione delle fibre d'acciaio e quindi una riduzione della loro lunghezza media, questo effetto può essere constatato confrontando qualitativamente le figure 30 e 31 che rappresentano le fibre di Prova 3 (figura 30) e Prova 4 (figura 31). Come sottolineato nel capitolo ??? un più elevato rapporto lunghezza-diametro (aspect ratio) del filler è molto importante per poter ottenere livelli più bassi della soglia di conducibilità a fronte di una uguale frazione in volume del filler. Essendo nel secondo caso (Prova 4) la lunghezza media delle fibre minore, e quindi il valore dell'aspect ratio più basso, è normale aspettarsi un valore delle resistività di superficie e di volume più alte nella Prova 4 rispetto alla Prova 3.

Figura 30

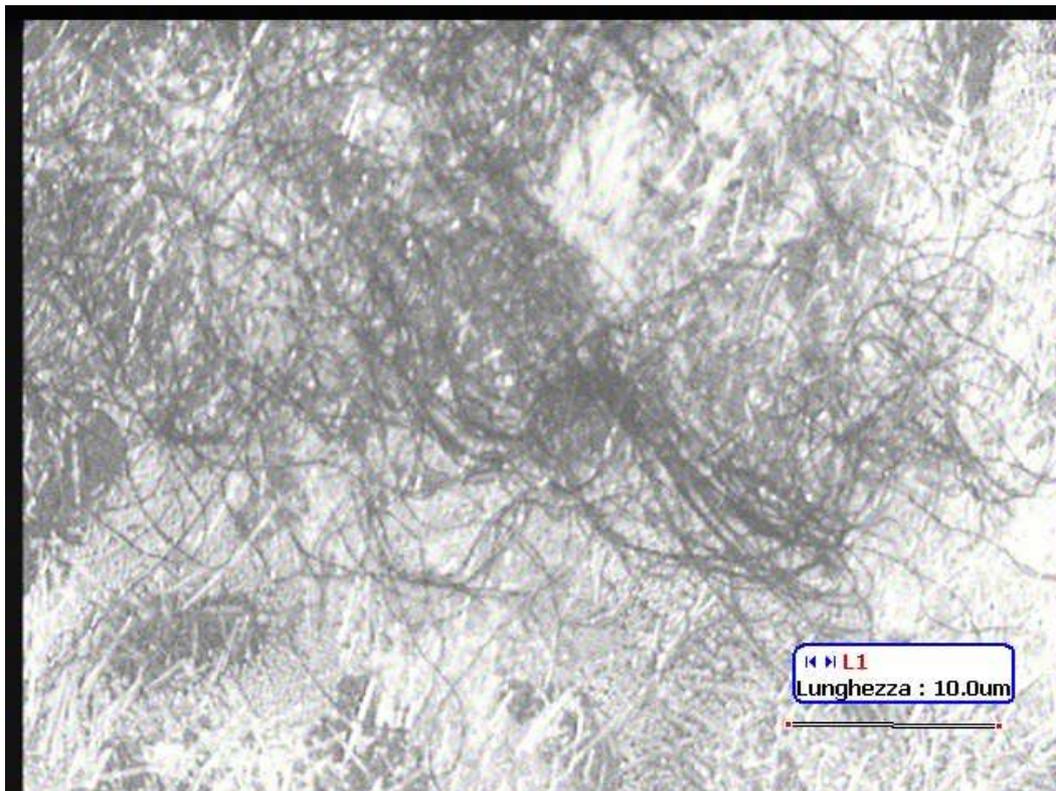


Immagine delle fibre d'acciaio (quelle più scure) di Prova 3

Figura 31

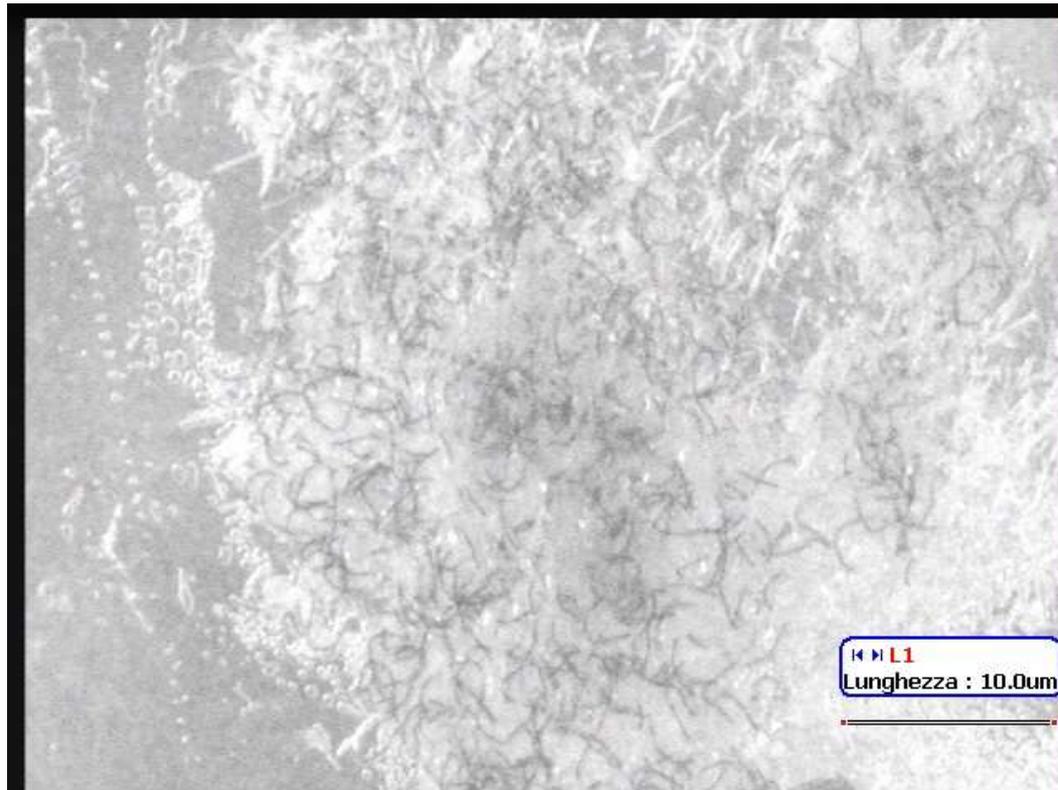


Immagine delle fibre d'acciaio di Prova 4

8.2.2 PA 6 caricato con fibra di carbonio

		Prova 5		Prova 6	
M.F.I. 235°C/2.16 Kg	ISO 1133 GR/10 MIN	3.5		5.5	
Resilienza IZOD c.i. 4 mm	ISO 180/1A KJ/MQ	9		8	
Resilienza CHARPY S.I. 4 mm	ISO179/1EU KJ/MQ	62		56	
Vicat B50	ISO 306 °C	213		211	
Modulo elastico in flessione	ISO 178 MPA	12179		9454	
Carico a rottura in flessione	SO 178 MPA	239		216	
Densità	ISO 1183 GR/CM3	1.28		1.26	
Resistività superficie	IEC 93 Ohm	7E03		4 E10	
Resistività volume	IEC 93 Ohm*cm	6 E03		3 E10	
HDT 1.82	ISO 75 °C	209		201	
Allungam trazione	ISO 527 %	@Rott 5		@Rott 5	
Carico trazione	ISO 527 MPA	@Rott 170		@Rott 146	

Commento dei dati ottenuti dalle Prove 5 e 6

Procedendo nel confronto tra le Prove 5 e 6 è possibile notare come l'aumento della quantità di fibra di carbonio caricata provochi una diminuzione della fluidità: Prova 5 MFI pari a 3,5 g/10min mentre per la Prova 6 si ha 5.5 g/10min. Inoltre si nota un irrigidimento del materiale segnalato da un aumento del modulo elastico in flessione: si passa dai 9454 MPa della Prova 6 ai 12179 MPa della Prova 5; e un modesto aumento del carico a trazione: 146 MPa per la Prova 6 e 170 MPa per la Prova 5. Analizzando i dati relativi alle prove di resilienza IZOD e CHARPY si nota come le differenze tra i due materiali non siano elevate e indicano una scarsa resistenza all'impatto. Per quanto riguarda le prove termiche HDT e Vicat B50 esse non risentono sensibilmente dell'aumento di fibra di carbonio caricata, da notare l'elevata resistenza di questi materiali alla temperatura sottolineata dai risultati di queste due prove in tutti i casi superiori ai 200 °C. Ma i dati più interessanti riguardano i valori ottenuti dalle prove di resistività di superficie e di volume. Confrontando la resistività superficiale della Prova 5 e della Prova 6 osserviamo un valore di $7 \times 10^3 \Omega$ per la prima a fronte di $4 \times 10^{10} \Omega$ per la seconda, quindi sette ordini di grandezza di differenza. Un discorso simile si può fare tenendo in considerazione i valori della resistività di volume delle due prove, anche in questo caso la differenza è ampia: $6 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ per la Prova 5 e $6 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ per la Prova 6. Un divario così grande tra i dati ottenuti indica che la soglia di conducibilità si trova ad un valore della concentrazione di filler intermedia tra le concentrazioni dei materiali di prova. Come era lecito aspettarsi un aumento della carica conduttiva si traduce in una diminuzione della resistività complessiva del materiale composito. Ciò è dovuto alla creazione di un reticolo formato dalle fibre conduttive all'interno della matrice polimerica, come precedentemente illustrato nel capitolo 5.

Confronto dei dati ottenuti dai materiali caricati con fibre d'acciaio e di carbonio

In questa sezione confronteremo i dati ottenuti tra i due materiali che presentavano caratteristiche di conducibilità migliori; quindi le Prove 3 e 5. Per quanto riguarda le caratteristiche meccaniche si può notare come l'utilizzo di fibre di carbonio provochi un aumento della rigidità del materiale: Per la Prova 3 abbiamo un modulo elastico a flessione di 5087 MPa mentre si sale a 12179 MPa per la Prova 5. Inoltre per il materiale contenente fibre d'acciaio si assiste al fenomeno dello snervamento nelle prove di trazione mentre in quello contenente fibre di carbonio no. Analizzando le prove di resilienza si vede che per la prova IZOD i dati ottenuti dai due materiali sono uguali e si attestano su valori bassi: 5 kJ/m^2 mentre nella prova CHARPY la differenza è più marcata: 39 kJ/m^2 per la Prova 3 e 62 kJ/m^2

per la Prova 5. In entrambi i casi si nota una scarsa resistenza agli urti dei due materiali. Le prove termiche invece risultano complessivamente buone, sia Vicat B50 che HDT 1.82 si aggirano attorno ai 200 °C. Il dato più interessante però riguarda le resistività di superficie e di volume; a parità di carica conduttiva aggiunta (10÷20) si raggiungono risultati leggermente migliori per il PA 6 caricato con fibre d'acciaio. Si nota in particolare che per la Prova 3 il valore della resistività di volume è molto basso (al di sotto del limite di rivelabilità dello strumento utilizzato): $10^3 \Omega\text{cm}$, mentre per la Prova 5 tale valore è di $6 \times 10^3 \Omega\text{cm}$. Per quanto riguarda invece la resistività di superficie si passa dai 100 Ω per la Prova 3 ai $7 \times 10^3 \Omega$ per la Prova 5. Ciò potrebbe essere dovuto alla minor resistività e alla maggior lunghezza delle fibre d'acciaio rispetto alle fibre di carbonio.

8.2.3 Conclusioni

Nel presente lavoro sono stati caratterizzati quattro diversi materiali costituiti da PA 6 caricato con fibra vetro più fibre d'acciaio (Prove 3 e 4) e con fibra vetro più fibre di carbonio (Prove 5 e 6). Si è poi proposta un'analisi dei dati ottenuti mediante un confronto incrociato tra i risultati delle varie prove. In questo modo è stato possibile valutare come il processo di miscelazione della carica con la matrice polimerica, la tipologia e la quantità di filler utilizzato influenzino le proprietà fisiche, meccaniche e termiche del materiale composito. Inoltre è stato dato particolare risalto ai risultati ottenuti dalle prove di resistività di superficie e di volume, in modo tale da evidenziare quali siano le cause di una migliore o peggiore conduttività nel materiale composito. Si è cercato successivamente di interpretare e collegare i dati ottenuti con la teoria sulla conduttività illustrata nel capitolo 5 in modo da giustificare alcune ipotesi fatte. Questo confronto ha permesso di individuare innanzitutto le quantità di fibra necessarie per ottenere dei buoni livelli di conducibilità elettrica e inoltre di sottolineare le differenti proprietà del composito dovute all'utilizzo di filler diversi. Un ulteriore aspetto che non è stato ancora indagato è quello della colorazione del materiale. Per il composito costituito da fibra di carbonio l'unico colore possibile è il nero a causa della colorazione della fibra stessa, mentre per quanto riguarda il composito caricato con fibra d'acciaio non c'è questa limitazione e si possono ottenere diverse colorazioni.

Bibliografia

- (1) R. Struè Mpler & J. Glatz-Reichenbach, *Journal Journal of Electroceramics*, Volume 3 (1999), Pagine 329-346
- (2) Matthew L. Clingerman, Julia A. King, Kirk H. Schulz, Jeffrey D. Meyers, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 83 (2001), Pagine 1341 - 1356
- (3) Swapan K. Bhattacharya, *Metal-filled polymers: properties and applications*, M. Dekker, 1986
- (4) O. Breuer and Uttandaraman Sundararaj, *MWNT Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites*, *Department of Chemical and Materials Engineering University of Alberta*
- (5) Deborah D. L. Chun, *Carbon fiber composites*, Butterworth-Heinemann, 1994
- (6) Jean-Baptiste Donnet, Roop Chand Bansal, Meng-Jiao Wang, *Carbon black: science and technology*, Dekker, 1993
- (7) http://www.carbon-black.org/what_is.html
- (8) Giovanna Brusatin, *Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici*, dispensa delle lezioni 2009-2010
- (9) *Compounding world*, Aprile 2010, www.compoundingworld.com
- (10) Manuali interni della Nord Color s.p.a.
- (11) <http://www.iteco.it/megaohmetro.html>
- (12) <http://www.timcal.com/scopi/group/timcal/timcal.nsf>
- (13) *Compounding world*, Ottobre 2009, www.compoundingworld.com