

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali

(Laurea magistrale D.M. 270/2004)

FUNZIONALIZZAZIONE CON PLASMA DI GRAFITE E GRAFENE PER LO SVILUPPO DI NANOCOMPOSITI EPOSSIDICI

Relatore: Prof. Ing. Alessandra Lorenzetti

Correlatore: Dott. Ing. Carlo Boaretti

Laureanda: ELENA RAMPAZZO

ANNO ACCADEMICO 2017-2018

A mia nonna Anna

Riassunto

Il presente lavoro di tesi riguarda la realizzazione di nanocompositi a matrice epossidica, caricati con grafite e grafene. Si sono investigati vari metodi di realizzazione dei materiali con l'obiettivo di ottenere sempre migliori prestazioni, possibilmente rispetto anche alla resina non caricata.

Ciò che è risultato essenziale per le proprietà finali è l'efficace ed omogenea dispersione della carica nella matrice perciò l'obiettivo è stato trovare le migliori condizioni, per la realizzazione dei provini, affinché le proprietà finali fossero le migliori ottenibili.

Si sono, così, studiati diversi tempi di omogeneizzazione, la funzionalizzazione di grafite e grafene, la quantità di carica da aggiungere alla resina e l'eventuale aggiunta dell'agente indurente solo successiva alla fase di omogeneizzazione.

Si sono anche valutati un differente metodo di dispersione della carica, alternativo all'omogeneizzazione, la sonicazione; un diverso agente indurente in grado di far avvenire la reticolazione a temperatura ambiente; un trattamento termico *post-curing*: tutto ciò non ha portato a dei miglioramenti nei risultati finali.

Tutte queste condizioni sono state primariamente testate sulla grafite e si sono osservati i parametri più favorevoli che poi sono stati utilizzati anche sul grafene.

I provini sono stati caratterizzati dal punto di vista meccanico ed elettrico.

Ciò che è stato concluso dalle prove a flessione sui campioni realizzati è che i migliori risultati si sono ottenuti: con una omogeneizzazione per tempi più lunghi, 60 minuti; con carica funzionalizzata con reattore al plasma utilizzando una miscela He/O₂ in rapporto 5:1; con una quantità del 2% di grafite e dello 0.05% di grafene: percentuali basse che rendono migliore la dispersione nella resina; con aggiunta dell'agente indurente già nella fase di omogeneizzazione.

Le prestazioni dal punto di vista dello sforzo a rottura hanno al più uguagliato quelle della resina non caricata, mostrando invece un netto miglioramento nei moduli elastici che si mostrano quasi raddoppiati nel caso della grafite.

Dal punto di vista elettrico, è stata valutata la resistività in relazione alla quantità di carica aggiunta, andando ad osservare anche la *soglia di percolazione*. Si osserva che maggiori sono i tempi di omogeneizzazione e quindi migliore è la dispersione, minori sono i limiti per cui si raggiunge la percolazione.

Da analisi dinamico-meccaniche si conferma l'effetto di rinforzo del grafene, con il valore di *storage modulus*, più elevato rispetto a quello della resina non caricata.

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1- MATERIALI POLIMERICI	3
1.1 Introduzione	3
1.2 Compositi a matrice polimerica	5
1.3 Nanocompositi a matrice polimerica	5
Capitolo 2 – RESINE EPOSSIDICHE	7
2.1 Introduzione e generalità	7
2.2 Applicazione delle resine epossidiche	11
Capitolo 3 – GRAFITE E GRAFENE	13
3.1 Carbonio e forme allotropiche	13
3.2 Grafite	14
3.2.1 Grafite espansa e metodi di produzione	15
3.2.2 Proprietà meccaniche	17
3.2.3 Proprietà elettriche	17
3.3 Grafene	18
3.3.1 Metodi di produzione	18
3.3.2 Proprietà meccaniche	20
3.3.3 Proprietà elettriche	20
3.4 Grafite e grafene nei polimeri.....	20
3.5 Nanocompositi polimerici con grafite e grafene.....	21
Capitolo 4 – STRUMENTAZIONE E TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE	25
4.1 Caratterizzazione meccanica	25
4.1.1 Generalità sulle prove meccaniche	25
4.1.2 Prova a flessione.....	28
4.1.3 Analisi dinamico meccanica (DMA)	29
4.3 Caratterizzazione elettrica	31
4.3.1 Prove elettriche.....	31
4.2.2 Misura della resistività	32
Capitolo 5 – FUNZIONALIZZAZIONE AL PLASMA DI GRAFITE E GRAFENE	35
5.1 Il Plasma	35
5.1.1 Plasma a microonde	37
5.2 Preparazione e funzionalizzazione del campione	38

5.2.1 Processo di funzionalizzazione	38
5.2.2. Parametri di funzionalizzazione e valori scelti	40
Capitolo 6 – PREPARAZIONE DEI PROVINI	43
6.1 Materie prime	43
6.2 Fasi di preparazione con indurente aromatico.....	43
6.2.1 Dosaggio	44
6.2.2 Dispersione.....	44
6.2.3 Omogeneizzazione	44
6.2.3.1 Sonicazione.....	45
6.2.4 Degasaggio	46
6.2.5 Indurimento	47
6.3 Fasi di preparazione con indurente alifatico	48
6.3.1 Prima parte	49
6.3.2 Seconda parte	49
Capitolo 7 – RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE	51
7.1 Test meccanici su nanocompositi con grafite funzionalizzata	51
7.1.1 Effetti delle tempistiche di omogeneizzazione	51
7.1.2 Effetto di un altro metodo di dispersione della carica	53
7.1.3 Effetto della quantità di carica aggiunta	55
7.1.4 Effetto di un trattamento di <i>post-curing</i>	56
7.1.5 Effetto della funzionalizzazione della carica	58
7.1.6 Effetto dell'omogeneizzazione di resina ed agente indurente	61
7.2 Test meccanici su nanocompositi con grafene funzionalizzato	63
7.3 Utilizzo di un agente indurente per curing a temperatura ambiente.....	67
7.4 Test di resistività elettrica.....	69
7.5 Analisi dinamico-meccanica (DMA)	73
7.6 Confronto economico.....	75
Conclusioni	77
Riferimenti bibliografici	79

Introduzione

I materiali polimerici sono molto diffusi ed importanti nelle applicazioni di tutti i giorni e non solo: il campo aeronautico, aerospaziale, dell'automotive e dello sport sono solo alcuni esempi di settori avanzati che fanno uso di questi materiali.

È molto importante, dunque, migliorare i polimeri già esistenti e svilupparne di nuovi per cercare di ottenere sempre migliori prestazioni e proprietà più elevate rispetto a quelle tradizionali.

Il punto di forza dei materiali polimerici è infatti l'ampissima gamma di proprietà che possiedono e la loro versatilità; andando dai polimeri e plastiche più comuni a quelli definiti tecnopolimeri o polimeri ingegneristici si possono raggiungere prestazioni che, in certe applicazioni, competono con alcuni metalli.

Da questo punto di vista, sicuramente una delle più grandi innovazioni è stata l'introduzione nel campo industriale dei materiali compositi, costituiti da una matrice e da uno o più rinforzi.

L'obiettivo è quello di riuscire ad ottenere proprietà migliorate grazie all'accoppiamento di diversi materiali con caratteristiche differenti, ad esempio elevata resistenza e rigidità ma con bassa densità.

Le cariche inserite nella matrice possono essere principalmente di due tipi: fibre o particelle.

Il rinforzo con particelle è largamente utilizzato nell'industria dei materiali polimerici e si è notato che l'utilizzo di dimensioni nanometriche piuttosto di micrometriche comporta risultati nettamente migliori.

Infatti, in generale, i nanocompositi, comparati ai compositi tradizionali, mostrano ottime proprietà a causa dell'elevata superficie interfacciale che caratterizza la carica nanometrica. Le nanocariche più studiate sono le *nanoargille* e i *filler* a base di carbonio, come grafite, grafene, nanotubi di carbonio, fullereni, ecc.

Il vantaggio dei nanocompositi è la combinazione delle matrici polimeriche, caratterizzate da un basso costo e facile processabilità, con le nanocariche, che possiedono alta resistenza, rigidità, ottime proprietà elettriche e termiche.

Il problema principale che sorge nel realizzare questo tipo di materiali è la scarsa compatibilità chimica tra carica, solitamente apolare e matrice, polare. Questo rende difficile la dispersione, che risulta disomogenea causando l'abbassamento delle proprietà meccaniche del composito.

Si cercano, quindi, dei metodi e delle tecniche per non far avvenire la formazione di agglomerati e rendere la dispersione il più omogenea possibile, ottenendo così proprietà meccaniche più elevate.

Quello che viene studiato nella presente tesi è proprio questo aspetto: si sono andati a sviluppare dei nanocompositi a matrice epossidica caricata con grafite o grafene, utilizzando diverse tecniche ed ottimizzando i parametri, così da ottenere le proprietà migliori.

La caratterizzazione è avvenuta dal punto di vista meccanico ed elettrico.

L'obiettivo della tesi è quello di riuscire ad ottenere le migliori proprietà possibili grazie ad una migliore dispersione della carica, osservando diversi aspetti come ad esempio i tempi di omogeneizzazione, la funzionalizzazione e la quantità di carica aggiunta. Una volta valutate le migliori condizioni per la grafite, le si sono applicate anche per il grafene. La tesi è strutturata in due parti: la prima, più teorica, riguarda la trattazione dei materiali e delle tecniche di caratterizzazione utilizzate.

Nel primo capitolo vengono delineate informazioni generali sui materiali polimerici; nel secondo capitolo, viene fatta una panoramica sulle resine epossidiche e nel terzo sulla grafite e sul grafene, concentrandosi non solo sulle proprietà ma anche sui metodi di produzione di queste due diverse cariche. Nel quarto capitolo si spiegano le tecniche e le strumentazioni utilizzate per la caratterizzazione meccanica ed elettrica.

Nella seconda parte, sperimentale, si affrontano nel quinto capitolo la funzionalizzazione al plasma di grafite e grafene e la scelta dei parametri tra quelli ottenuti da uno studio precedente. Nel sesto capitolo si descrivono i passaggi effettuati per la realizzazione dei provini e nel settimo si mostrano i risultati ottenuti e le scelte fatte per la continuazione dello studio. Infine, vengono riportate le opportune conclusioni raggiunte.

Capitolo 1

Materiali polimerici

Nel primo capitolo si verranno a delineare le informazioni principali sui materiali polimerici dando una panoramica molto generale e nel secondo e terzo paragrafo si vedranno anche i compositi e nanocompositi a base polimerica. Questa introduzione permette di avere un'idea migliore di quello che sarà l'argomento trattato nella presente tesi.

1.1 Introduzione

La scienza dei polimeri è nata in tempi, che si possono definire, recenti. Infatti, solo tra la fine dell'800 e l'inizio del ventesimo secolo si posero le basi sulla struttura molecolare dei polimeri e proprio questo diede una svolta nella scoperta di polimeri sintetici completamente nuovi.

Inizialmente alcune sostanze naturali vennero modificate, un esempio è la vulcanizzazione della gomma naturale e pian piano altri processi chimici vennero messi a punto per la realizzazione di nuovi materiali, che si mostravano vantaggiosi rispetto a quelli tradizionali in molte applicazioni (esempi ne sono il policarbonato, ABS, PET, ecc).

Oggi il settore per cui viene prodotta più plastica è quello dell'imballaggio, seguito dall'edilizia e da quello automobilistico che però è in continua crescita.

L'importanza industriale dei polimeri è sicuramente basata sul costo del processo di produzione che è relativamente basso: questo riesce però a produrre materiali chimicamente inerti e abbastanza resistenti. ^[1]

Spesso i materiali polimerici non possono essere sostituiti con altro viste le loro proprietà ed è proprio grazie a queste che alcuni settori, come quello dell'elettronica o dell'automobile hanno riscontrato un enorme sviluppo negli ultimi anni.

Tra i principali vantaggi vediamo:

- Resistenza chimica e alla corrosione
- Bassa conducibilità termica ed elettrica
- Bassa densità
- Alta resistenza rapportata al peso
- Ampia gamma di colori, trasparenze e forme
- Costo relativamente basso

- Processi di manifattura abbastanza semplici
- Buona riduzione del rumore

Bisogna porre attenzione ai termini di polimero e plastica: questi non indicano lo stesso concetto, infatti, con plastica s'intende un materiale che possiede un'ottima formabilità e che quindi può essere facilmente e velocemente trasformato in un oggetto dalle forme anche abbastanza complesse. Con polimero, invece, si denota il materiale di base.

I polimeri sono costituiti da molecole organiche di grandi dimensioni, ovvero *macromolecole*, in cui possono essere sciolti o dispersi altri componenti. A formare la macromolecola ci sono molte unità ripetitive, dette *monomeri*.

Per classificare i materiali appartenenti a questa classe esistono molti modi: ad esempio, vengono definiti omopolimeri o copolimeri, se hanno rispettivamente tutti i monomeri uguali o anche di due o più tipi diversi.

Tuttavia, la classificazione in questo caso più inerente è quella in funzione della struttura, in base alla quale sono suddivisi in: lineari, ramificati o reticolati (Figura 1.1).

Questo permette di dividere i materiali polimerici in due grandi gruppi: i polimeri *termoplastici* e *termoindurenti*.

I polimeri termoplastici sono materiali ad elevato peso molecolare con struttura lineare o ramificata. Sono fusibili e facilmente formabili in forme complesse, poiché dopo fusione o rammollimento tornano allo stato solido con il raffreddamento.

Il passaggio dallo stato solido a liquido viscoso, può avvenire ripetutamente e in modo reversibile.

I polimeri termoindurenti, invece, vengono ottenuti da pre-polimeri lineari o ramificati a basso peso molecolare che dopo un opportuno trattamento termico ed in presenza di un agente reticolante, sono soggetti a reazioni chimiche di condensazione.

Tale processo è detto *indurimento* e porta all'ottenimento di materiali rigidi e resistenti, non più fusibili (a meno di andare incontro a degradazione chimica) e altamente reticolati.

Il grado di reticolazione ottenuto è molto più elevato rispetto a quello degli elastomeri, e per questo motivo i termoindurenti mostrano un comportamento fragile: le reticolazioni ostacolano la mobilità delle macromolecole.

Tra questi materiali si trovano ad esempio resine epossidiche, poliuretani e resine fenoliche.

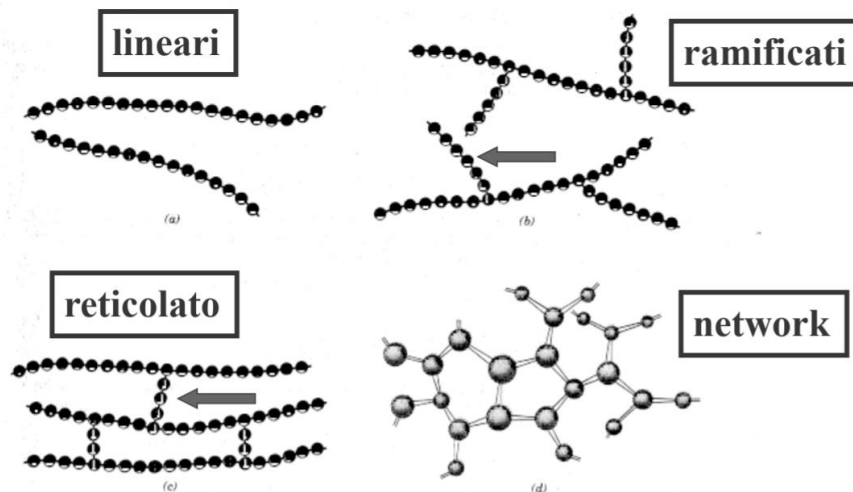


Figura 1.1 _Strutture di polimeri a) lineari; b) ramificati; c) reticolati; d) network di una struttura tridimensionale

Nelle tecnologie sviluppate negli ultimi anni, si è visto che spesso l'utilizzo di un materiale polimerico non portava alle caratteristiche finali desiderate; tuttavia, l'aggiunta di un altro materiale andava a rinforzare il primo sotto diversi punti di vista. Si sono così creati i cosiddetti *materiali compositi polimerici* ovvero costituiti da una matrice polimerica con all'interno delle cariche sotto forma di fibre o particelle principalmente.

In via del tutto generale la matrice può essere termoplastica o termoindurente. Commercialmente, le più utilizzate e diffuse sono le seconde, poiché più resistenti meccanicamente, presentano un'ottima resistenza chimica e termica e sono isolanti elettricamente.

Con l'aggiunta di una carica, inoltre, in generale la loro fragilità intrinseca diminuisce.

Non solo le proprietà sono però viste come vantaggi ma anche la migliore adesione ottenibile tra matrice e rinforzo. Questo è dovuto al fatto che i pre-polimeri presentano una viscosità nettamente inferiore e ciò consente una bagnabilità della carica molto superiore a quella ottenibile con una matrice termoplastica.

Il problema che si affronta producendo questi compositi è però lo smaltimento ed il riciclaggio.

Usando delle matrici termoplastiche, infatti, è possibile dividere matrice e rinforzo con dei solventi; questo non è fattibile con le matrici termoindurenti.

1.3 Nanocompositi a matrice polimerica

I nanocompositi polimerici sono materiali che possiedono per matrice un polimero e un materiale di rinforzo di dimensione nanometrica (ovvero che va da 1 a 100 nm).

Creando strutture a livello nanometrico si possono modificare e controllare le proprietà di un materiale senza modificarne la composizione chimica. Il vantaggio è che nei nanocompositi si ha un'elevata area interfacciale e la distanza tra le fasi di rinforzo e polimero è bassa: questo fa sì che le proprietà possano essere notevolmente incrementate anche con aggiunte dell'1-5% di carica. A livello meccanico, ad esempio, il trasferimento del carico al filler viene così massimizzato.

Le proprietà migliorate possono essere resistenza termica, al fuoco, all'umidità o strutturale che non si possono ottenere con i compositi tradizionali o con i *blend* polimerici.
[2]

Non solo è possibile migliorare le proprietà fisiche o meccaniche ma anche conferirne di nuove al materiale di partenza, come ad esempio conducibilità elettrica o termica.

La comprensione e la valutazione delle proprietà dei nanocompositi polimerici non può essere ottenuta semplicemente 'scalando' le proprietà dei compositi polimerici.

Per ottenere delle buone proprietà finali diventano essenziali la dispersione e la distribuzione delle nanocariche nella matrice.

Ci sono molti fattori che influenzano le proprietà del nanocomposito:

- Morfologia del nanocomposito
- Metodo di sintesi
- Tipo di nanocariche e loro proprietà ed eventuali trattamenti superficiali
- Tipo di matrice polimerica utilizzata

Esistono tre metodi principali per la realizzazione di nanocompositi:

- Dispersione in soluzione
- Polimerizzazione *in-situ*
- Intercalazione nel fuso

Nello studio presente il metodo scelto è la dispersione in resina epossidica tramite omogeneizzazione.

Capitolo 2

Resine epossidiche

Nel presente capitolo si vedrà una panoramica generale sulle resine epossidiche, polimero termoindurente usato come matrice nello studio affrontato.

In generale, andando a variare la concentrazione dei reagenti, si riescono ad avere diverse consistenze: da liquidi a bassa viscosità a solidi.

L'interesse verso questa classe di materiali è così ampio proprio per la grande versatilità che il gruppo epossidico fornisce, dando origine a svariate reazioni chimiche e ad innumerevoli proprietà nel materiale generato.

2.1 Introduzione e generalità

Le resine epossidiche sono un tipo particolare di polietere. Fanno parte del gruppo dei polimeri termoindurenti e sono molto usate come adesivi, polimeri strutturali e come matrici per materiali compositi.

La loro alta diffusione è dovuta alle proprietà ottimali che presentano, in particolare, un basso ritiro dimensionale dopo la reticolazione che comporta una bassa sollecitazione residua nel prodotto reticolato (soprattutto se confrontata con quella ottenuta in resine poliestere insature).

Per sintetizzarle si parte da oligomeri con gruppi epossidici terminali che successivamente possono polimerizzare, per formare polimeri reticolati complessi.

Gli oligomeri vengono preparati per polimerizzazione a stadi di un difenolo, dove il più comunemente utilizzato è il *bisfenolo A* (Figura 2.1), e un composto contenente un gruppo epossidico, in presenza di una base. Il co-monomero più usato è l'*epicloridrina* (Figura 2.2).

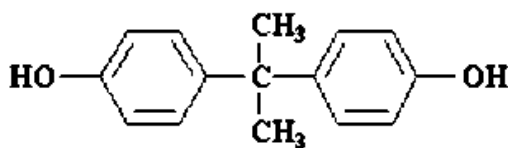


Figura 2.1_Bisfenolo A

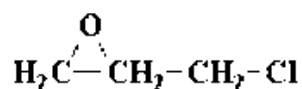


Figura 2.2_Epicloridrina

Se la reazione tra i due monomeri avviene con eccesso di epichelidrina, si formano oligomeri con epossidi terminali: questi gruppi terminali sono detti *glicidil etere*, e rappresentano i pre-polimeri più usati nella produzione di resine epossidiche.

A seconda dell'eccesso di epichelidrina, si può ottenere una sostanza che va da liquido viscoso fino ad un solido a seconda del grado di polimerizzazione.

Il numero di gruppi epossidici in ciascuna molecola andrà a definire la funzionalità della stessa: esistono, così, resine bifunzionali, trifunzionali, ecc. (Figura 2.3).

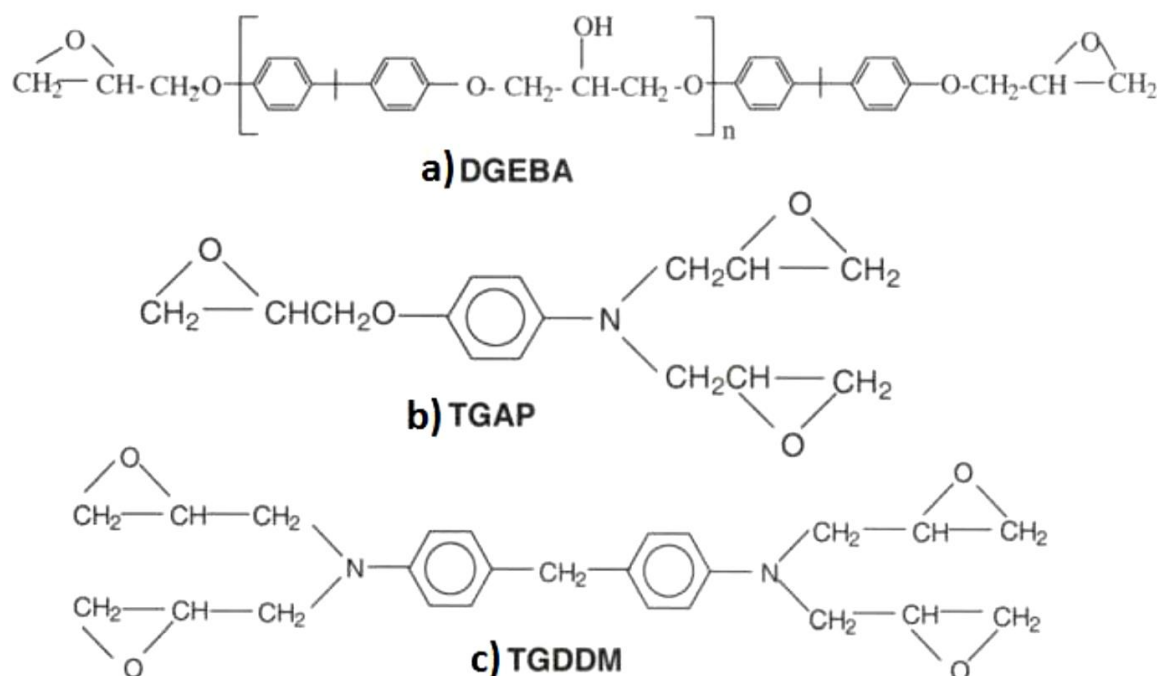


Figura 2.3 _Esempi di resine epossidiche. a) bifunzionali; b) trifunzionali; c) tetrafunzionali

Importante è l'ulteriore polimerizzazione dei pre-polimeri ottenuti per ottenere la reticolazione (*curing*) della resina.

Diventa cruciale, a questo punto, avere una stima accurata dei gruppi epossidici (Figura 2.3) presenti per valutare in modo corretto l'agente indurente adatto, che può essere un'ammina, un'anidride o un acido carbossilico.

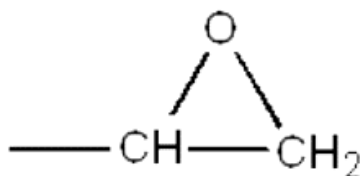


Figura 2.4 _Anello epossidico

Viene definito *epossido equivalente* la quantità di resina che contiene un epossido, determinabile per un campione di resina con un metodo di titolazione standard usando una soluzione di acido bromidrico in acido acetico.

Il rapporto resina/agente indurente viene scelto in prima istanza sulla base dell'equivalente e della funzionalità dell'ammina. Tuttavia, la reattività dei gruppi idrossilici che si formano nella fase di reticolazione può modificare l'effettiva funzionalità della resina, dunque il rapporto esatto non sarà perfettamente uguale a quello 'ideale' basato sull'equivalente di epossido. ^[3]

Oltre all'agente indurente si possono aggiungere alcuni additivi facoltativi, che dipendono dalle proprietà finali desiderate: diluenti, estensori o riempitivi.

La reazione di reticolazione avviene in differenti tipi di condizioni di polimerizzazione. La generica reazione procede attraverso la rottura dell'anello epossidico e una successiva addizione nucleofila: grazie a questo, nessun sottoprodotto volatile viene generato durante l'indurimento e viene giustificato il basso ritiro dimensionale.

Poiché le reazioni dei monomeri epossidici con gli agenti indurenti a volte si mostrano non abbastanza veloci, spesso vengono aggiunti degli acceleranti alla formulazione, come, ad esempio, acidi di Lewis, se l'indurente è un alcol; altrimenti se l'indurente è un'ammina, si usano fenoli, acidi carbossilici o alcoli.

Le resine epossidiche completamente reticolate sono in genere materiali duri e fragili, ma, le loro proprietà sono fortemente influenzate dalla natura e dalla lunghezza del pre-polimero epossidico utilizzato.

Tipicamente, pre-polimeri più corti si comportano come dei liquidi molto viscosi o solidi a bassa temperatura di fusione: risultano quindi adatti a rivestire fibre di rinforzo per essere mescolate con riempitivi. Se invece si vogliono ottenere determinate proprietà finali, occorrono pre-polimeri più lunghi, che si mostrano solidi a temperatura ambiente e che vengono sciolti con opportuni solventi e rimossi prima della reticolazione.

La lunghezza del pre-polimero compreso tra i due gruppi epossidici influenza invece la tenacità della resina finale: maggiore è, più alta è la tenacità raggiunta ma la reticolazione per unità di lunghezza del polimero è minore. Si ha quindi una minore resistenza e rigidità da parte del polimero, una maggiore sensibilità ai solventi e temperatura d'impiego.

L'agente indurente necessario alla fase di indurimento è molto comunemente un composto contenente un'ammina. Considerando una reazione con una diammina (Figura 2.5), dall'apertura dell'anello epossidico sono formati due nuovi legami, uno con l'atomo di C che era nell'anello e l'altro avviene tra l'ossigeno dell'eossido e l'idrogeno che era nella diammina. Il legame chiave nel processo di reticolazione è quello tra l'azoto e il carbonio. Si generano, in questa fase, anche dei gruppi idrossilici, molto importanti nel determinare alcune proprietà delle resine epossidiche, come la capacità di legarsi ad altri materiali.

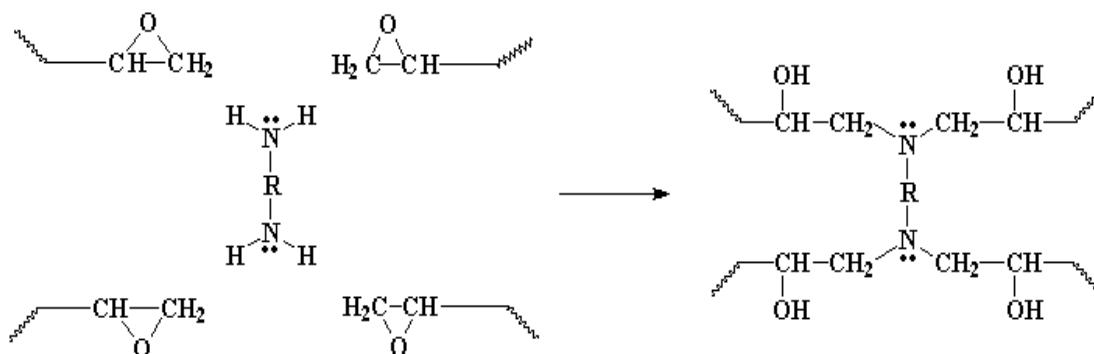


Figura 2.5_Reazione tra un pre-polimero epossidico e una diammina

L'ammina funge dunque da ponte tra due catene differenti, con conseguente formazione di alcoli secondari, continuamente formati durante la polimerizzazione, in grado di innescare la condensazione in un meccanismo autocatalitico. Anche i gruppi -OH possono reagire con l'anello epossidico formando dei legami eterei: questo processo entra in competizione con la reticolazione nel caso di eccesso di gruppi epossidici o di scarsa reattività dell'ammina.

Il reticolo tridimensionale (Figura 2.6) che deriva dalla reazione di reticolazione, usando una diammina come indurente, è:

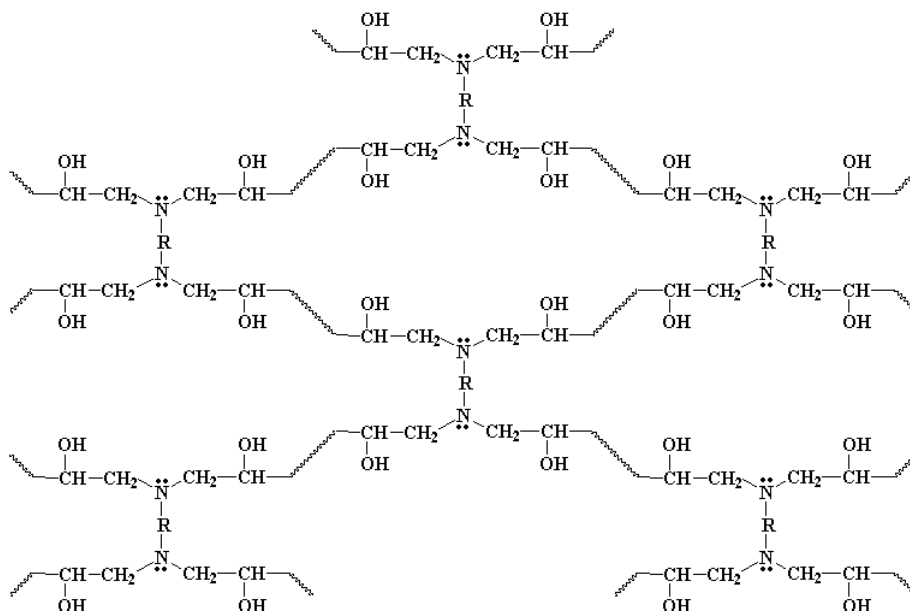


Figura 2.6_Reticolo tridimensionale di una resina epossidica reagente con una diammina.

Le ammine utilizzate per l'indurimento della resina sono essenzialmente di due tipologie: alifatiche o aromatiche. La presenza dell'anello aromatico nelle catene conferisce minor

flessibilità e tenacità ma anche una maggiore resistenza, rigidità e massima temperatura di servizio.

Un'ulteriore considerazione va fatta sulla temperatura e il tempo ottimale per il processo di reticolazione. Questi parametri dipendono dal tipo di agente indurente utilizzato che può far reticolare la resina a temperatura ambiente in tempi relativamente brevi (poliammina alifatica) o in tempi molto più lunghi (poliammina aromatica).^[5]

Per i polimeri termoindurenti, in generale, però, queste stime sono direttamente correlate alla conoscenza precisa del punto di gelificazione (*gel point*) detto anche transizione sol-gel: prima della transizione, il polimero è definito *sol* perché solubile in un adeguato solvente; oltre la transizione è detto invece *gel* poiché la sua solubilità cambia. Il punto di gelificazione di un sistema di reticolazione è considerato come l'istante in cui il grado di polimerizzazione va ad infinito e si è dunque raggiunta una situazione irreversibile.

L'ultima fase a cui va incontro una resina termoindurente è la vetrificazione: la temperatura di indurimento raggiunge e supera la T_g . In corrispondenza di questo valore di temperatura, il materiale passa da essere un *gel* gommoso ad un solido vetroso.

2.2 Applicazione delle resine epossidiche

Le resine epossidiche sono utilizzate in molti campi grazie alle loro principali proprietà: stabilità termica, resistenza al *creep* e basso ritiro dimensionale durante la reticolazione e la formatura. Sono inoltre, in genere, molto resistenti meccanicamente, rigide e resistenti ai solventi.

Vengono utilizzate nel settore elettronico, nei circuiti, dato il loro carattere isolante; nel settore automobilistico, soprattutto sotto forma di vernici o adesivi, poiché tra i pochi compatibili con i metalli; nel settore aerospaziale, nautico e sportivo in forma di compositi in cui la resina costituisce la matrice; nel settore alimentare e farmaceutico grazie alla resistenza chimico-meccanica; nel settore edile-civile come, ad esempio, pavimentazioni decorative.

La loro principale applicazione, a prescindere dal settore industriale, è come matrice termoindurente in materiali compositi: la resistenza e la rigidità unite al basso peso, rendono le resine adatte e molto vantaggiose. Inoltre, la bassissima viscosità a temperatura ambiente fa sì che le fibre aggiunte come rinforzo sia bagnate in maniera efficace.

La loro compatibilità con fibre di C e vetro è maggiore rispetto ad altri materiali, e questo è in molti casi ricercato. Spesso possono comunque essere utilizzate con l'aggiunta di agenti accoppianti sulle fibre, per aumentare la resistenza dell'interfaccia tra matrice e rinforzo.

Capitolo 3

Grafite e Grafene

In questo capitolo si vengono inizialmente a definire in maniera generica le diverse forme allotropiche del carbonio (§3.1) per soffermarsi in maniera più dettagliata su grafite e grafene (§3.2 e §3.3), cariche utilizzate nel presente studio dei campioni in materiale composito.

3.1 Carbonio e forme allotropiche

Il carbonio è presente in natura in modo predominante (98.9%) come isotopo ^{12}C e presenta allotropia, ovvero esiste in due modificazioni cristalline naturali: diamante e grafite. Queste ultime differiscono in proprietà chimiche e fisiche a causa sia del diverso arrangiamento spaziale degli atomi che dal tipo di legame esistente tra essi.

Da un punto di vista termodinamico, in condizioni di temperatura e pressione ordinarie, la grafite è più stabile del diamante, come indicato dal valore di ΔG° della trasformazione da diamante a grafite che è pari a -2.9 kJ/mol a 25°C . Tuttavia, a temperatura ordinaria tale conversione non avviene a causa dell'elevata energia di attivazione richiesta dal processo. Il processo inverso avviene solo a temperature e pressioni elevate. Questa trasformazione viene eseguita nella produzione di diamanti sintetici ad uso industriale a pressioni di circa 10^5 atm e a temperature tra i 1000°C e i 2500°C , in presenza di catalizzatori metallici.

Il diamante si presenta come un cristallo covalente, in cui ogni atomo di carbonio è legato ad altri quattro con un legame covalente, dando origine ad un reticolo tridimensionale. Proprio i legami, rendono la struttura del diamante difficilmente deformabile dato il valore di energia molto alto (340 kJ/mol) ed infatti il diamante si presenta come il solido più duro che si conosca, ha un'alta densità, il punto di fusione più alto (circa 3800°C) e la conduttività termica estremamente elevata, circa cinque volte quella del rame. È pressoché inerte a livello chimico e un ottimo isolante elettrico. È usato industrialmente, solitamente, come materiale abrasivo o da taglio. ^[6]

Negli ultimi anni sono state identificate, però, altre forme allotropiche, oltre alle due già citate, come: grafene, fullereni, carbone amorfo e nanotubi di carbonio (Figura 3.1).

Ad esempio, i nanotubi di carbonio (*carbon nanotubes*, *CNTs*) sono studiati nel campo della nanoelettronica, della sensoristica, dell'elettrocatalisi ^[7] grazie al loro comportamento da semiconduttori, con lo scopo di creare dispositivi elettronici di dimensioni sempre minori.

Inoltre, date le loro elevate proprietà fisico-meccaniche, sono usati come *filler* in materiali compositi a matrice polimerica. È stato trovato che se aggiunti ad una resina epossidica, il modulo elastico a compressione risulta maggiore di quello a trazione perciò si mostra un maggior trasferimento di carico ai nanotubi, fondamentale per la buona riuscita del composito, in compressione piuttosto che in trazione. [8]

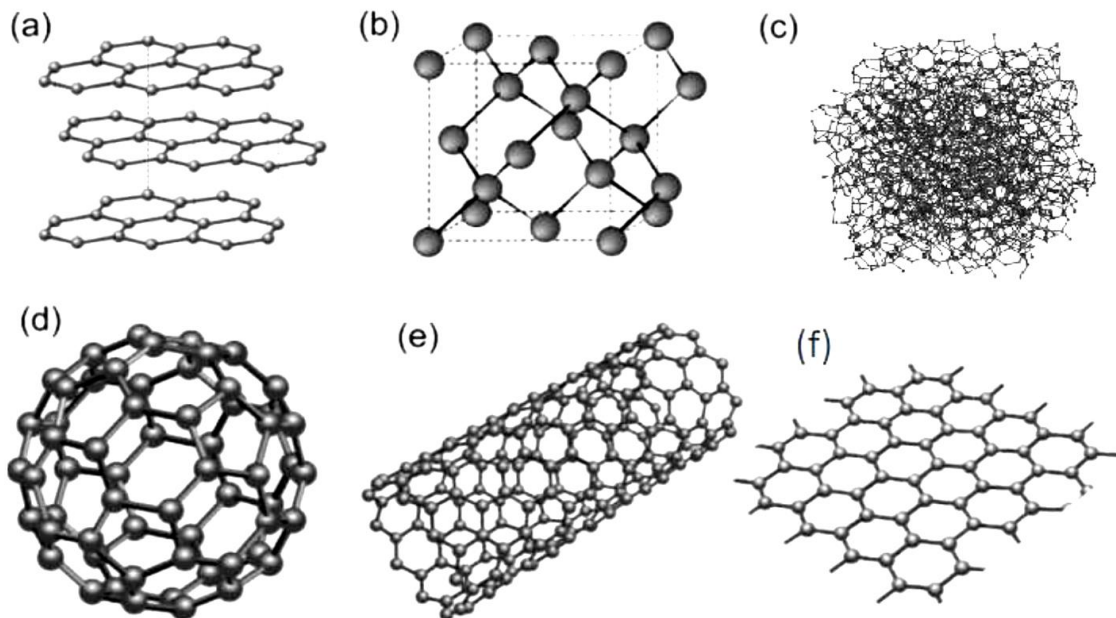


Figura 3.1 _Strutture delle forme allotropiche del carbonio. (a) grafite, (b) diamante, (c) carbone amorfo, (d) fullerene, (e) nanotubi di carbonio, (f) grafene

3.2 Grafite

La grafite rappresenta, come visto nel paragrafo §3.1, una delle forme allotropiche naturali del carbonio. Si presenta come un materiale opaco di colore grigio. La sua densità è molto bassa e facilmente sfaldabile. È sicuramente la forma del carbonio più diffusa in natura ed è usata per la produzione di refrattari, lubrificanti, matite, coloranti ed elettrodi. Come già detto nel paragrafo precedente la grafite è la forma più stabile del C dal punto di vista termodinamico.

La sua struttura è costituita da cristalli lamellari in cui ognuno di questi è formato a sua volta da piani paralleli composti da atomi di carbonio disposti ai vertici di un esagono (Figura 3.2).

Gli atomi di carbonio sono ibridati sp^2 , a differenza del diamante dove sono ibridati sp^3 , e si legano tra loro in modo planare a formare un “foglio”. Ciascun atomo è legato ad altri tre atomi con legami di tipo s, tramite gli elettroni degli orbitali ibridi esterni sp^2 : per tale

motivo ad ogni atomo di C rimane un quarto elettrone del guscio di valenza spaiato che genera una nuvola elettronica π delocalizzata sopra e sotto il piano.

La distanza tra i piani di grafite è abbastanza grande, 3.35 Å, e consente l'intercalazione di altri atomi di piccole dimensioni, come ad esempio il litio: questa possibilità fornisce l'opportunità di realizzare batterie al Li, ad esempio.

I piani di grafite sono sfalsati in modo tale che un atomo di C di un piano corrisponda al centro degli esagoni dei due piani vicini, sopra e sotto, e sono alternati in tal modo per tutta la struttura: questo si mostra come il caso più diffuso ed è chiamata grafite esagonale.

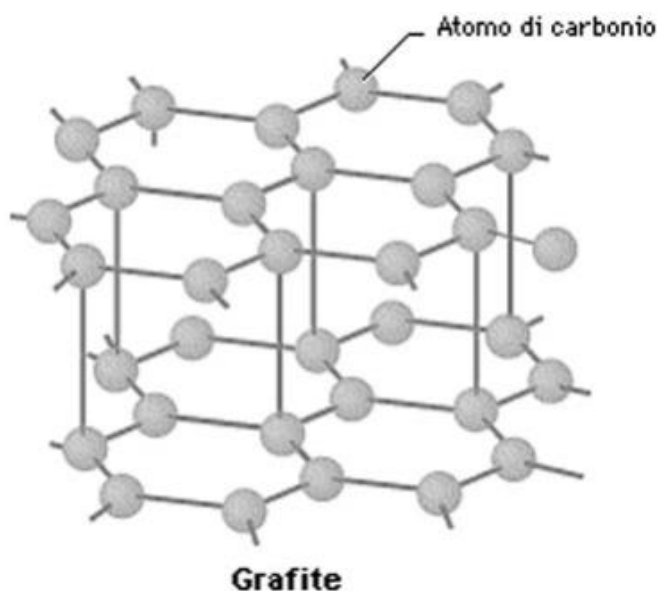


Figura 3.2_Structura della grafite

I principali tipi di grafite esistenti sono:

- Grafite naturale
- Grafite espansa
- Grafite sintetica
- Grafite espandibile

La grafite naturale viene usata nel processo di produzione degli acciai, in fonderie, refrattari; quella artificiale, nelle sue varie forme, principalmente per la costruzione di elettrodi, data la sua elevata conducibilità elettrica o come *filler* in materiali compositi.

3.2.1 Grafite espansa e metodi di produzione

In questo studio è stata utilizzata *grafite espansa* per la realizzazione di materiali compositi a matrice epossidica.

Vengono di seguito esposti dei metodi di produzione per questa tipologia di grafite:

- Partendo da grafite naturale, si ottiene quella sopra citata attraverso l'ossidazione chimica con acido nitrico o acido solforico concentrato.
Tipicamente viene inserito acido solforico mediante un processo elettrolitico che comprende una reazione di ossidazione e una successiva riduzione della grafite. Attuando, infine, una rapida espansione con un riscaldamento a 600°C si ottiene grafite espansa.
- Tra i metodi di produzione alternativi, uno è ad esempio quello che si basa sul partire da grafite fluorurata e lavorarla, successivamente, attraverso un plasma ad argon a pressione atmosferica. Ciò che ne risulta è una grafite espansa stabile per tempi prolungati in condizioni ambiente. Inoltre, dopo le analisi effettuate (spettroscopia Raman e SEM), si è verificato che questa risulta essere adatta come precursore per nanotubi di carbonio. ^[9]
- Un ulteriore metodo prevede l'elettrolisi anodica di grafite naturale per mezzo di un elettrolita e successivo riscaldamento fino ad un minimo di 150°C. La grafite così trattata è separata dalla soluzione elettrolita e scaldata, preferibilmente, da 200°C a 1000°C per un tempo che può andare da poco meno di un secondo ad un massimo di 30 secondi. Successivamente la grafite è posta nuovamente ad una fonte di calore, che può essere data da una fornace o da una fiamma diretta sul materiale (fiamma aria-propano o ossiacetilenica), per arrivare all'espansione desiderata.
Gli elettroliti utilizzati sono acidi, ammoniaci o soluzioni di acqua e sali metallici solubili. ^[10]
- Metodo del tutto termico, veloce e molto semplice è quello che prevede il mescolamento meccanico iniziale di grafite naturale con idrato di zinco, presi rispettivamente con il 20-80% in massa. Il composto viene riposto in un forno a muffola per 5-10 minuti con un trattamento termico che va da 350°C a 1000°C. Una volta terminato il tempo, il tutto viene lasciato raffreddare a temperatura ambiente. Il prodotto finale presenta percentuali di Zn, O e C (maggior costituente in peso, da analisi SEM-EDAX) e una struttura molto porosa, adatta all'assorbimento di macromolecole, come olii. ^[11]

Una volta prodotta la grafite espansa, questa, può essere intercalata ed ospitare diverse specie chimiche, grazie alla loro dimensione ridotta, tra i diversi strati. L'alloggiamento di atomi, molecole, sali o complessi metallici fornisce la possibilità di formare composti

grafitici intercalati che, come nel caso del Li sopra citato, sono usati per diverse applicazioni.

3.2.2 Proprietà meccaniche

La struttura della grafite in Figura 3.2 può essere analizzata e fornire informazioni sulle proprietà meccaniche del composto. La distanza di legame C-C misurata entro il piano è di 1.42 Å, mentre la distanza tra due piani paralleli, come già citato, è di 3.35 Å. Tale valore è dovuto alla presenza di forze intermolecolari più deboli (secondarie) di *Van der Waals*: questo spiega il carattere anisotropo delle proprietà meccaniche della grafite e la sua forte tendenza ad esfoliarsi, anche con sforzi di taglio applicati contenuti, dell'ordine dei 300 nN/mm² [12], che lo fanno ritenere un materiale relativamente poco resistente.

Se si considera un generico sforzo di trazione applicato, questo andrà primariamente a stirare e rompere i legami secondari producendo uno sfaldamento tra i piani; in un singolo piano, invece, si verranno a stirare i legami C-C tra gli atomi, che però porranno una notevole resistenza.

A conferma di ciò, il modulo elastico è più elevato in direzione parallela ai piani rispetto alla direzione perpendicolare, rendendo la grafite più resistente del diamante “nel piano”. [13]

Queste proprietà vengono sfruttate: da un lato la facile sfaldabilità, per la realizzazione di matite, coloranti o lubrificanti, dall'altro la forte resistenza dei piani è sfruttata per la produzione di polveri o fibre utilizzate come rinforzi in materiali compositi.

3.2.3 Proprietà elettriche

Sempre grazie alla sua morfologia, si è in grado di valutare le proprietà elettriche.

Se si considera ogni piano costituito da n atomi di carbonio, gli n orbitali atomici p_z formano $n/2$ orbitali π di legame e altrettanti di antilegame. Si ottiene quindi una banda di valenza piena (orbitali π) ed una di conduzione, vuota (orbitali π^*): ciò consente un'alta mobilità degli elettroni presenti nella banda di valenza parallelamente al piano di grafite; risulta invece nulla lungo la direzione ortogonale. [7]

Salvo alcuni tipi particolari, come la HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), la grafite è costituita da un insieme di cristalli orientati in tutte le direzioni dello spazio e questo fa sì che la conducibilità elettrica sia generalmente isotropa, sebbene la proprietà risulti anisotropa: tale fenomeno è detto *isotropia di compenso*.

In generale la grafite si mostra come un ottimo conduttore elettrico (e anche termico).

3.3 Grafene

Viene definito grafene un singolo piano della struttura della grafite. Quindi il grafene è costituito da uno strato monoatomico di atomi di C, avente cioè uno spessore equivalente alle dimensioni di un solo atomo. ^[14]

Recentemente, viene riposto largo interesse nella produzione di questo materiale, grazie alle sue eccellenti proprietà meccaniche, elettriche, termiche ed ottiche. Prima del 2004, cristalli in due dimensioni, come il grafene, venivano considerati termodinamicamente instabili e di conseguenza impossibili di esistere alle condizioni ambiente, risultando così solo dei materiali “accademici” e teorici.

Tuttavia, nel 2004, due fisici, Geim e Novoselov, dell’università di Manchester riuscirono ad isolare per la prima volta uno strato di grafene per mezzo della tecnica di *scotch-tape*, ovvero un’esfoliazione micromeccanica della grafite su wafer di silicio attraverso l’utilizzo di semplice nastro adesivo. La scoperta venne ritenuta rivoluzionaria e per questo motivo, pochi anni dopo, nel 2010, i due scienziati vinsero il premio Nobel per la fisica.

Da allora, il materiale ha ricevuto attenzioni da parte di tutto il mondo ed in svariati campi scientifici viene utilizzato arrivando ad ottenere risultati straordinari.

Il grafene possiede atomi di carbonio ibridizzati sp^2 che formano esagoni con angoli di 120° , quindi organizzati con una struttura cristallina a celle esagonali. Può essere considerato la struttura di base per tutti gli altri materiali grafiteici come fullereni, nanotubi di carbonio e ovviamente, la grafite stessa.

Con dodici strutture pentagonali si ha la formazione di un fullerene. Un piano di grafene arrotolato su sé stesso può dare origine ad un nanotubo di carbonio a parete singola di forma cilindrica. Se tanti strati di grafene si sovrappongono l’uno sull’altro, invece, si dà origine alla generica grafite.

3.3.1 Metodi di produzione

Il principio su cui si basano, in genere, le tecniche di produzione del grafene è la rottura dei legami tra i piani della grafite, essendo molto deboli (*Forze di Van der Waals*) e ottenere strati separati, dunque grafene. Applicando forze contenute è quindi possibile esfoliare facilmente la grafite in direzione parallela al piano cristallino.

Al momento non esiste ancora un metodo ottimale e soprattutto il costo per ottenere grafene di alta qualità in quantità industriale risulta ancora uno dei limiti più grandi per questo materiale. Ad ogni modo, i metodi più utilizzati in scala di laboratorio e/o industriale, sono:

- Esfoliazione meccanica di tipo fisico: simile a quello utilizzato dai vincitori del Nobel, si basa sull'utilizzo di nastro adesivo. Questo viene posto sulla superficie di un cristallo di grafite HOPG e quando viene staccato, rimangono su di esso degli strati di materiale esfoliato. Questi strati possono essere facilmente trasferiti, in un secondo momento, ad un substrato isolante. Anche se molto utilizzato questo processo non può essere considerato per una scala industriale.
- Crescita supportata da substrati (CVD): la tecnica CVD (chemical vapour deposition) permette la crescita di materiale su substrati metallici, nichel e rame tra i più comuni, utilizzando una miscela di idrocarburi come precursori (metano o etilene).
Il meccanismo di crescita prevede una prima fase nella quale grazie al flusso gassoso controllato di idrocarburi ed idrogeno, il carbonio diffonde nel substrato utilizzato, ed una seconda nella quale il sistema viene raffreddato, creando così la segregazione del carbonio sulla superficie del substrato. Sfruttando, infine, l'*etching* chimico del substrato metallico si è in grado di staccare il piano di grafene.
- Sintesi chimica: questo metodo si basa sulla procedura *Hummers* ^[17] per ottenere grafene ossido. Nuovamente, si fa uso di grafite HOPG, la quale subisce dei trattamenti di ossidazione tramite acido solforico concentrato, acido nitrico e permanganato di potassio: si formano dei gruppi idrossilici e carbossilici che rendono il materiale altamente idrofilo e facilmente saldabile in solventi polari e più semplicemente in acqua. Successivamente si passa ad una fase di riduzione e disidratazione con idrazina, ottenendo grafene ridotto. Questo metodo è economico rispetto ad altri e scalabile facilmente su larga scala, tuttavia, il materiale ottenuto presenta molti difetti e una resa minore di nanoparticelle monostrato rispetto alle tecniche precedentemente descritte.
- Esfoliazione in solvente: la polvere di grafite è dispersa in un solvente ed il tutto viene trattato con un bagno ad ultrasuoni. Facendo ciò è possibile far intercalare il solvente tra i piani della grafite, separandoli grazie all'energia fornita dagli ultrasuoni. La potenza del bagno dev'essere attentamente scelta poiché se eccessivamente alta produce la rottura dei fogli di grafene.
Dopo la sonicazione, il liquido ottenuto è costituito da una fase omogenea e da un numero elevato di aggregati macroscopici che, attraverso una fase di centrifugazione, possono essere separati. ^[18]

3.3.2 Proprietà meccaniche

I legami C-C con cui è caratterizzato il grafene sono di tipo σ e possiedono un'elevata resistenza meccanica. Ad oggi viene considerato il materiale più resistente in natura: il modulo di resistenza a trazione è di 130 GPa a fronte di una densità molto bassa (0.77 mg/m³). Quest'ultimo, confrontato con quello di acciaio (0.4 GPa) e kevlar (0.38 GPa) è estremamente più alto.

Il modulo elastico del grafene è di circa 1 TPa, superiore al diamante (0.82 TPa) o all'acciaio (0.2 TPa). Ovviamente questi valori sono indicativi ma possono variare anche di molto a causa della presenza di eventuali difetti del materiale e della difficoltà di determinare la precisa geometria del campione.

3.3.3 Proprietà elettriche

Tra le proprietà più rilevanti del grafene ci sono sicuramente quelle elettriche: il grafene è un semiconduttore con gap energetico nullo, cioè vacanze ed elettroni sono i portatori di carica, con conducibilità elettrica molto alta.

Ogni atomo di carbonio ha in totale sei elettroni di cui due si trovano nel primo guscio di valenza e quattro nel guscio più esterno. Questi ultimi hanno la possibilità di creare dei legami chimici: ecco dunque che ogni atomo di C è legato ad altri tre nello stesso piano x-y, lasciando un elettrone libero nella terza dimensione z.

Gli orbitali rappresentati da questi elettroni, detti *elettroni π* , sono situati sopra e sotto a ciascun piano di grafene e si sovrappongono rafforzando i legami carbonio-carbonio.

La resistività del grafene è la più bassa conosciuta, $1.0 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$, inferiore a quella dell'Ag ($1.59 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$) e con il suo utilizzo è possibile arrivare ad ottenere densità di correnti anche superiori a 10^8 A/cm^2 , ovvero circa sei ordini di grandezza maggiori rispetto a quelle passabili nell'argento. ^[15,16]

3.4 Grafite e grafene nei polimeri

L'aggiunta di grafite e grafene in matrici polimeriche aumenta notevolmente le proprietà del materiale di partenza, in particolare dal punto di vista meccanico ed elettrico. Soprattutto il grafene con le sue proprietà uniche, riesce ad apportare un miglioramento notevole, maggiore a quello della grafite o confrontabile, ma con quantità aggiunte inferiori.

Vengono comunque effettuate ancora molte ricerche ed indagini sperimentali per migliorare ulteriormente i risultati; queste vertono soprattutto su:

- *Funzionalizzazione* di grafite e grafene per aumentare la compatibilità e la dispersione nella matrice polimerica;
- *Omogeneizzazione* della dispersione;
- *Effettiva miscelazione* della carica nella matrice;
- Controllo della distensione (*folding*), accartocciamento (*crumpling*) e flessione (*bending*) dei fogli di grafene.

3.5 Nanocompositi polimerici con grafite e grafene

I compositi creati, viste le dimensioni della carica, sono definiti nanocompositi. In generale i miglioramenti si vedono, sia nel caso della grafite che del grafene, per aggiunte in peso molto basse rispetto ad altri *filler*. In particolare, visto l'alto rapporto tra superficie e volume e la bassa densità del grafene, le percentuali di questo sono minori rispetto alla grafite.

Superata una certa quantità, avviene una diminuzione anche importante nelle proprietà meccaniche.

Si vanno ora ad analizzare le proprietà in maniera separata per avere una panoramica più dettagliata.

▪ PROPRIETA' MECCANICHE

Quando grafite e grafene vengono aggiunti ad una matrice polimerica, in generale, aumentano le proprietà meccaniche soprattutto di trazione e flessione. Molto importante diviene la funzionalizzazione della carica per aumentare la compatibilità tra carica e matrice, che altrimenti sarebbe abbastanza bassa. Nel caso del grafene, inoltre, la funzionalizzazione, che può avvenire in vari modi, permette una migliore dispersione evitando agglomerazioni nella matrice. ^[19]

Studi su grafite funzionalizzata con aggiunta di un agente accoppiante (ATI) hanno portato ad ottenere un materiale finale, composito a matrice epossidica, con resistenza aumentata del 30% e modulo elastico del 50%, aggiungendo solo l'1% di carica, senza andare a modificare la tenacità della resina. ^[20]

Vari processi vengono quindi studiati per la realizzazione di nanocompositi sempre più migliorati e prestazionali dal punto di vista meccanico. In Tabella 3.1 vengono esposti i risultati per quanto riguarda modulo elastico (E), modulo di resistenza a trazione (TS) e modulo a flessione di nanocompositi diversi per materiale della matrice e carica. Si può notare come il grafene effettivamente migliori notevolmente i valori, rispetto agli altri filler carboniosi. ^[21]

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

Tabella 3.1_Proprietà meccaniche di nanocompositi caricati con materiali grafatici

■ PROPRIETA' ELETTRICHE

I polimeri sono per definizione materiali isolanti, ma arricchendoli di una carica conduttiva, come grafite e grafene, cambiano le loro proprietà mostrandosi materiali compositi conduttivi.

L'aumento delle proprietà elettriche viene descritto dal fenomeno della percolazione. Viene definita *soglia di percolazione* la concentrazione di carica al di sopra della quale il materiale risulta isolante, e al di sotto conduttivo. Questa quantità di *filler* indica la formazione di un network continuo conduttivo all'interno della matrice. Il valore della soglia di percolazione dipende da molti fattori come dispersione, dimensione e geometria della carica (*aspect ratio*) e dalla natura conduttiva delle particelle.

La grafite e il grafene sono tra le cariche in grado di modificare le proprietà elettriche dei polimeri, fornendo conducibilità elevata e pesi finali ridotti. Tra le due cariche, il grafene è in grado di ottenere limiti di percolazione per concentrazioni più basse grazie all'elevato rapporto superficie-volume e l'alta conducibilità.

Le variazioni sulla conduttività σ [S/m] dei compositi dipende dalla matrice, dal *filler* utilizzato e dal metodo di produzione: questo è visualizzato in Tabella 3.2. È difficile definire come questi parametri si correlino tra di loro, ma ciò che si nota è che compositi con percentuali di grafene molto basse, rispetto ad altre cariche, sono in grado di ottenere i risultati più elevati.

La conducibilità elettrica comunque è molto influenzata dalla presenza di difetti strutturali ed eventuali gruppi funzionali, dalla dispersione e fabbricazione del filler, dalla tipologia di matrice polimerica.

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

Tabella 3.2_Conduttività di materiali compositi a matrice polimerica caricati con filler grafatici

■ PROPRIETA' DI BARRIERA (AI GAS)

Sia nel caso della grafite che del grafene, aggiunti come *filler* in matrici polimeriche, l'obiettivo è quello di riuscire a creare un percorso tortuoso ai gas in entrata, aumentando così le proprietà barriera del materiale.

Si vede che, in entrambi i casi, la permeabilità ai gas dipende fortemente dalla dispersione della carica, dall'allineamento dei fogli di grafene o delle strutture di grafite, dall'interfaccia tra carica e matrice e dalla cristallinità della matrice. [22]

Sono stati eseguiti studi su diversi gas con diverse modalità di carica aggiunta.

Per quanto riguarda la permeabilità dell'ossigeno, si è visto che l'aggiunta di maggior quantità di grafite, in film di LLDPE, dispersa in modo efficiente ed in maniera più omogenea possibile porta ad ottenere migliori proprietà barriera: con l'aggiunta del 5% di grafite, si ha una riduzione di circa il 19% di ossigeno assorbito. ^[23]

Poiché anche l'allineamento delle particelle nella matrice è un parametro che influenza particolarmente le proprietà barriera, si è studiato un modo per riuscire ad ottenere particelle tutte orientate nel modo desiderato. Per farlo, si utilizza un coating di Fe_3O_4 sulla superficie delle particelle di grafite in modo che possano essere orientate con un campo magnetico.

La permeabilità dell'elio è stata valutata e ne deriva che: con un'aggiunta dell'1% di grafite, con coating di Fe_3O_4 , in resina epossidica le proprietà barriera aumentano di un ordine di grandezza rispetto alla resina non caricata e del 65% rispetto al composito con grafite non rivestita con ossido di ferro. Ciò che dev'essere migliorata è certamente l'interfaccia tra matrice e carica che, per la presenza dell'ossido, è indebolita e tende a generare delle microcricche. Queste ultime divengono un problema nel momento in cui la pressione del gas, con cui vengono effettuate le prove di permeabilità, viene aumentata. ^[24]

▪ PROPRIETA' TERMICHE

Grafite e grafene sono caratterizzati da stabilità e conducibilità termica. Se aggiunti ad una matrice polimerica, in generale, vengono a migliorare sotto il punto di vista termico le proprietà del composito. Tuttavia, la struttura del filler conferisce un carattere anisotropo alla conducibilità: nel piano parallelo alle particelle, la conducibilità termica può essere anche dieci volte superiore a quella in direzione perpendicolare.

In resine epossidiche, l'aggiunta del 5% di grafene ossido (GO) porta ad una conducibilità termica di $1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ che è quattro volte maggiore di quella della resina pura. Se si raggiungono percentuali del 20% di carica, si possono raggiungere anche valori di $6.44 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. ^[18]

In ogni caso, se si vogliono ottenere buoni miglioramenti si devono ridurre al minimo i difetti presenti in grafite o grafene e quindi richiedere un'ottima qualità da parte del *filler*.

Capitolo 4

Strumentazione e tecniche di caratterizzazione

In questo capitolo vengono riportati gli strumenti utilizzati per le prove di caratterizzazione e ne verranno spiegate le caratteristiche principali.

Facendo ciò si riescono a delineare il funzionamento e le considerazioni teoriche che sono state alla base della parte sperimentale della tesi.

4.1 Caratterizzazione meccanica

4.1.1 Generalità sulle prove meccaniche

In modo del tutto generale, se ad un materiale viene applicata una certa sollecitazione, questo risponderà con una determinata deformazione la cui entità sarà dipendente dalla forza applicata.

Le sollecitazioni meccaniche applicate possono essere di vario genere: in base alla loro natura, statiche o dinamiche. Le prime rimangono costanti nel tempo oppure se cambiano, lo fanno in modo lento e non ripetitivo. Le seconde possono essere invece impulsive oppure alternate.

Per descrivere la sollecitazione ci si riferisce allo sforzo, definito come:

$$\sigma = F/A \quad (4.1)$$

con F, forza applicata in [N] e A, superficie sulla quale è applicata la forza in [m²].

Le deformazioni subite dal materiale vengono definite come:

$$\varepsilon = \Delta L/L_0 \quad (4.2)$$

dove ΔL è la variazione di lunghezza e L_0 la lunghezza iniziale.

Se la deformazione è molto ridotta, il materiale è in grado di recuperarla completamente e di comportarsi cioè in maniera elastica. La legge che lega sforzo e deformazione, in questo caso, è la *legge di Hooke* (4.3):

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (4.3)$$

La costante elastica che lega le due grandezze è definita *modulo di Young* o *modulo elastico*.

Questo comportamento, in cui il materiale immagazzina tutta l'energia durante la deformazione per poi rilasciarla a sollecitazione cessata, avviene per deformazioni generalmente inferiori allo 0,2% oltre le quali si mostra il comportamento plastico.

Quando il materiale entra in campo plastico, la deformazione è irreversibile e non viene recuperata.

Una classica curva sforzo-deformazione ingegneristica è:

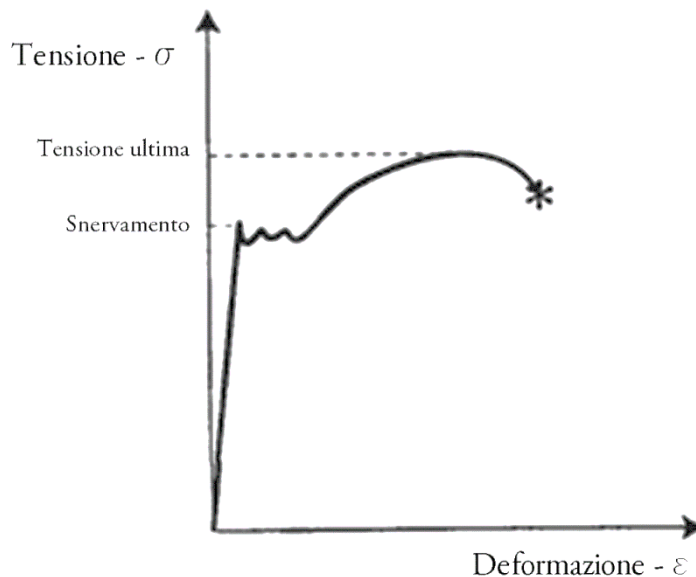


Figura 4.1_Curva sforzo-deformazione generica

In questa curva si possono osservare i punti principali: ^[25]

- E , *modulo elastico*, dato dalla pendenza del tratto lineare iniziale;
- σ_y , *carico di snervamento*, definito come il punto di transizione tra il comportamento elastico e quello plastico del materiale. Per calcolarlo, spesso lo si considera come il punto di intersezione di una retta parallela al tratto lineare elastico, avente origine da una deformazione pari allo 0,2%, con la curva sforzo-deformazione.
- σ_m , *tensione ultima*, è il massimo valore di carico sottoposto al materiale che esso può sopportare.

La peculiarità dei materiali polimerici è però di mostrare un comportamento *viscoelastico*: ovvero sono solidi non completamente elastici e non totalmente liquidi newtoniani (che seguono la legge di Newton: $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$). Il modo in cui essi rispondono ad uno sforzo applicato dipende dalla velocità o periodo di tempo di applicazione del carico, per questo l'eventuale recupero della deformazione avviene in tempi più o meno lunghi.

Le proprietà viscoelastiche vengono evidenziate attraverso prove di creep o di rilassamento degli sforzi.

Considerando un esperimento di creep, in cui il polimero è sottoposto ad un carico costante nel tempo in condizione isoterma, si vede come la deformazione cambi (Figura 4.2): si mostra prima di tutto una deformazione istantanea, poi una deformazione elastica ritardata ed infine una deformazione viscosa.

Eseguendo invece una prova di rilassamento è possibile osservare l'andamento dello sforzo nel tempo, mantenendo la deformazione costante. [2]

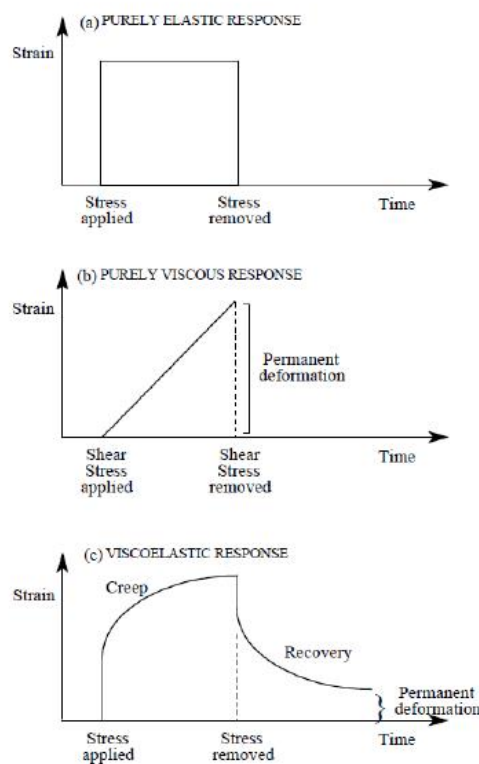


Figura 4.2 Differenze nel comportamento meccanico di: (a) solido elastico; (b) liquido viscoso; (c) materiale visco-elastico

La legge generica che lega lo sforzo alla deformazione, nei polimeri, è quindi una modifica alla legge di Hooke, e si definisce risposta *visco-elastica non lineare* del polimero.

$$\sigma = f(\epsilon, t) \quad (4.4)$$

Tuttavia, è sempre consigliabile lavorare e progettare con i materiali polimerici, nel tratto *visco-elastico lineare* (4.5) che per tutti i polimeri è sicuramente fino ad una deformazione dello 0,5%. Poi, per avere il valore esatto, bisogna consultare la scheda tecnica dello specifico materiale.

$$\sigma = \varepsilon \cdot f(t) \quad (4.5)$$

4.1.2 Prova a flessione

Per valutare le proprietà meccaniche, in questo studio, si sono eseguite le prove a flessione su tre punti con un dinamometro *Galdabini SUN 2500*. Per poterle effettuare, il provino viene posto su una base, in cui sono presenti i due appoggi, e viene caricato al centro da un cuneo solidale alla traversa mobile dello strumento (Figura 4.3).

Nel corso del test vengono misurati lo spostamento della traversa coincidente con la freccia di mezzeria del campione e la forza applicata F .

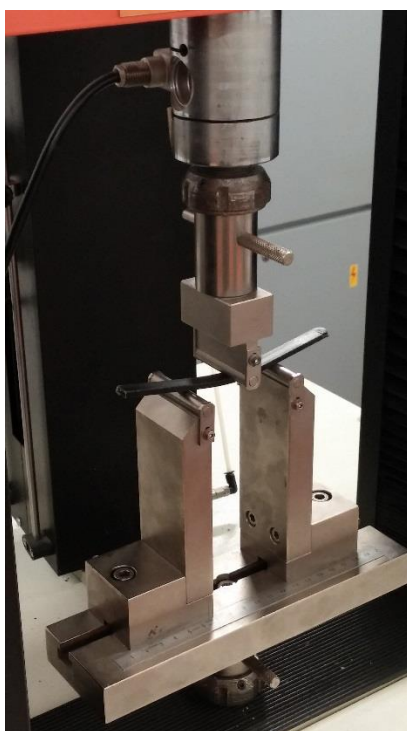


Figura 4.3_Prova a flessione su tre punti

La prova è stata eseguita secondo la normativa UNI EN ISO 178 in condizioni standard. Si riescono a determinare in questo modo: modulo elastico a flessione, sforzo massimo e deformazione percentuale corrispondente allo sforzo massimo.

I campioni caratterizzati devono però sottostare a determinati parametri dimensionali (Figura 6.4):

- spessore di 4 mm;
- larghezza di 10 mm;
- lunghezza di 8 mm.

Da cui ne deriva che la distanza degli appoggi dev'essere di 64 mm. La velocità di prova scelta è di 1 mm/min (velocità di discesa della traversa).

Per il calcolo del modulo elastico a flessione viene usata la seguente relazione ^[26]:

$$E_f = (\sigma_{f2} - \sigma_{f1}) / (\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}) \quad (4.6)$$

dove:

- σ_{f1} = sforzo in MPa misurato in corrispondenza del valore di deflessione s_1 ;
- σ_{f2} = sforzo in MPa misurato in corrispondenza del valore di deflessione s_2 ;
- ε_{f1} = deformazione pari allo 0.05%;
- ε_{f2} = deformazione pari allo 0.25%.

Per il calcolo della deflessione generica s_i , la relazione da utilizzare è ^[26]:

$$s_i = (\varepsilon_{f_i} L^2) / 6h \quad (4.7)$$

con:

- ε_{f_i} = valori di deformazione con $i=1,2$ visti in (4.6);
- L = distanza tra i due appoggi inferiori;
- h = spessore del provino.

4.1.3 Analisi dinamico meccanica (DMA)

Uno dei metodi più convenienti per misurare le proprietà visco-elastiche di un polimero, alternative alle prove di creep e di rilassamento, viste nel paragrafo §4.1.1, è quello di eseguire misure dinamico meccaniche (DMA).

Nel test si impone al provino una sollecitazione oscillatoria sinusoidale con una certa frequenza scelta e si misura la risposta, ovvero la deformazione del materiale.

Se il comportamento del materiale è perfettamente elastico, la risposta è istantanea e lo sforzo applicato e la deformazione sono perfettamente in fase tra loro.

Se si ha a che fare con un fluido viscoso newtoniano la deformazione risultante è sfasata di 90° rispetto allo sforzo.

Di conseguenza, quando si analizza un materiale viscoelastico ci si aspetta di ottenere uno sfasamento δ compreso tra 0° e 90° : lo sfasamento è legato alla dissipazione di energia dovuta alla risposta viscosa, rispetto a quella che viene immagazzinata grazie al comportamento elastico.

Questa differenza di fase, l'ampiezza di tensione e deformazione sono utilizzate per la determinazione di grandezze come lo *storage modulus* E' , il *loss modulus* E'' , il rapporto E''/E' definito *fattore di smorzamento* $\tan\delta$.

Lo *storage modulus* è correlato direttamente alla componente elastica del materiale, ovvero identifica l'energia immagazzinata per ogni ciclo di oscillazione.

Il *loss modulus*, invece, è legato alla componente viscosa del polimero ed infatti indica l'energia dissipata per ciclo ^[2].

Attraverso questi valori e con i grafici ottenuti, si è in grado di calcolare anche la T_g , identificata come valore massimo nella curva di $\tan\delta$ (§7.5).

Lo strumento con il quale si eseguono le misure è una DMA Q800 della TA Instruments (Figura 4.5) costituita da ^[27]:

- un trasduttore di spostamento induttivo (LVDT), in grado di misurare spostamenti di frazioni di micron a seguito della variazione delle induttanze interne;
- un sistema di controllo della temperatura munito anche di termocoppia;
- un motore, che fornisce la forza da applicare;
- un albero di supporto, che funge da guida tra il motore ed il campione;
- morsetti che fissano il campione;
- computer con software elaboratore dati.

Devono, inoltre, essere scelti i parametri con cui condurre la prova e questi vengono riportati nel paragrafo §7.5.

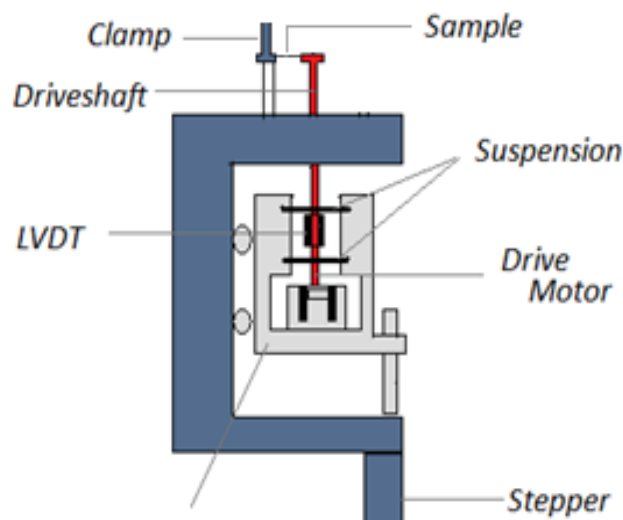


Figura 4.4 _Schema dei componenti di una DMA

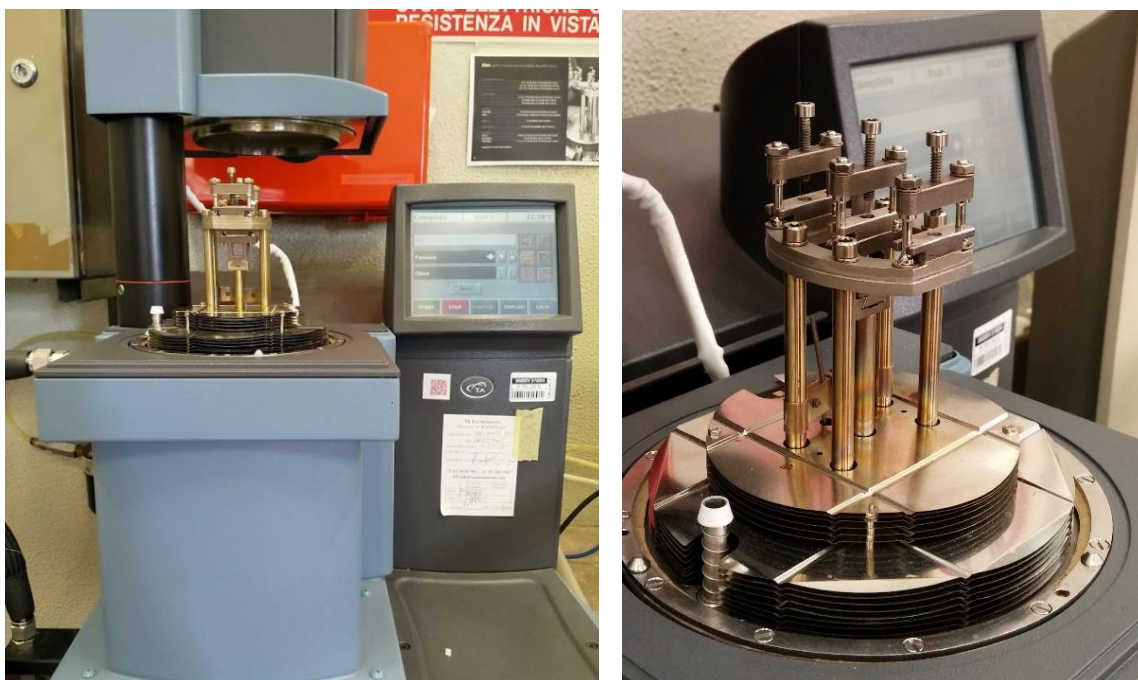


Figura 4.5 _DMA Q800 della TA Instruments

4.3 Caratterizzazione elettrica

Per quanto riguarda le prove di caratterizzazione elettrica dei campioni si è voluto calcolare la resistività del materiale e vederne l'andamento in base alla percentuale di carica aggiunta. In particolare, nel paragrafo §7.4, si osserverà anche il fenomeno della *percolazione* e si valuteranno gli effetti dei tempi di omogeneizzazione sui limiti di percolazione.

Si andranno prima a delineare brevemente gli aspetti di base delle prove elettriche e successivamente si descriverà in che modo è stato svolto il test.

4.3.1 Prove elettriche

Se si applica una differenza di potenziale alle estremità di un materiale, si registrerà, inevitabilmente, un passaggio di corrente che dipende dal valore di differenza di potenziale imposto e dalla natura del materiale analizzato. Il principio che sta alla base di queste prove è descritto dalla prima legge di Ohm (4.8) che ci dà la possibilità di correlare un ΔV (differenza di potenziale) con i (corrente elettrica) attraverso un fattore di proporzionalità R , detto *resistenza*:

$$\Delta V = R \cdot i \quad (4.8)$$

Al contrario, conoscendo il potenziale applicato e ricavando la corrente, si può facilmente calcolare la resistenza.

Con la seconda legge di Ohm (4.9) è invece calcolabile la *resistività* ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$] del materiale, conoscendo la resistenza R , la sezione perpendicolare al passaggio di corrente del campione analizzato A e la distanza L tra gli elettrodi che impongono la differenza di potenziale:

$$\rho = R \cdot (A/L) \quad (4.9)$$

Le resine epossidiche, in generale, mostrano un carattere isolante ed infatti sono la tipologia di resina termoindurente più diffusamente utilizzata come isolamento termico, grazie anche alla loro maggiore rigidità meccanica e resistenza termica.

4.2.2 Misura della resistività

Nello studio presente lo strumento utilizzato allo scopo di valutare la resistività è un elettrometro Keithley modello 6517B (Figura 4.6) dotato di un generatore che fornisce una tensione alternata e collegato ad una cella di misura ad elettrodi circolari, Keithley Resistivity Text Fixture 8009 (Figura 4.6).



Figura 4.6_A sinistra: elettrometro Keithley modello 6517B; a destra: cella di misura con elettrodi circolari

Il metodo di misurazione prevede, come già visto nel precedente paragrafo, l'applicazione di una differenza di potenziale costante tra i due elettrodi, tra i quali è posizionato il campione. Quest'ultimo può essere pulito con etanolo prima della misura per essere certi di non avere contaminazioni, deve possedere uno spessore inferiore ai 3 mm e il più costante possibile. Un amperometro, di cui è dotato lo strumento, misura la corrente circolante all'interno del materiale.

Vengono effettuate quindici misure su ogni campione, con tre scarti iniziali, ognuna della durata di un minuto. Il numero di misure e la loro durata possono essere scelte, modificate ed inserite nello strumento.

Possono essere condotte prove di resistività superficiale o volumetrica: in questo studio è stata scelta la seconda.

Periodicamente nel tempo, lo strumento, registra quindi i valori di resistività (data dalla legge (4.9)), riportandone alla fine la media e la deviazione standard; è possibile, comunque, visualizzare i risultati per ogni singola misura.

Capitolo 5

Funzionalizzazione al plasma di grafite e grafene

In questo capitolo si andranno prima a delineare le informazioni generiche riguardanti l'apparecchiatura e la tecnica utilizzata, per soffermarsi, successivamente, sulla preparazione e funzionalizzazione di grafite e grafene.

5.1 Il Plasma

Il plasma è del gas ionizzato elettricamente, conduttivo e globalmente neutro, ovvero è il risultato della ionizzazione di gas neutri contenenti un numero uguale di cariche positive e negative e per questo motivo, definito neutro.

La densità di ioni ed elettroni può essere considerata uguale e perciò detta *densità del plasma*.

Le specie presenti e che lo costituiscono sono solitamente:

- Atomi e molecole neutri;
- Ioni negativi e positivi;
- Radicali;
- Elettroni;
- Fotoni.

Essenzialmente la tecnica di utilizzo del plasma si basa sull'interazione tra queste specie e la superficie del materiale: questo provoca delle modifiche nelle proprietà superficiali del campione.

Il plasma viene generato fornendo alta energia ad un gas neutro tramite riscaldamento o campo elettromagnetico, ottenendo così l'inizio della ionizzazione.

Le particelle cariche che vengono a generarsi, si liberano quando elettroni con abbastanza energia collidono con atomi e particelle neutre del gas: si ottiene così la conduzione di corrente all'interno del gas con formazione di un arco elettrico. A seconda del tipo e della quantità di energia trasferita al plasma, la densità elettronica e la temperatura di quest'ultimo, cambiano.

In Figura 5.1 viene illustrata schematicamente la trasformazione da gas a plasma.

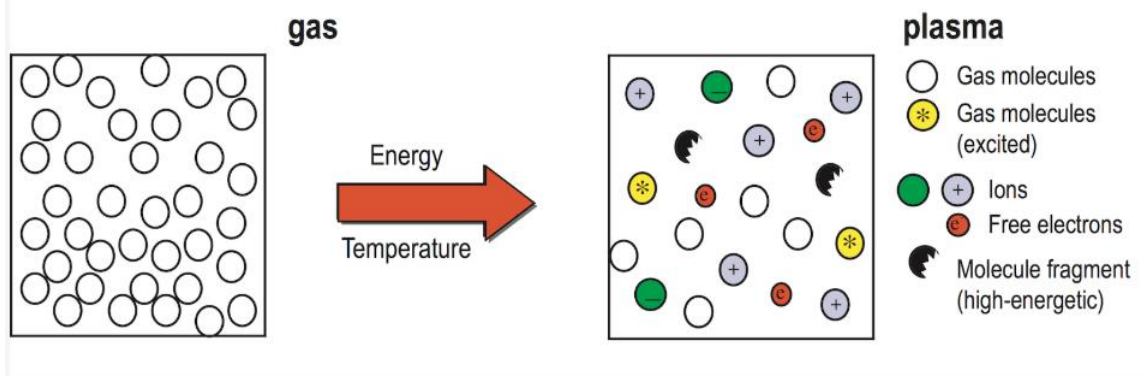


Figura 5.1 Trasformazione schematica da gas a plasma

Quando la superficie del materiale viene esposta al plasma, si genera un cambiamento nella composizione chimica e la formazione di radicali liberi in superficie.

In base al gas di processo scelto, che può essere Ar, N₂, O₂, He o NH₃, i gruppi funzionali creati possono essere diversi. Altri parametri possono poi essere scelti, quali: pressione, potenza, flusso del gas e tempistiche di processo.

Esistono vari tipi di plasma in base alle condizioni operative, di alimentazione e di eccitazione.

- *Plasma ad arco DC* (corrente continua): si applica una differenza di potenziale tra due elettrodi a bassa pressione. Il campo elettromagnetico generato va ad accelerare gli elettroni liberi presenti nel gas, i quali urtano con altre specie. Proprio gli urti innescano processi di ionizzazione a cascata, creando una popolazione di elettroni e ioni, che producono il plasma.
- *Plasma atmosferico*: tipologia spiegata in modo generale nel paragrafo presente. L'efficacia del trattamento è dovuta alle elevatissime temperature (oltre i 1000°C) che vengono raggiunte nel plasma. I materiali trattati non vengono comunque danneggiati grazie ai ridotti tempi di esposizione. Viene sfruttato non solo a livello industriale ma anche in campo medico.
- *Plasma a vuoto*: a basse pressioni vengono limitate le collisioni tra le particelle. Se ne distinguono due tipi principali:
 - torcia a radio frequenze:
 - torcia a microonde: utilizzato nello studio presente, verrà spiegato nel dettaglio nel paragrafo successivo.

5.1.1 Plasma a microonde

Il plasma a microonde differisce dalle altre tipologie poiché è in grado di generare una densità degli elettroni più elevata e permette inoltre la generazione di molte specie radicaliche. In questo modo, la reattività di questo tipo di plasma risulta essere molto elevata.

Tutti i sistemi per la produzione del plasma a microonde si basano sul medesimo principio: vengono trasmesse microonde all'interno del sistema, che a loro volta forniscono l'energia agli elettroni del gas che generano urti elastici con le particelle pesanti.

A causa della massa elevata delle particelle pesanti, gli elettroni che collidono rimbalzano indietro quando invece le particelle rimangono immobili. Gli elettroni vengono quindi accelerati e le particelle pesanti sono leggermente riscaldate.

Dopo molti urti elastici, gli elettroni ottengono l'energia sufficiente per produrre collisioni anelastiche eccitanti o addirittura ionizzanti. In questo modo, il gas è all'inizio parzialmente ionizzato per poi diventare plasma in grado di sostenere la propagazione delle microonde.

Le apparecchiature per la generazione del plasma sono, in genere, costituite da:

- *Sorgente di microonde*: costituita dal magnetron (alimentatore energetico, *power supply*) e il circolatore per proteggere lo stesso dalla potenza riflessa;
- *Strumenti per le microonde*: guide d'onda, sistema di regolazione;
- *Sistema d'innesco*
- *Sistema del flusso di gas*

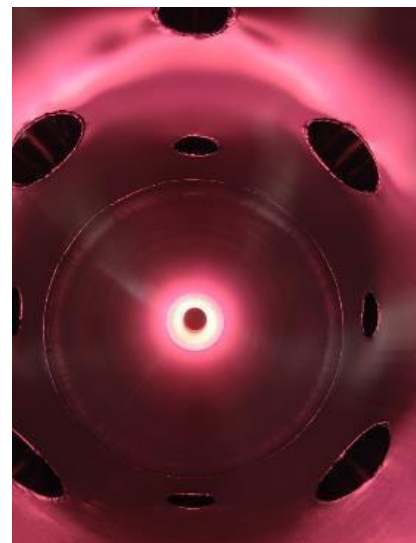


Figura 5.2_A sinistra: reattore al plasma; a destra: dettaglio della camera interna

I parametri che influenzano maggiormente il processo sono:

- *Potenza*: misurata in [W], un suo aumento provoca l'aumento della densità del plasma;
- *Pressione di esercizio*: misurata in [mbar], va generalmente da 10 mbar a 10^{-2} mbar. Più bassa è la pressione, più le collisioni statistiche tra le particelle vengono limitate, quindi si hanno meno reazioni in fase gas. Nella tecnica dei rivestimenti, questo fa sì che i *coatings* ottenuti siano più densi e compatti, a scapito però della velocità di deposizione e del costo dell'impianto.
A basse pressioni è anche possibile controllare meglio la temperatura del campione ed evitare surriscaldamenti.
La pressione viene regolata mediante una valvola a spillo posta in corrispondenza dell'entrata del flusso di gas nella camera.
- *Gas di trattamento*: la scelta del gas in entrata ha un ruolo fondamentale nelle caratteristiche del plasma successivamente generato e nelle proprietà del trattamento superficiale del materiale trattato. Ogni gas determina l'atmosfera a cui avviene il trattamento, poiché:
 - gli ioni partecipano attivamente al processo, interagiscono con i radicali formati e con i prodotti delle dissociazioni;
 - le specie fornite dal gas che si depositano sulla superficie del materiale, ne modificano le caratteristiche chimico-fisiche.
- *Distanza dalla torcia*: misurata in [mm], una sua diminuzione comporta un aumento della densità del plasma.

5.2 Preparazione e funzionalizzazione del campione

Di seguito vengono presentate le fasi eseguite per la preparazione e la funzionalizzazione di grafite e grafene. Le modalità sono le stesse, con la sola differenza nel quantitativo pesato e funzionalizzato in ogni ciclo. A causa dell'alto rapporto superficie/volume e della differente densità del grafene la quantità in peso sarà inferiore a quella della grafite: questo per garantire una funzionalizzazione adeguata di tutta la carica.

5.2.1 Processo di funzionalizzazione

Per iniziare si prelevano 250 mg di grafite o 100 mg di grafene dai rispettivi contenitori e li si sistemano in una Piastra Petri in vetro che fungerà da contenitore all'interno del reattore. Vista la grandezza dello strumento, all'interno della camera è posto un sistema in modo da posizionare la piastra ad una determinata altezza: questo fa sì che il materiale da funzionalizzare si trovi sempre ad una distanza predefinita dalla torcia, che in questo studio è 30 mm.

La quantità prelevata viene distribuita nel contenitore in maniera più omogenea possibile, in modo da ottenere uno strato abbastanza sottile.

Una volta posizionata la piastra e chiuso il coperchio, si procede con il creare l'adeguato grado di vuoto necessario ad innescare il plasma: prima si utilizza una pompa da vuoto a membrana e successivamente una pompa turbomolecolare collegate in serie.

Un sistema di flussimetri digitali, collegati al reattore ed accoppiati con una valvola di regolazione permettono di misurare la portata volumetrica in ingresso del/dei gas. Con questi è possibile anche generare delle miscele di gas in entrata con diverse proporzioni.

Una volta arrivati alla pressione, e quindi al grado di vuoto, desiderata, si procede con la funzionalizzazione della carica innescando la torcia, nell'atmosfera di gas imposto, all'interno della camera del reattore.

Bisogna, inoltre, osservare durante il processo la potenza riflessa, ossia la potenza che viene dissipata e non effettivamente in uso per il trattamento. Il valore di questa grandezza dev'essere il più ridotto possibile.

In aggiunta, con questa tecnica possono essere esclusi danni termici alle polveri, perché le temperature sono costantemente basse.

Il reattore utilizzato in questo studio e presente in laboratorio è il Miniflow 200SS che dà la possibilità attraverso un touch screen di impostare i parametri per la funzionalizzazione (Figura 5.3).



Figura 5.3_Reattore al plasma a microonde Miniflow 200SS

Lo scopo della funzionalizzazione di grafite e grafene è l'aumento di compatibilità tra filler e matrice. Per questo motivo si rende la superficie della carica il più polare possibile per renderla compatibile con la resina epossidica: si creano dei radicali liberi sulla superficie

che inducono la comparsa di gruppi polari vincendo la naturale inerzia soprattutto del grafene.

Con la funzionalizzazione al plasma, inoltre, si evita la tendenza della polvere di formare aggregati una volta introdotta nella matrice: si favorisce, così, una migliore dispersione.

La funzionalizzazione al plasma non fa uso di reazioni chimiche in fase liquida e non danneggia il materiale in lavorazione, dunque anche da un punto di vista ecologico è ottimale poiché non c'è necessità di smaltimento di liquami, come accade invece con i più comuni metodi di trattamento acido.

5.2.2. Parametri di funzionalizzazione e valori scelti

I parametri da considerare sono molteplici. I più importanti sono però quelli elencati nel paragrafo §5.1.1 e una giusta combinazione di questi ultimi comporta l'ottenimento di una funzionalizzazione ottimale. Per andarla a valutare si misurano gli angoli di contatto, indici di bagnabilità e dunque di polarità della superficie. Minore è l'angolo di contatto e migliore sarà la compatibilità con la matrice epossidica.

I valori dei parametri utilizzati in questo studio, sono stati analizzati in una tesi precedente^[27]: quelli scelti, sono quelli che hanno fornito i migliori risultati in termini di angolo di contatto sia per grafite che grafene, mostrati in §7.1.5 in Tabella 7.9.

I parametri scelti sono dunque:

- Potenza: 80W;
- Pressione: 0.06 mbar;
- Gas di trattamento: miscela He/O₂ rapporto 5:1;
- Distanza dalla torcia: 30 mm;
- Frequenza: 2470 MHz;
- Numero di cicli per trattamento, ovvero volte che viene ripetuta la procedura di funzionalizzazione senza variare le condizioni di lavoro, con ritorno a pressione atmosferica e mescolamento della polvere da ciclo a ciclo: due;
- Tempo di trattamento per ciclo: due minuti.

Se si riesce ad incrementare la densità del plasma, si ottiene un angolo di bagnabilità inferiore, segnale evidente di avvenuta funzionalizzazione.

Se nella funzionalizzazione il gas o uno dei gas utilizzati è l'ossigeno, i principali gruppi che si vengono a formare sono C-O e O-C=O. Poiché il legame π del doppio legame C=C risulta il più instabile e quindi più suscettibile al plasma, si pensa che sia dalla dissociazione di questo legame che si formano i radicali liberi (Figura 5.4)^[28].

L'elio invece è un gas nobile e quando tali gas sono usati come gas di processo nella tecnologia al plasma, non possono essere creati radicali, ma solo ioni. Inoltre, poiché gli atomi eccitati non reagiscono con atomi e molecole di substrato, non avviene alcun *etching* al plasma chimico. Inoltre, con i gas monoatomici l'operazione di creazione del plasma risulta più semplice, in quanto non si deve investire energia per rompere un qualche legame chimico.

Bisogna porre molta attenzione ai tempi di trattamento: se troppo prolungati si registrano angoli di bagnabilità maggiori. Questo può essere spiegato dal fatto che tempi più lunghi possono causare *etching*: aumenta la temperatura del materiale e si distruggono i gruppi funzionali formatisi. [29]

La miscela He/O₂ è in grado di attribuire elevate energie alla superficie delle particelle senza aver bisogno di tempi di trattamento troppo lunghi. Inoltre, con il rapporto 5:1 si registra una potenza riflessa sempre molto bassa (compresa tra 15W e 17W): motivi per cui risulta la miscela più efficace nella funzionalizzazione di grafite e grafene.

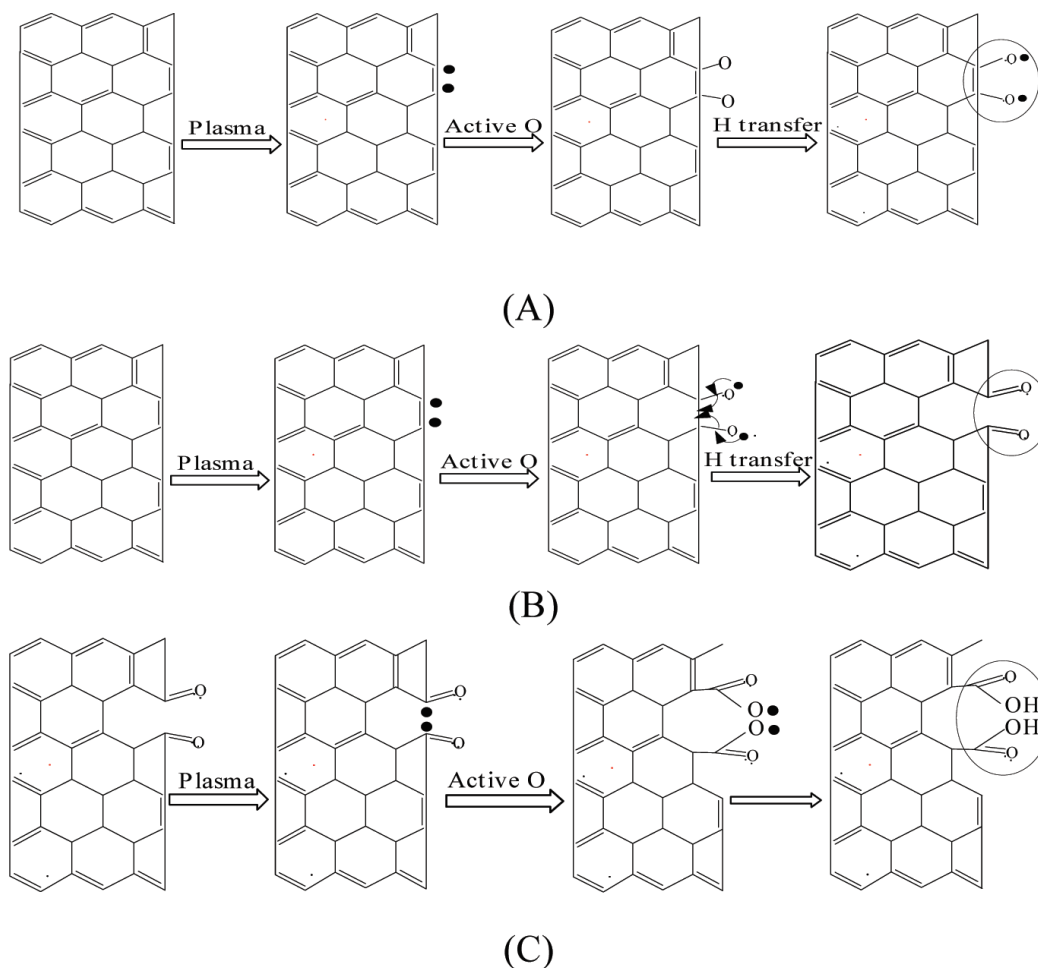


Figura 5.4 _Gruppi funzionali formati con la funzionalizzazione in cui il gas o uno dei gas usati è ossigeno.
 (A) legame C-O; (B) legame C=O; (C) il legame O-C=O [28]

Capitolo 6

Preparazione dei provini

Nel seguente capitolo vengono descritti i diversi passaggi effettuati per la realizzazione dei provini di compositi a matrice epossidica successivamente caratterizzati.

Due sono stati i metodi di preparazione impiegati, distinti tra loro in funzione della tipologia di agente indurente impiegato per la reticolazione della resina: il primo facente uso di una poliammina aromatica (§6.2) e il secondo, invece, di una poliammina alifatica (§6.3).

6.1 Materie prime

Le materie prime utilizzate sono state:

- *Resina epossidica*, che fungerà da matrice del nanocomposito. In questo studio, quella utilizzata è una resina derivante da diglicidil etero del bisfenolo A (DGEBA): ottenuta, quindi, dalla reazione tra il bisfenolo A ed epicloridrina.
- *Poliammina aromatica* (primo agente indurente) con $\eta=0.38$ Pa·s a 25°C.
- *Poliammina alifatica* (secondo agente indurente) con $\eta=0.17-0.21$ Pa·s a 25°C.
- *Grafite*: tipologia di grafite espansa con densità di 0.04 g/cm³, dimensione $D_{50}= 39$ μm e area superficiale specifica di 22 m²/g.
- *Grafene*: prodotto per riduzione chimica di grafene ossido; dimensione $D_{50}= 40$ μm e area superficiale specifica di 400-600 m²/g.

6.2 Fasi di preparazione con indurente aromatico

Le fasi di preparazione sono state principalmente cinque: dosaggio, dispersione, omogeneizzazione, degasaggio ed indurimento.

I provini possono contenere o meno la carica, la quale può essere funzionalizzata o meno: l'unica differenza è che nel primo caso, antecedentemente a queste fasi, viene eseguita la funzionalizzazione su grafite o grafene con reattore al plasma, delineata nel capitolo 5.

6.2.1 Dosaggio

Nella prima fase della procedura i componenti vengono pesati con bilancia analitica per le fasi successive. Importante è conoscere il rapporto resina epossidica/agente indurente da utilizzare: nel caso analizzato è stato pari a 100/24 su base ponderale. Conoscendo la percentuale di carica da disperdere e la quantità totale necessaria a riempire gli stampi, si utilizza la relazione 6.1 per determinare le quantità in peso precise di resina, agente indurente e carica.

$$G = wt\% \cdot (G + R + I) \quad (6.1)$$

con:

- wt% = percentuale in peso di carica che si vuole aggiungere
- G = quantità in grammi di grafite o grafene che si vuole disperdere
- R = quantità in grammi di resina epossidica
- I = quantità in grammi di agente indurente

Calcolate le quantità, si è proceduto con il preriscaldare la resina per 10 minuti a 70°C, separatamente dagli altri prodotti: tale procedura si è resa necessaria al fine di diminuire la viscosità della resina e renderla più facilmente processabile, aspetto essenziale per la successiva fase di omogeneizzazione.

6.2.2 Dispersione

Terminata la fase di preriscaldamento della resina si è proceduto con la fase di dispersione aggiungendo agente indurente e carica. Il tutto viene inizialmente premiscelato manualmente con una bacchetta di vetro.

Grafite e grafene funzionalizzati sono stati successivamente aggiunti in percentuali del 2%, 3% e 4% e dello 0.05% e 0.5% rispettivamente, per produrre i campioni destinati alle prove di caratterizzazione meccanica a flessione. Le cariche non funzionalizzate sono, invece, state aggiunte per provini contenenti il 2% di grafite e lo 0.05% di grafene per motivazioni che verranno spiegate nel capitolo successivo.

Per i test di resistività elettrica, in aggiunta alle percentuali già nominate, si sono realizzati provini con lo 0.2% e 0.3% di grafene funzionalizzato.

6.2.3 Omogeneizzazione

La fase di omogeneizzazione consiste nell'indurre un'intensa miscelazione di resina epossidica, carica ed agente indurente, con lo scopo di uniformare in maniera migliore la dispersione di carica nella resina e di evitare il più possibile agglomerazioni nella polvere

di grafite o grafene. Per eseguirla si è utilizzata un'apparecchiatura per la dispersione di tipo rotore-statore mostrata in Figura 6.1. Tale strumentazione permette di imporre elevate velocità circonferenziali in modo da richiamare materiale in corrispondenza dell'asse della testa di dispersione e successivamente forzarlo in direzione radiale attraverso l'intercapedine tra rotore e statore. In tal modo la combinazione di alta velocità e ridotta distanza tra la parte mobile e quella fissa del sistema permette di indurre elevati sforzi di taglio determinando una migliore dispersione.



Figura 6.1_Omogeneizzatore Ultra-Turrax T-25 digitale

La velocità scelta per eseguire il mescolamento dei prodotti è stata di 7200 rpm con tempistiche di 10, 30 o 60 minuti. Essendo stati i diversi tempi di omogeneizzazione uno degli aspetti principali oggetto dello studio di tesi, una volta identificati i migliori, si è proceduto con i medesimi per le analisi successive.

La velocità è stata scelta sulla base di un compromesso: indurre un significativo mescolamento della dispersione, evitando però alte velocità che avrebbero indotto un riscaldamento eccessivo.

Infatti, è importante sottolineare che in questa fase bisogna porre particolare attenzione al surriscaldamento del composto a seguito degli elevati sforzi di taglio applicati al materiale. Per tale motivo si è monitorata con una termocoppia la temperatura della dispersione durante l'intero processo per assicurarsi di non superare gli 80 °C, temperatura alla quale potrebbe iniziare la degradazione della resina.

6.2.3.1 Sonicazione

Nel capitolo successivo, paragrafo §7.1.2, si investiga l'effetto di dispersione della carica nella matrice per mezzo di una tecnica alternativa all'omogeneizzazione: la sonicazione. La procedura è la medesima descritta nel paragrafo §6.2.3 con la differenza nel

funzionamento dell'apparecchiatura. Quest'ultima utilizza gli ultrasuoni, i quali, attraverso le onde sonore, producono cicli di alta e bassa pressione. Per farlo si usano delle sonde, disponibili in varie dimensioni in base al volume da processare, che amplificano la vibrazione longitudinale prodotta dal convertitore.

A sua volta, il convertitore trasforma l'energia elettrica ad alta frequenza, proveniente da un generatore, in vibrazione meccanica alla frequenza specifica.

La sonicazione si caratterizza per l'intensità, la precisione, la riproducibilità e il completo controllo dei parametri: tutte caratteristiche per un'efficace dispersione.

La strumentazione utilizzata in laboratorio è dotata di un processore ultrasonico da 500W, una sonda con punta sostituibile da 13 mm ed un estensore. Inoltre, lo strumento è provvisto di asta di supporto con box asonoro. Quest'ultimo è necessario per ridurre il rumore generato dagli ultrasuoni che viene attutito da polietilene resistente all'acqua posto all'interno della cabina (Figura 6.2).



Figura 6.2_A sinistra: sonicatore VibraCell VC505; a destra: sonicatore con box asonoro

6.2.4 Degasaggio

Una volta completata l'omogeneizzazione, è necessario procedere ad una fase di degasaggio del composto. Dal momento che la fase precedente non viene effettuata in vuoto la resina mostra un forte inglobamento di aria, che si traduce nella presenza di bolle. Queste ultime, se non rimosse, vengono a creare dei difetti strutturali nel provino indurito generando risultati negativi nelle prove di caratterizzazione.

La miscela è stata quindi travasata in una beuta munita di tappo collegabile, tramite un tubo, ad una pompa da vuoto, in grado di aspirare l'aria all'interno. La beuta viene, in aggiunta, inserita in stufa a 70°C per mantenere bassa la viscosità della resina.

Il degasaggio dura all'incirca 30 minuti, tempo sufficiente a garantire la rimozione di tutte le bolle derivanti dalla precedente fase di omogenizzazione.

Nella stufa, in contemporanea, viene anche inserito lo stampo necessario alla creazione dei provini, così da evitare differenze di temperatura tra lo stesso e il composto in fase di colata.

6.2.5 Indurimento

L'ultimo passaggio dell'intera procedura consiste nell'indurimento dei provini. Una volta degasata, la miscela viene versata nello stampo (in teflon per i provini a flessione e in silicone per le misure di resistività elettrica). I campioni così prodotti vengono lasciati in stufa per 12 ore a 120°C per permettere la completa reticolazione della resina.

Tempo e temperatura del trattamento sono scelti sulla base di studi precedenti. ^[27]

Una volta terminato il trattamento termico, lo stampo viene lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente per procedere, successivamente, con l'estrazione dei provini, mostrati in Figura 6.3.

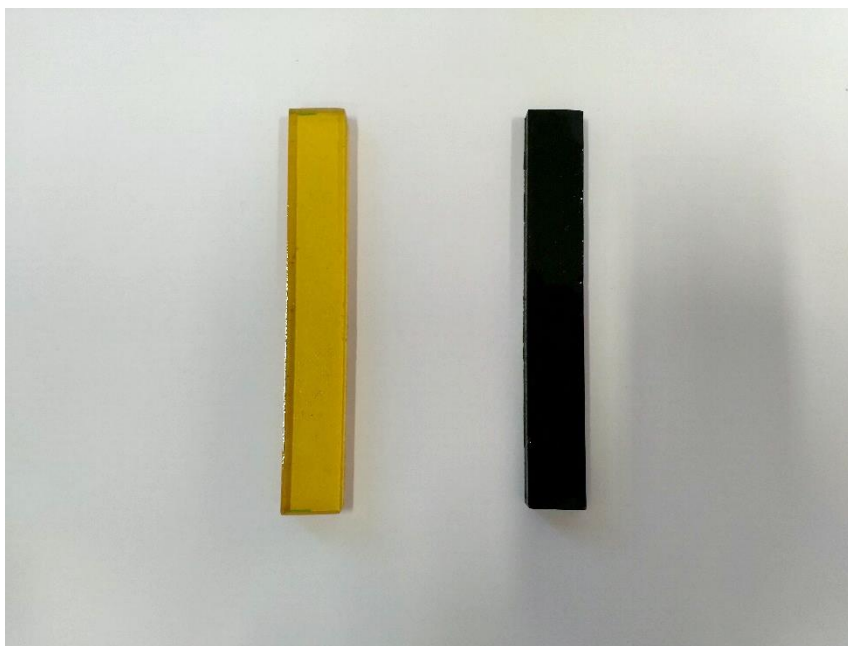


Figura 6.3 _Provini per prove a flessione con indurente aromatico. A sinistra:resina non caricata; a destra:resina caricata con grafite

6.3 Fasi di preparazione con indurente alifatico

A differenza della poliammina aromatica, quella alifatica dà la possibilità di raggiungere una completa reticolazione della resina epossidica anche a temperatura ambiente in tempi brevi. Tuttavia, proprio questa proprietà fa sì che il tempo utile di utilizzo, *pot-life*, della resina con l'aggiunta dell'agente indurente alifatico sia molto più breve rispetto a quello ottenibile con la poliammina aromatica, ponendo delle serie limitazioni sul processo di preparazione del composito finale.

Secondo la scheda tecnica, un volume di 50 ml di una miscela di resina ed induritore, a 40°C, presenta una *pot-life* di 30 minuti.

Poiché durante la fase di omogeneizzazione questa temperatura viene quasi sempre raggiunta, non è stato possibile eseguire lo stesso identico procedimento esposto nel paragrafo §6.2.

Per questo motivo sono stati eseguiti svariati tentativi (Figura 6.4) per riuscire a delineare la procedura di preparazione ottimale.

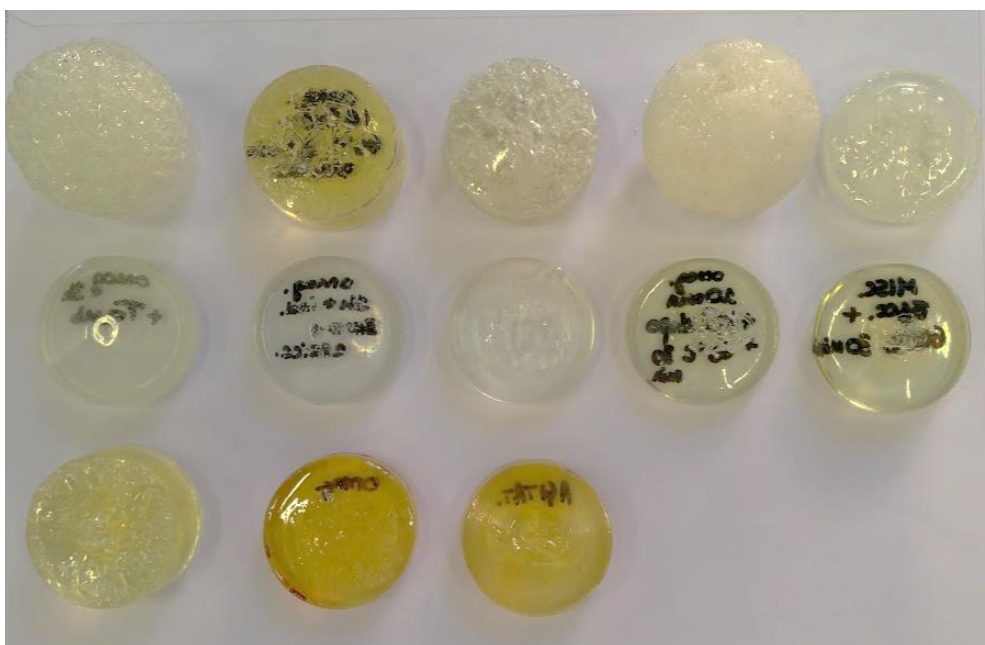


Figura 6.4 _Tentativi di procedura per la preparazione di provini con agente indurente alifatico



Figura 6.5_Dettaglio di alcuni dei tentativi

Come si nota da Figura 6.5 uno dei principali problemi riscontrati nell'uso di questo agente indurente è l'inglobamento di aria e la successiva formazione e permanenza di bolle nella matrice.

Per questo motivo la procedura ottimale di preparazione si può delineare in una prima parte, molto simile a quella vista nel paragrafo §6.2 e in una seconda, differente.

6.3.1 Prima parte

Il dosaggio viene eseguito nello stesso modo esposto nel paragrafo §6.2.1 con la differenza che il rapporto resina epossidica/indurente è 100/33 invece di 100/24 come nel caso della poliammina aromatica.

La dispersione, successiva al preriscaldamento della resina, viene eseguita con una bacchetta di vetro. Non viene, tuttavia, aggiunto l'agente indurente, ma solamente la carica (grafite o grafene) con la percentuale desiderata.

Resina e carica vengono omogeneizzati per 60 minuti con le stesse cure ed attenzioni esposte nel paragrafo §6.2.3 ed il successivo degasaggio avviene come descritto nel paragrafo §6.2.4.

6.3.2 Seconda parte

Dopo aver degasato la resina con la carica, si attende il raffreddamento del composto e si procede con l'aggiunta dell'agente indurente.

Dai tentativi eseguiti, si è notato che una successiva omogeneizzazione, tende a generare l'inglobamento di troppa aria da parte della resina, che non si è in grado di rimuovere del

tutto prima della completa reticolazione. Per questo motivo, l'indurente viene miscelato al composto con un agitatore meccanico per un minuto.

Il tutto viene colato nello stampo e lasciato nuovamente a degasare in un essiccatore a temperatura ambiente per 24 ore, durante le quali avviene anche la reticolazione della resina.

Il degasaggio avviene nei primi 20 minuti sottovuoto, mentre nel restante tempo il vuoto è rimosso.

Al fine di ottenere le massime prestazioni meccaniche viene, infine, realizzato un trattamento di *post-curing* a 100°C per un'ora, concordemente con i suggerimenti della scheda tecnica del produttore.

Un esempio del tipo di provini ottenuti per le prove meccaniche a flessione è mostrato in Figura 6.6.



Figura 6.6 _Provini per prove a flessione con indurente alifatico. A sinistra: resina non caricata; a destra: resina caricata con grafite

Capitolo 7

Risultati della caratterizzazione

In questo capitolo vengono esposti i risultati ottenuti dalle prove di caratterizzazione (meccanica, dinamico-meccanica ed elettrica) effettuate sui provini in resina non caricata ed in resina con grafite o grafene. Tutti i provini sono stati realizzati con le tecniche esposte nel capitolo precedente e si differenziano principalmente per i seguenti aspetti:

- tempi di omogeneizzazione utilizzati,
- percentuale di carica aggiunta
- funzionalizzazione della carica o meno.

Parallelamente sono stati valutati anche un differente metodo di dispersione della carica, un diverso agente indurente e un eventuale trattamento *post-curing*.

I confronti sono stati effettuati essenzialmente tra i provini in resina non caricata, presi come riferimento, e i compositi.

7.1 Test meccanici su nanocompositi con grafite funzionalizzata

7.1.1 Effetti delle tempistiche di omogeneizzazione

La prova utilizzata per la valutazione delle proprietà meccaniche dei provini è stata quella a flessione. Inizialmente si è scelto di omogeneizzare la resina con la carica per diversi tempi e selezionare poi le tempistiche che hanno fornito i risultati migliori in termini di prestazioni meccaniche per andare a valutare le prestazioni di campioni con percentuali di carica diversa.

Uno dei problemi principali riscontrati in questo studio è infatti la corretta dispersione della carica nella resina, che, se non omogenea, non conduce a risultati soddisfacenti. Utilizzando lo stesso strumento di dispersione, uno dei parametri su cui è possibile agire, è appunto il tempo.

La percentuale di carica per effettuare questa valutazione iniziale è stata del 2%, quantità più bassa tra quelle successivamente analizzate.

In Tabella 7.1 e negli istogrammi seguenti (Figura 7.1) vengono riassunti i risultati ottenuti:

Tabella 7.1_Diversi tempi di omogeneizzazione con provini al 2% grafite funzionalizzata

Tempo di omogeneizzazione [min]	% grafite	Deformazione a rottura [%]
10	2	1.9 ± 0.4
30	2	2.5 ± 0.1
60	2	1.8 ± 0.4
0	0	> 3,5%

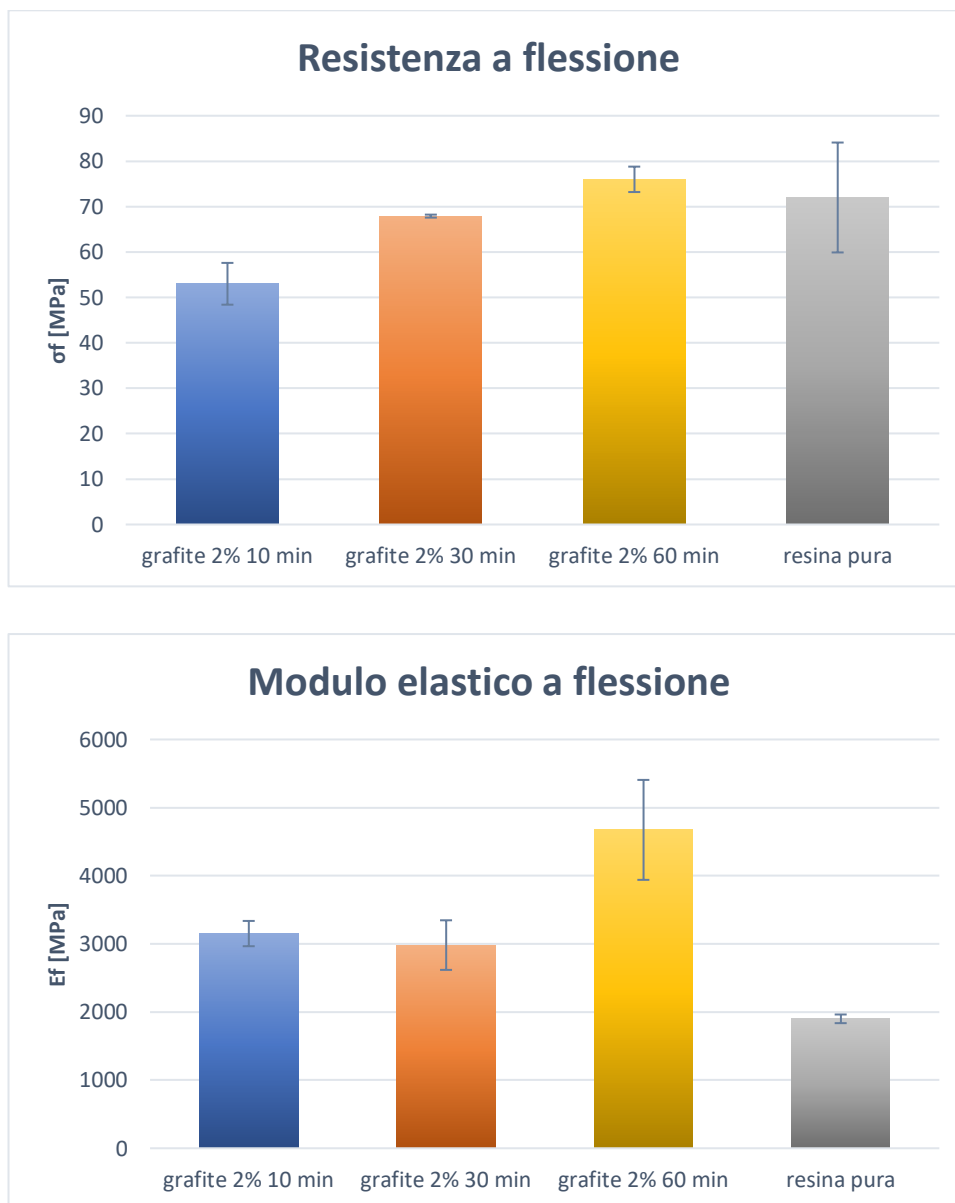


Figura 7.1_Istogrammi relativi alle proprietà meccaniche a flessione di compositi ottenuti con diverse tempistiche di omogeneizzazione

Come possibile osservare, tempi di omogeneizzazione più lunghi portano ad un graduale aumento nello sforzo a rottura. In particolare, l'omogeneizzazione per tempi più

prolungati, 60 minuti, risulta la migliore poiché comporta l'ottenimento di valori medi più elevati sia in termini di sforzo a rottura che di modulo elastico, probabilmente dovuti ad una migliore dispersione della carica nella resina.

La resina caricata con grafite funzionalizzata al 2% ed omogeneizzata per un'ora raggiunge uno sforzo a rottura medio di 76 MPa ed un modulo elastico a flessione di circa 4700 MPa. È visibile che la resina possiede uno sforzo a rottura quasi identico a quello del provino caricato al 2%.

Dunque, si può affermare che sebbene non migliorative, a causa della non totale compatibilità tra resina e grafite, le prestazioni del provino caricato sono confrontabili con quelle della resina pura. Per quanto riguarda invece il modulo a flessione, l'aggiunta di grafite è in grado di aumentarlo di molto rispetto ad un provino non caricato: il composito mostra valori quasi raddoppiati.

Sono perciò state appurate le tempistiche di omogeneizzazione che hanno condotto ai risultati migliori: più i tempi sono prolungati, più si osservano miglioramenti.

Con omogeneizzazioni oltre i 60 minuti è stato osservato tuttavia che la reticolazione aveva già luogo nella fase di dispersione, dunque non è risultato opportuno superare questi tempi.

7.1.2 Effetto di un altro metodo di dispersione della carica

In alternativa alla tecnica di omogeneizzazione è stata testata la sonicazione per riuscire, eventualmente, a ridurre i tempi necessari per ottimizzare la dispersione della carica. Si è quindi scelto di confrontare i risultati dell'omogeneizzazione per 30 e 60 minuti con quelli della sonicazione per 30 minuti a parità di contenuto di carica (2% di grafite su base ponderale). I risultati vengono riportati in Tabella 7.2 e Figura 7.2.

Tabella 7.2 Valutazione della tecnica di dispersione della carica e deformazioni percentuali

Tecnica	Tempo di dispersione [min]	% grafite	Deformazione a rottura [%]
Sonicazione	30	2	1.6 ± 0.2
Omogeneizzazione	30	2	2.5 ± 0.1
Omogeneizzazione	60	2	1.8 ± 0.4

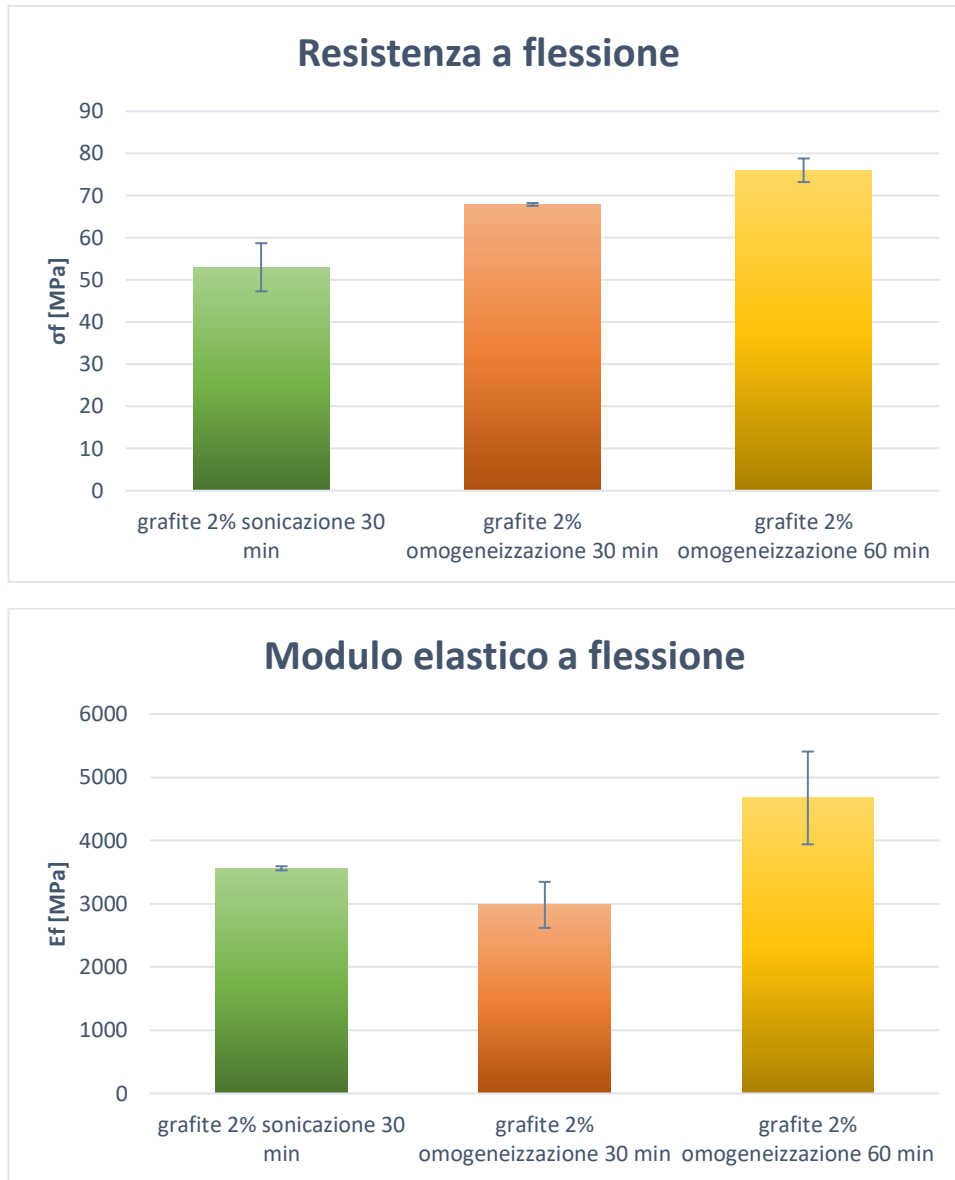


Figura 7.2_Istogrammi relativi alle proprietà meccaniche a flessione di compositi ottenuti con diversi metodi di dispersione della carica

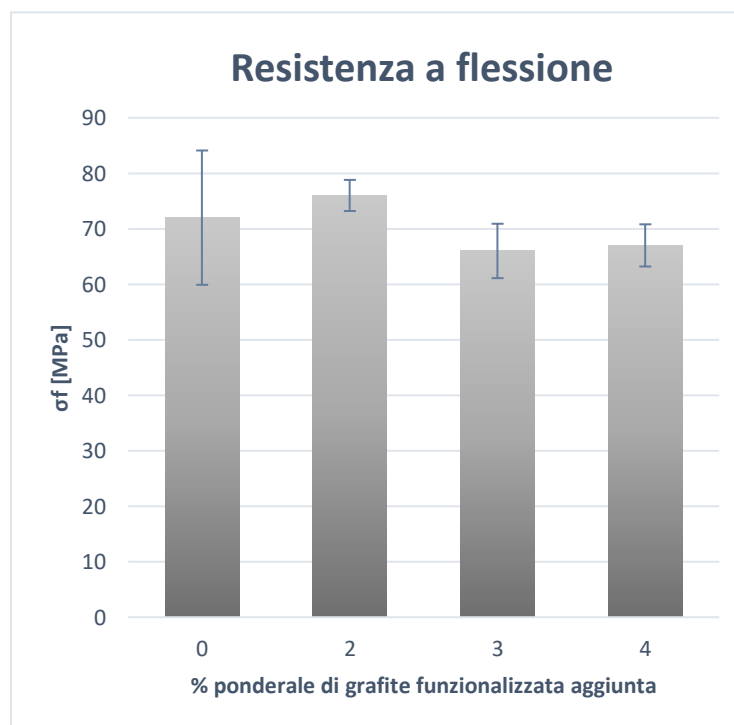
I risultati ottenuti con la sonicazione sono inferiori a quelli per omogeneizzazioni di un'ora, sia per lo sforzo a rottura che per il modulo a flessione. Inoltre, per quanto riguarda lo sforzo a rottura, la sonicazione confrontata con l'omogeneizzazione per gli stessi tempi fornisce valori minori. Dunque, si conclude che la tecnica con cui procedere con i successivi studi è l'omogeneizzazione e si riconferma essere la migliore, per gli scopi della tesi, quella condotta per un'ora.

7.1.3 Effetto della quantità di carica aggiunta

Come ulteriore analisi si è voluto procedere nella valutazione dell'effetto di un maggior quantitativo di carica all'interno del composito. In tal senso la presenza di diversi livelli di carica nella matrice può avere ripercussioni sia a livello di prestazioni meccaniche che di proprietà elettriche, permettendo di individuare la soglia di percolazione per la conducibilità elettrica. Nello specifico l'analisi in questione è proceduta mediante la realizzazione di provini con maggior quantità di carica: 3% e 4% su base ponderale, confrontandoli con i precedenti riferimenti (resina pura e 2% di grafite) a parità di tempi di omogeneizzazione (60 minuti). In Tabella 7.3 e Figura 7.3 sono esposti i risultati ottenuti.

Tabella 7.3 _Deformazioni percentuali per diverse quantità di carica aggiunta

% grafite	Tempo di omogeneizzazione [min]	Deformazione a rottura [%]
0	0	> 3,5%
2	60	1.8 ± 0.4
3	60	2.5 ± 0.6
4	60	2.2 ± 0.3



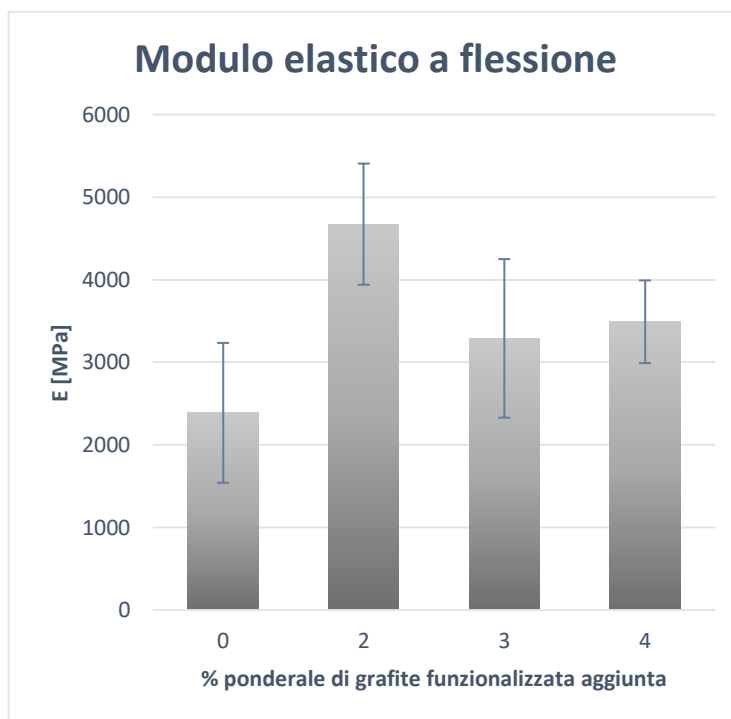


Figura 7.3_Istogrammi relativi a diverse quantità di carica aggiunta

I risultati migliori, dal punto di vista dello sforzo a rottura relativi ai campioni caricati, sembrano quelli per i provini al 2% di grafite funzionalizzata. La differenza effettivamente non è poi così evidente, ma se si osservano attentamente i risultati, i provini caricati al 2% risultano, considerando anche le deviazioni standard, i migliori.

Per quanto riguarda i moduli elastici, invece, provini con il 2% di grafite sono anche migliori della resina pura. Possedendo il valore medio più alto e la deviazione standard più ridotta, si è quindi scelto di considerare il 2% la percentuale da utilizzare anche per gli studi successivi.

Come precedentemente affermato, la difficoltà principale è di riuscire a disperdere la carica in maniera efficace nella resina: più alta è la quantità di questa e maggiore è la complessità per garantire una buona dispersione e quindi migliori proprietà meccaniche finali. Per questo motivo i provini con quantità inferiori di grafite, e quindi più facilmente disperdibile, risultano i migliori.

7.1.4 Effetto di un trattamento di *post-curing*

Ciò che viene consigliato in molti casi è di andare ad eseguire un trattamento termico secondario al primo, definito *post-curing*, così da aumentare le proprietà finali del materiale. Questo trattamento ha lo scopo di accelerare ed aumentare la reticolazione della resina. Bisogna porre attenzione, però, al tempo e alla temperatura che vengono raggiunti

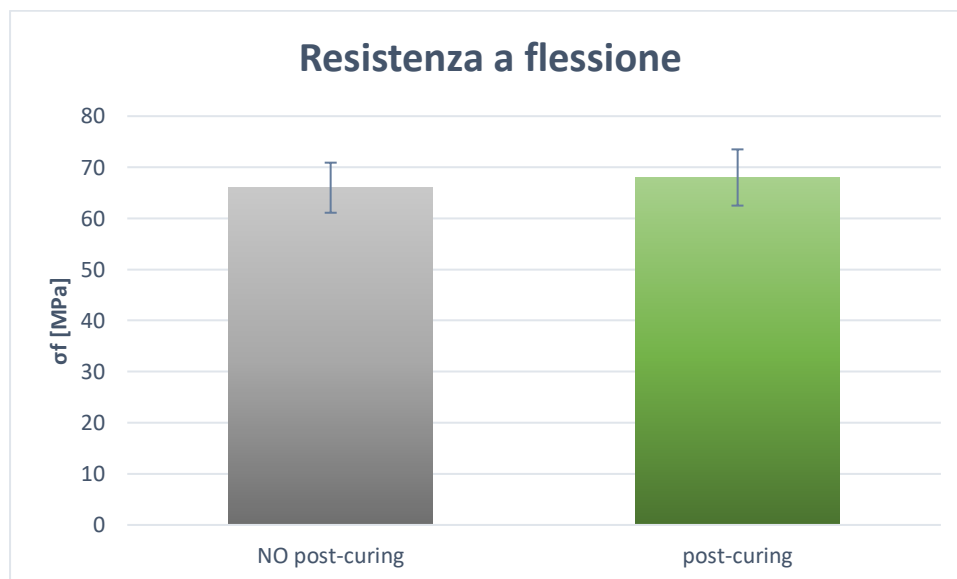
durante tale fase: se troppo elevati, si può ottenere l'effetto contrario, ovvero la degradazione del materiale.

È consigliabile, quindi, andare a selezionare una tra le opzioni proposte nella scheda tecnica della resina: in questo caso, è stato scelto di eseguire un *post-curing* a 180°C per due ore.

Si riportano a titolo di esempio i provini caricati al 3% di grafite funzionalizzata, i cui risultati sono analoghi a quelli ottenuti per le altre percentuali di carica.

Tabella 7.4 *Deformazioni percentuali su provini con trattamento post-curing e non*

Trattamento	% grafite	Deformazione a rottura [%]
NO post-curing	3	2.5 ± 0.6
Post-curing	3	2.7 ± 0.1



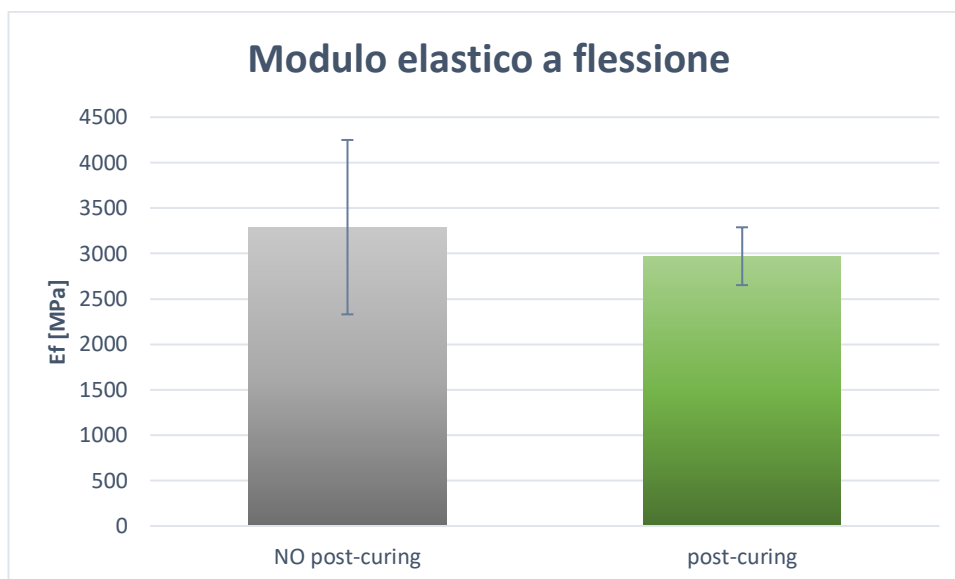


Figura 7.4 _Istogrammi relativi ad un trattamento *post-curing*

Sia nel caso dello sforzo a rottura, sia nel modulo a flessione (Figura 7.4) il trattamento *post-curing* non porta a differenze. I valori medi sono quasi identici e considerando le deviazioni standard, i due casi risultano del tutto equivalenti. Questo è confermato anche dai valori di deformazione percentuale riportati in Tabella 7.4.

Si crede che questo sia dovuto al fatto che dopo un trattamento termico di 12 ore a 120°C la reticolazione sia completa e che, dunque, l'eventuale azione di un *post-curing* non abbia alcun effetto sul materiale.

Ciò ha portato ad escludere la necessità di un trattamento *post-curing* sui campioni successivamente studiati.

7.1.5 Effetto della funzionalizzazione della carica

A questo punto, si è andata a valutare l'effettiva importanza della funzionalizzazione nella grafite: si sono confrontati i dati sopra riportati con dei provini caricati al 2% di grafite non funzionalizzata. Si è scelto, dunque, di paragonare i provini con la percentuale di carica che ha fornito i migliori risultati.

La funzionalizzazione è stata condotta con l'ausilio di un reattore al plasma a microonde, utilizzando una miscela He/O₂ il cui rapporto è 5:1. La frequenza utilizzata è di 2470 MHz e la potenza di 80 W. Ogni ciclo dura 2 minuti e viene ripetuto due volte su ogni portata di grafite. La pressione del gas è controllata e mantenuta a 0,06 mbar e la distanza della carica dalla torcia è di 30 mm.

I parametri del processo di funzionalizzazione al plasma sono stati scelti sulla base di studi precedenti ^[27] che hanno verificato essere questi ultimi quelli ottimali per la funzionalizzazione di grafite e grafene. Sono stati infatti calcolati gli angoli di contatto, indici della bagnabilità superficiale del materiale. Tale analisi ha l'obiettivo di favorire la

compatibilità con la matrice epossidica, polare; di conseguenza vengono considerati migliori i risultati che conducono ad una maggiore polarità della superficie del rinforzo, ovvero ad angoli di contatto minori con l'acqua.

La miscela di gas He/O₂, con un rapporto volumetrico di 5:1, è stata scelta proprio perché in grado di indurre completa bagnabilità (angolo di contatto pari a circa 0°) della carica sia se quest'ultima non viene trattata sia a seguito di un trattamento termico di 1 ora a 120°C. Andando poi ad imitare il trattamento di reticolazione della resina di 12 ore a 120°C si nota che la bagnabilità diminuisce, producendo un angolo di contatto di 67° ± 2°, ma comunque inferiore al valore di riferimento della carica non trattata (Tabella 7.5).

Tabella 7.5_Funzionalizzazione con successivo trattamento termico ^[27]

Miscela gas	Tempo di trattamento [min]	N° cicli	Pressione [mbar]	Distanza torcia [mm]	Trattamento	Angolo di bagnabilità
He/O ₂ 5:1	2	2	0.06	30	Nessuno	0°
	2	2	0.06	30	1h a 120°C	0°
	2	2	0.06	30	12h a 120°C	67° ± 2°

Ciò dimostra che per quanto la funzionalizzazione venga, quindi, parzialmente persa durante il processo di reticolazione della resina, è con questa miscela e questo rapporto tra i gas che si ottiene una funzionalizzazione termicamente più stabile. Inoltre, a favore di questa scelta, ci sono anche i valori di potenza riflessa del plasma osservati durante il processo che risultano essere molto inferiori rispetto a quelli registrati per altre miscele o gas puri.

Si sono andati quindi a preparare dei provini con carica non funzionalizzata i cui risultati dalle prove a flessione sono stati riassunti in Tabella 7.6 e istogrammi seguenti (Figura 7.5).

Tabella 7.6_Deformazione provini con grafite 2% non funzionalizzata

Tempo di omogenizzazione [min]	% grafite non funzionalizzata	Deformazione a rottura [%]
60	2	2,4 ± 0,3

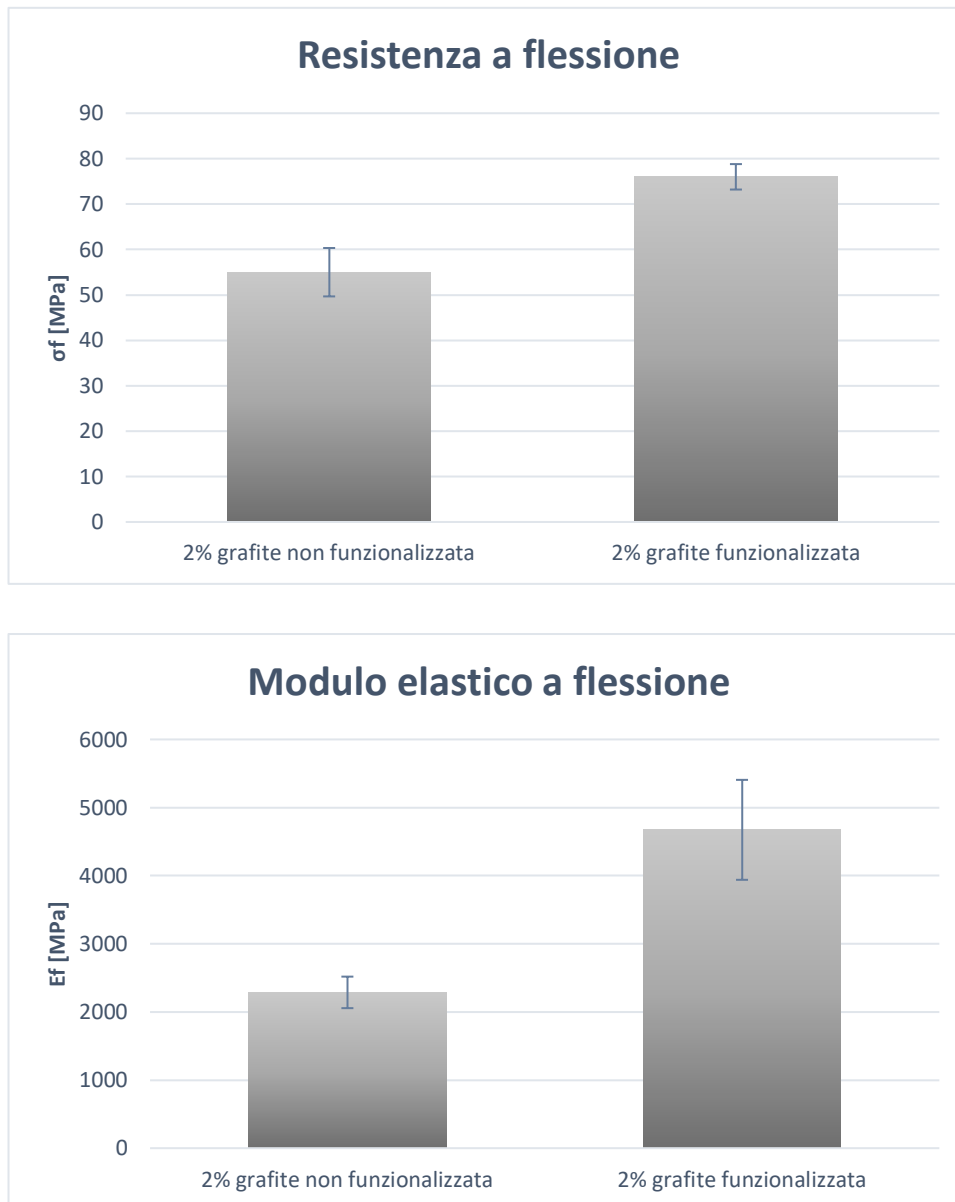


Figura 7.5 *Istogrammi relativi all'effetto della funzionalizzazione sulle proprietà a flessione di compositi caricati con grafite*

Sulla base di questi risultati è possibile concludere, quindi, che la funzionalizzazione effettivamente gioca positivamente sulle proprietà meccaniche del materiale. Essa è in grado di promuovere una migliore compatibilità tra matrice e carica, permettendo di beneficiare dell'effetto di rinforzo di quest'ultima e quindi di ottenere sforzi a rottura e moduli a flessione significativamente più elevati. I provini con grafite non funzionalizzata forniscono un σ_f medio di 55 MPa contro i 76 MPa del materiale con carica funzionalizzata, mentre per quanto riguarda il modulo a flessione medio si hanno 2287 MPa rispetto ai 4673 MPa della carica funzionalizzata, valore quasi raddoppiato.

La funzionalizzazione è infatti in grado di aumentare la concentrazione di ossigeno attivo sulla superficie della carica, dando così la possibilità di formazione di legami C-O, C=O, O-C=O, C-OH che rendono superiore la compatibilità tra matrice e rinforzo. ^[28]

A conclusione è molto importante sottolineare l'importanza di riuscire a controllare il più possibile la temperatura durante l'intero processo di preparazione dei provini. Un suo innalzamento si ha durante la fase di omogeneizzazione ed è inevitabile durante la fase di reticolazione sia per lo specifico induritore impiegato (richiede alte temperature per accelerare la cinetica del processo), sia per l'esotermicità che accompagna la reazione; tuttavia, come osservato in precedenza (§7.5.1) l'alta temperatura danneggia la funzionalizzazione ottenuta sulla carica andando parzialmente ad inficiare l'obiettivo di migliorare la compatibilità con la matrice. Ciò che si vede, è che comunque, anche se l'aumento di temperatura reca un danno, il materiale è in grado di mantenere ancora una funzionalizzazione residua in grado di conferire al corrispettivo composito proprietà meccaniche superiori rispetto al riferimento contenente la carica non trattata.

7.1.6 Effetto dell'omogeneizzazione di resina ed agente indurente

Fino ad ora si è osservato il caso in cui i provini vengano prodotti effettuando l'omogeneizzazione di resina, agente indurente e carica per i tempi specificati. Per provare ad ottimizzare ulteriormente le proprietà meccaniche a flessione del materiale si è pensato di andare a modificare la preparazione del composito finale effettuando l'omogeneizzazione solo su resina e rinforzo, aggiungendo l'agente indurente solo successivamente. Per andare a miscelarlo si è proceduto meccanicamente con una girante, agitando l'intero composto per 30 secondi una volta aggiunto l'indurente (Tabella 7.7).

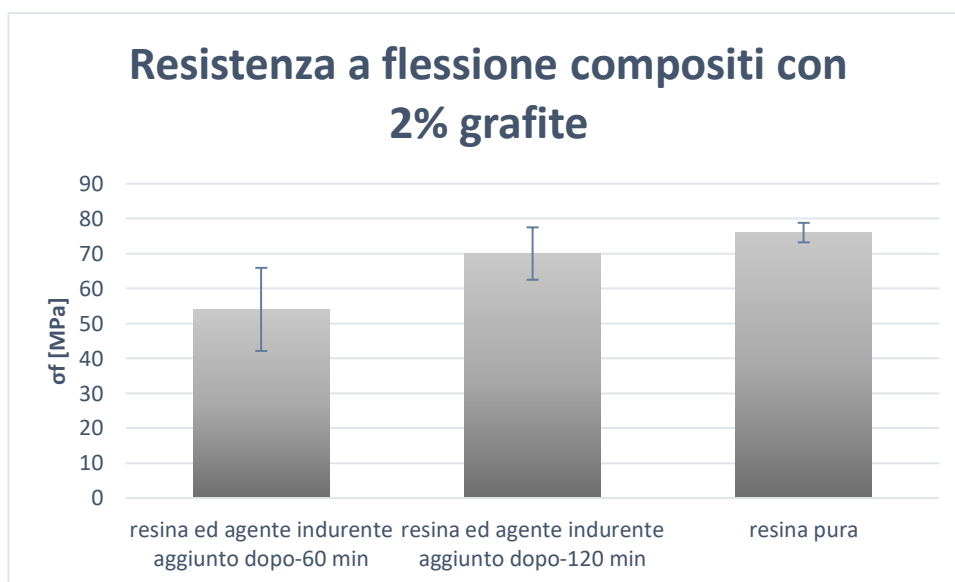
Dunque, in questo paragrafo si valuteranno gli effetti dell'aggiunta dell'agente indurente solo al termine della fase di omogeneizzazione con il costante obiettivo di ottenere risultati, a livello flessionale, migliori.

Come si può notare da Figura 7.6, la resina caricata con il 2% di grafite, dopo l'omogeneizzazione per un'ora non presenta dei miglioramenti, quindi si è pensato di procedere ad un'omogeneizzazione per più tempo, due ore, così da osservare possibili

sviluppi. Tuttavia, anche per tempistiche più lunghe, gli sforzi a rottura hanno, al più, uguagliato quelli ottenuti per la resina pura. I moduli a flessione invece sono comunque minori di quelli calcolati nel paragrafo 7.1.1.

Tabella 7.7 Deformazione massima a flessione per i compositi ottenuti con agente indurente aggiunto dopo l'omogeneizzazione

Tempo di omogeneizzazione [min]	% grafite	Deformazione a rottura [%]
0	0	> 3,5%
60	2	2,4 ± 0,2
120	2	2,4 ± 0,3



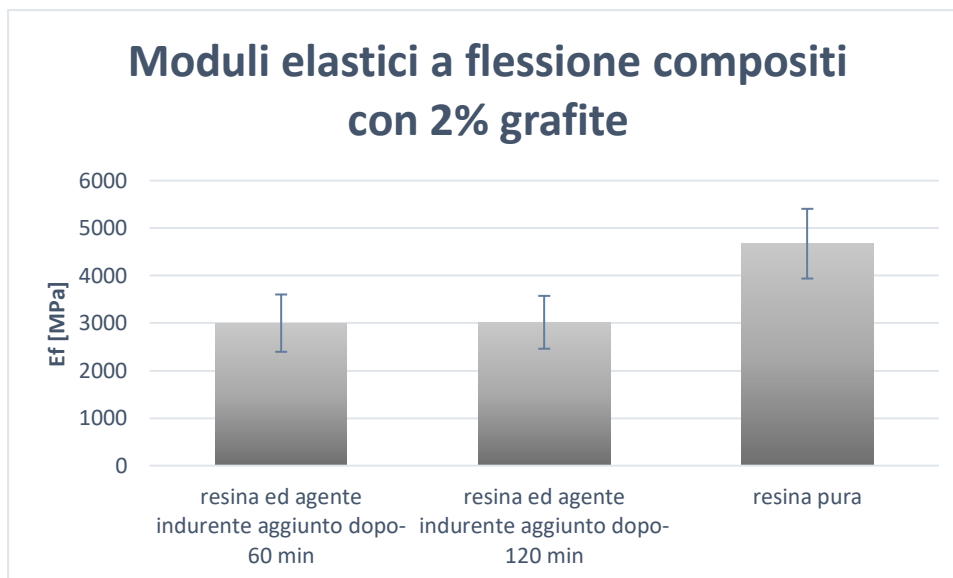


Figura 7.6_Istogrammi relativi all'aggiunta dell'indurente dopo la fase di omogeneizzazione

Si conclude, dunque, che l'aggiunta dell'agente indurente solo successiva non porta a dei miglioramenti nelle proprietà a flessione e che, inoltre, la sua dispersione nella resina con il metodo meccanico non può uguagliare quella ottenuta nel caso dell'omogeneizzazione, utilizzata per la più efficace dispersione sia della carica che dell'indurente. I valori di sforzo a rottura riescono ad uguagliare quelli della resina pura, e dunque dei provini in cui l'agente indurente è stato omogeneizzato con il tutto, solo per tempi lunghi il doppio: due ore al posto di una. Di conseguenza, l'aggiunta dell'agente indurente successiva alla fase di omogeneizzazione non risulta per nulla conveniente.

È possibile ipotizzare che la miscelazione della carica nella resina con la presenza dell'agente indurente produca una migliore dispersione dello stesso nella matrice, e di conseguenza una maggiore reticolazione che va ad influire nelle proprietà finali, rendendole più elevate sia dal punto di vista dello sforzo a rottura che del modulo a flessione.

7.2 Test meccanici su nanocompositi con grafene funzionalizzato

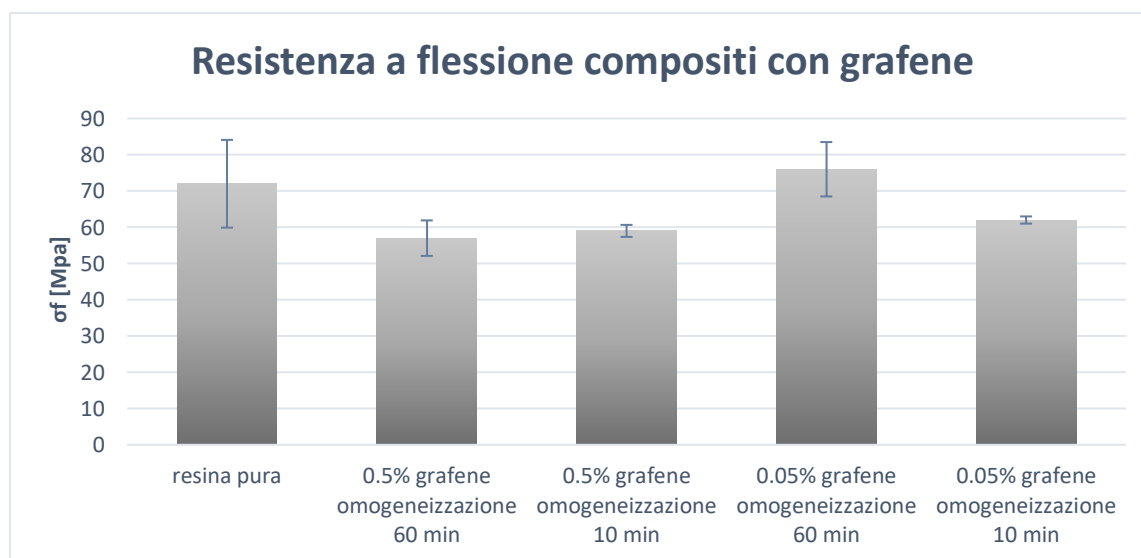
Una volta assodate le condizioni di processo migliori per la realizzazione dei compositi, si è proceduto con la realizzazione di provini di resina epossidica caricati con grafene. È stato quindi scelto di omogeneizzare per un'ora resina, grafene e agente indurente e di utilizzare grafene funzionalizzato con reattore al plasma facente uso di una miscela He/O₂ in rapporto 5:1, con le medesime condizioni impiegate per la funzionalizzazione della grafite.

A causa dell'alto rapporto tra superficie e volume del grafene si ha un'elevata superficie di contatto con la matrice che, incrementando gli sforzi viscosi durante la fase di dispersione della carica, rende più difficile la preparazione dei campioni e richiede percentuali di carica inferiori a quelle della grafite per garantire la lavorabilità della dispersione con la resina. A partire dalle conclusioni di un precedente studio di tesi ^[27] si è deciso di selezionare due percentuali di carica, a basso ed alto tenore di grafene (0.05 e 0.5% su base ponderale). Tali valori sono stati definiti a partire da considerazioni relative alle prestazioni meccaniche ed elettriche dei relativi compositi finali e sono presi a riferimento per il confronto con i corrispettivi compositi caricati con grafite. In aggiunta si è inoltre provveduto ad estendere il tempo di omogeneizzazione fino a 60 minuti in modo da valutare l'effetto benefico di una migliore dispersione, rispetto ai risultati del precedente studio di tesi che operava con tempistiche di 10 minuti, analogamente a quanto visto per il caso della grafite.

A completamento di questa parte di studio sono stati realizzati provini anche con grafene non funzionalizzato così da osservare, nuovamente, l'effetto della funzionalizzazione e possibilmente riconfermarne l'efficienza (Tabella 7.8 e Figura 7.7).

Tabella 7.8_Provini con 0.5% e 0.05% di grafene funzionalizzato

Tempo [min]	% grafene	Deformazione a rottura [%]
0	0	> 3,5%
10	0.05	2,5 ± 0,1
60	0.05	3,5 ± 0,3
10	0.5	2,7 ± 0,1
60	0.5	2,2 ± 0,2



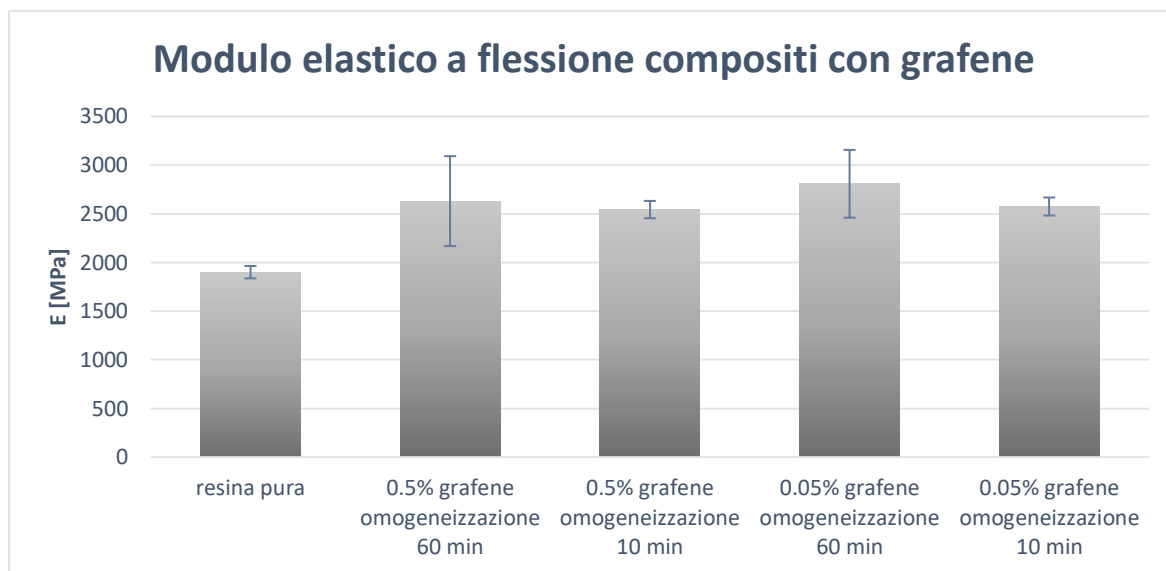


Figura 7.7 *Istogrammi relativi alle proprietà a flessione dei campioni di compositi ottenuti con diverse percentuali di grafene aggiunto*

Come avvenuto per la grafite, quando si vanno ad utilizzare percentuali più alte di carica la dispersione non riesce ad avvenire in maniera ottimale e dunque i risultati di resistenza a flessione non riescono ad uguagliare o superare quelli forniti dalla resina pura. Quando, invece, la quantità di grafene si riduce, la dispersione migliora e si vengono ad ottenere valori più ragionevoli: non si riescono ancora una volta a superare le prestazioni della sola resina ma, al più, uguagliarle.

Quando la carica risulta essere in percentuale maggiore, inoltre, non si nota una differenza in un'omogeneizzazione per più o meno tempo; mentre, quando si ha lo 0,05% di grafene aggiunto, l'omogeneizzazione per un'ora comporta un miglioramento visibile sia nello sforzo a rottura sia nel modulo a flessione rispetto all'omogeneizzazione per 10 minuti. Questo accade probabilmente perché avendo una minore quantità di carica, tempi più lunghi producono una dispersione nettamente migliore che invece non è riscontrabile nel caso in cui la quantità sia maggiore.

Come accadeva per la grafite, quindi, le proprietà migliori sono raggiunte per il materiale con la minor percentuale di carica al suo interno, omogeneizzata per tempi più lunghi. Per quanto riguarda lo sforzo a rottura, una percentuale di 0,05% di grafene rimanda a risultati pressoché identici a quelli ottenuti con il 2% di grafite. In entrambi i casi però lo sforzo a rottura della resina pura non viene superato.

Considerando invece il modulo a flessione si osserva che, con l'aggiunta della carica, questo aumenta di molto rispetto alla resina pura. Nel caso della grafite il valore medio raggiunto è nettamente più alto, 4673 MPa, mentre per il grafene è di 2808 MPa, comunque maggiore rispetto a quello della sola resina, 1900 MPa.

Si vanno ora a riportare i dati ottenuti dai provini con 0,05% di grafene non funzionalizzato, in Tabella 7.9 e Figura 7.8.

Tabella 7.9_Provini con grafene non funzionalizzato

Tempo [min]	% grafene non funzionalizzato	Deformazione a rottura [%]
60	0,05	2,3 ± 0,3

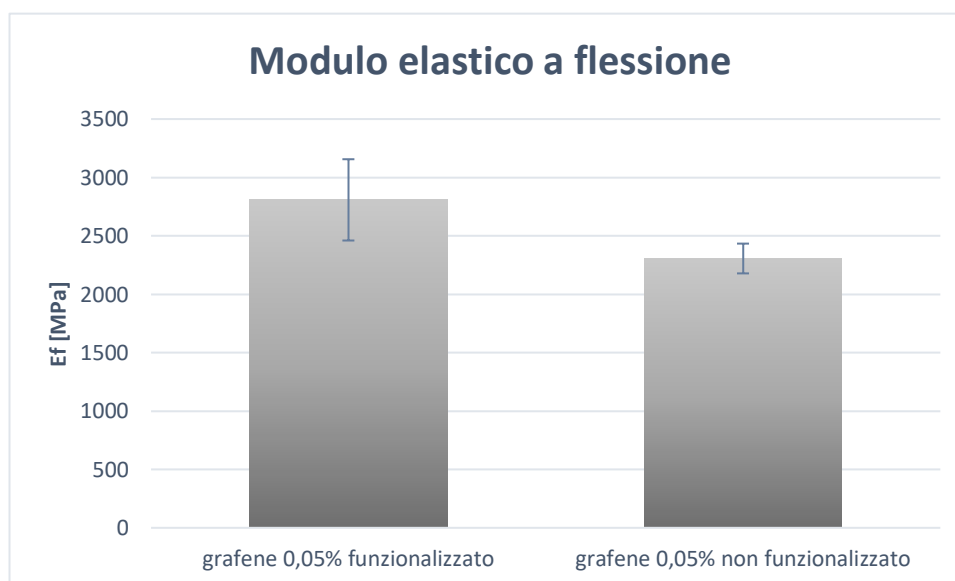
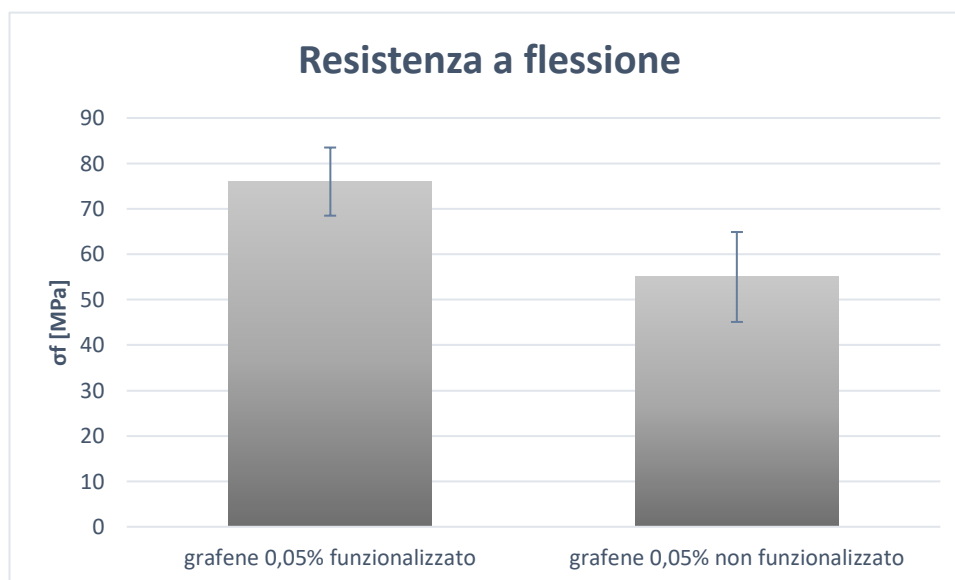


Figura 7.8_Istogrammi relativi all'effetto della funzionalizzazione del grafene sulle proprietà a flessione dei relativi compositi

Si è scelto, come nel caso della grafite, di confrontare solo il caso che aveva fornito i risultati più alti, ovvero quelli per provini con 0,05% di grafene.

Si riconferma che la funzionalizzazione agisce in modo positivo sulle proprietà a flessione del materiale, andando ad aumentarne sia lo sforzo a rottura che il modulo a flessione. Nel caso della grafite, però, l'effetto della funzionalizzazione e dunque la differenza tra la carica funzionalizzata e non, è molto più marcata. Il grafene invece mostra certamente un miglioramento ma che, con le deviazioni standard, è molto più limitato rispetto a quello ottenuto con il 2% di grafite.

7.3 Utilizzo di un agente indurente per curing a temperatura ambiente

La funzionalizzazione e l'omogeneizzazione per tempi più prolungati sono gli aspetti che hanno mostrato risultati positivi nelle proprietà flessionali del materiale. Tuttavia, come già detto, nel processo di reticolazione è necessario raggiungere i 120°C e mantenere tale temperatura per 12 ore. Con questo passaggio, la funzionalizzazione con miscela He/O₂, per quanto si mostri la più stabile termicamente, viene parzialmente persa dalla carica, come osservato dalle prove di bagnabilità riportate in Tabella 7.5.

Il trattamento termico per temperature così elevate e tempi così prolungati è dovuto al fatto che l'indurente utilizzato è una poliammina aromatica che necessita di questi parametri per generare la reticolazione della resina. Infatti, la bassa nucleofilicità e l'ingombro sterico dell'anello aromatico presente nel composto rendono la reazione di reticolazione molto più lenta rispetto a quella di un'ammina alifatica.

Come agente indurente alternativo si è quindi scelta, appunto, una poliammina alifatica che è in grado di far reticolare la resina a temperatura ambiente per tempi ragionevoli. Tuttavia, l'impiego di tale tipologia di induritore viene a generare una forte reazione esotermica e il tempo utile di utilizzo (*pot-life*) è breve: secondo la scheda tecnica a 40°C è di 30 minuti. Per questo motivo, come visto nel capitolo precedente, non è stato possibile utilizzare lo stesso metodo per la preparazione dei provini di cui si fa uso nel caso dell'agente indurente aromatico.

I campioni analizzati sono stati quelli che hanno fornito i migliori risultati con l'aggiunta di grafite e grafene, ovvero con percentuali, rispettivamente, del 2% e 0,05%. Inoltre, si è sempre eseguito il confronto con la resina pura.

In Tabella 7.10 e negli istogrammi vengono rappresentati in verde i dati relativi all'utilizzo del nuovo indurente, poliammina alifatica.

Tabella 7.10 *Deformazioni percentuali a confronto tra campioni in cui l'agente indurente è una poliammina aromatica o alifatica*

Campione	Deformazione a rottura [%]
Resina + induritore aromatico	> 3.5
Resina + induritore alifatico	> 3.5
2% grafite + induritore aromatico	1.8 ± 0.4
2% grafite + induritore alifatico	> 3.5
0,05% grafene + induritore aromatico	3.5 ± 0.3
0,05% grafene + induritore alifatico	> 3.5

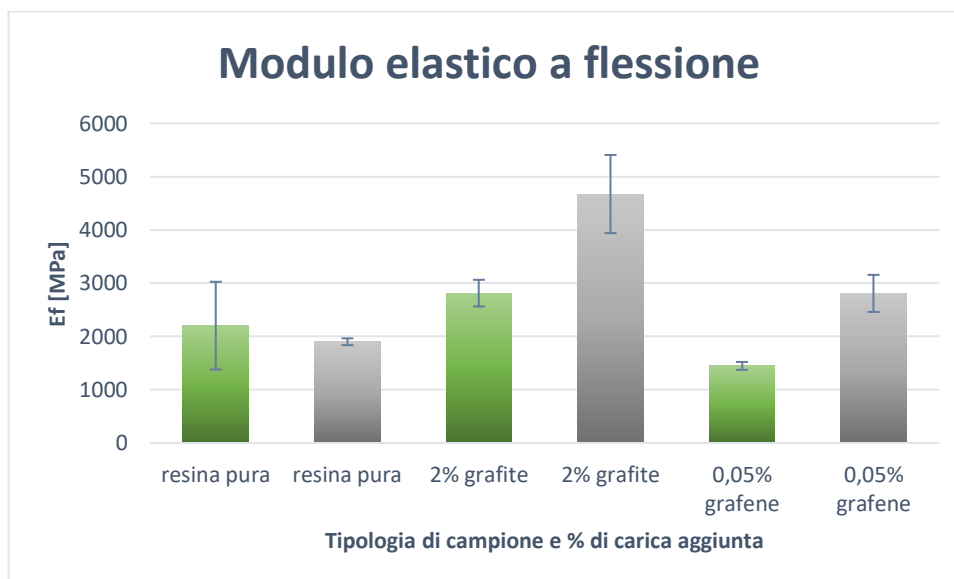
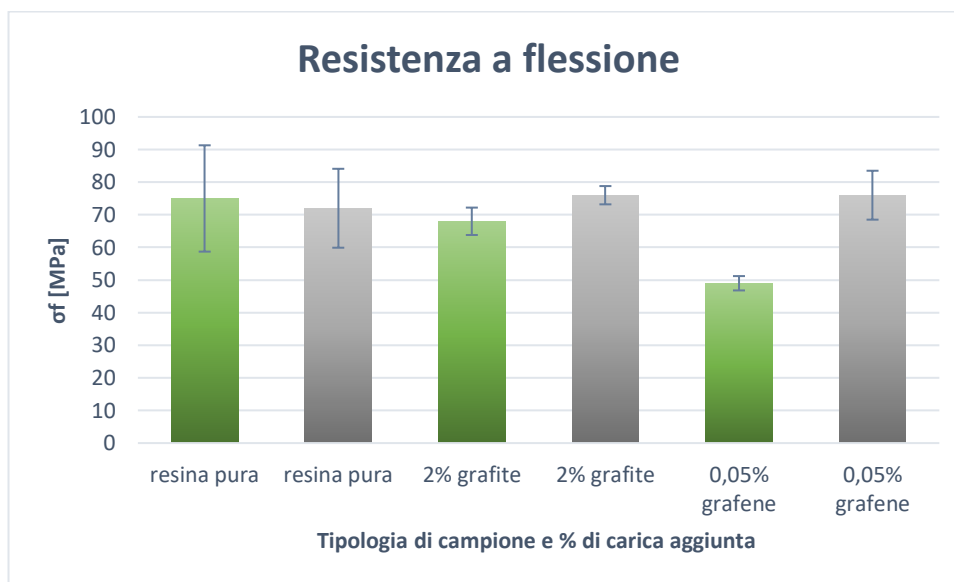


Figura 7.9 *Istogrammi relativi all'effetto dell'utilizzo di un diverso agente indurente sulle proprietà a flessione dei relativi compositi*

Già dai valori delle deformazioni percentuali (Tabella 7.10) si comprende che i campioni realizzati con l'uso dell'agente indurente alternativo non sono rigidi come i primi poiché presentano sempre deformazioni maggiori del 3,5% che nel caso precedente mostrava solo la resina non caricata.

Dai grafici (Figura 7.9) si ha, poi, la conferma sulla non superiorità flessionale: i valori di sforzo a rottura e modulo a flessione messi a confronto danno sempre valori più bassi dei corrispettivi ottenuti con il primo indurente al di fuori della resina pura che può essere considerata equivalente.

La funzionalizzazione è certamente risultata più stabile grazie al trattamento termico molto meno spinto ma l'utilizzo di una poliammina alifatica non riesce ad uguagliare quello di una poliammina aromatica. Se da un lato l'anello aromatico costringe a raggiungere temperature più alte per ottenere la completa reticolazione della resina a causa, principalmente, del suo ingombro sterico, dall'altro, per lo stesso motivo, fornisce una rigidità e resistenza maggiore alle catene polimeriche. ^[2]

Inoltre, aspetto molto più rilevante è il fatto che l'utilizzo di un agente indurente alifatico impedisce la possibilità di omogeneizzare il tutto: questo comporta sicuramente una peggior dispersione della carica nella matrice ed una reticolazione meno efficace, di conseguenza proprietà meccaniche a flessione inferiori.

7.4 Test di resistività elettrica

Parallelamente alla valutazione delle proprietà meccaniche dei compositi è stata eseguita anche la caratterizzazione elettrica su campioni caricati con grafite e grafene per verificare l'effettivo miglioramento di conducibilità elettrica dei compositi a seguito dell'introduzione della carica; inoltre è stata determinata la quantità di quest'ultima necessaria ad ottenere la percolazione. Sulla base delle procedure di preparazione che hanno permesso di ottenere i compositi più performanti, si è deciso di utilizzare i medesimi campioni per i test di conducibilità elettrica. Per fare ciò si sono utilizzati dei campioni di forma circolare di spessore costante, sempre inferiore ai 3 mm, del tipo in Figura 7.10.



Figura 7.10_Dischetti in resina caricati e non, per prove di resistività elettrica

Lo scopo della caratterizzazione è quello non solo di osservare un'eventuale conducibilità elettrica maggiore, ma anche di individuare la cosiddetta *soglia di percolazione* del campione (Figura 7.11). Questa è definita come la percentuale di additivo alla quale si ha la formazione di un network continuo tra le particelle disperse, che fornisce un aumento repentino nella conducibilità elettrica, anche di diversi ordini di grandezza.

La soglia di percolazione dipende dalla forma del rinforzo, dalla sua dispersione iniziale e dalla natura della conduzione tra particelle.

Importante diviene dunque, anche per la valutazione delle proprietà elettriche, la dispersione: più quest'ultima risulta omogenea all'interno della matrice e minore sarà la soglia di percolazione.

Le prove di misura della resistività elettrica sono state condotte in corrente alternata con una tensione applicata di 500 V. Su ogni provino le misurazioni sono state eseguite quindici volte, con tre scarti iniziali ed è stato riportato solamente il valore medio relativo alla specifica percentuale di carica aggiunta. I grafici successivi sono riportati in scala logaritmica per permettere una migliore visualizzazione mentre le deviazioni standard non sono visibili poiché sono di almeno un ordine di grandezza inferiore ai valori medi calcolati.

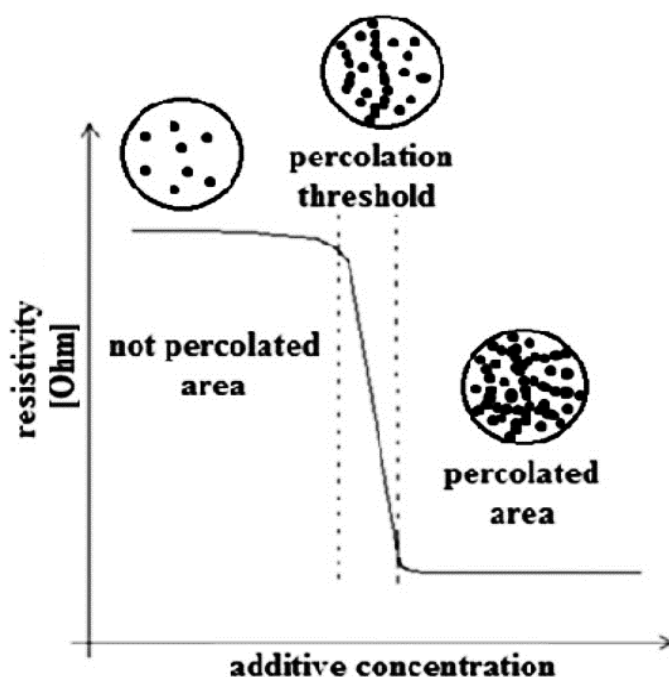


Figura 7.11_Variazione della resistività con la percentuale di carica aggiunta con effetto del fenomeno di percolazione

Nei grafici seguenti (Figura 7.12 e Figura 7.13) viene riportato l'andamento della resistività volumetrica in relazione alla concentrazione di carica. Nel primo, si vedono quelli relativi ai nanocompositi con grafite funzionalizzata e si delinea la differenza tra l'omogeneizzazione di 10 minuti, vista in studi precedenti, e quella di 60 minuti.

Nel caso dell'omogeneizzazione per 10 minuti la percolazione avviene per percentuali di grafite tra il 3 e il 4% mentre nel caso dell'omogeneizzazione per 60 minuti, la percolazione è tra il 2 e il 3% quindi per quantità inferiori. Questo conferma che una dispersione più efficace porta a limiti di percolazione più bassi poiché si riesce a formare un reticolo conduttivo con quantità minori di carica.

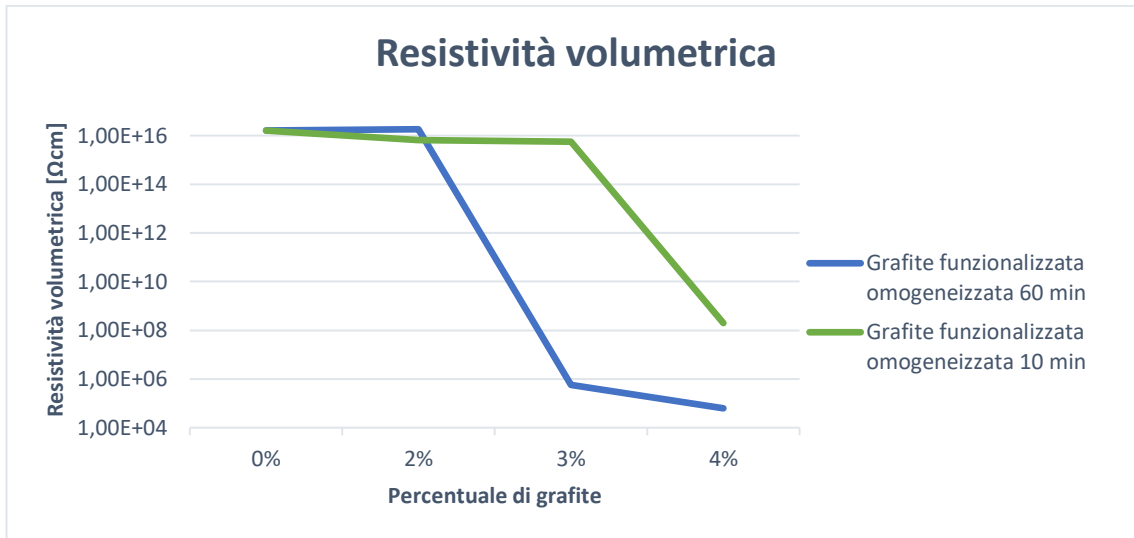


Figura 7.12 *Andamento della resistività volumetrica dei provini con grafite funzionalizzata*

Allo stesso modo vengono esposti i risultati ottenuti per i provini con aggiunta di grafene (Figura 7.13). Ancora una volta, si confrontano quelli omogeneizzati per 10 minuti e quelli per 60 minuti. Per gli stessi motivi già esposti in precedenza le deviazioni standard non sono evidenti e si utilizzano scale logaritmiche.

La percolazione, in questo caso, è visibile tra lo 0,05% e lo 0,2% di grafene nel caso di un'omogeneizzazione condotta per un'ora; invece, nel caso di un'omogeneizzazione più breve, si nota la percolazione tra lo 0,2% e lo 0,3%. Perciò, come nel caso della grafite, i limiti di percolazione sono ridotti, grazie alla migliore dispersione della carica nella matrice.

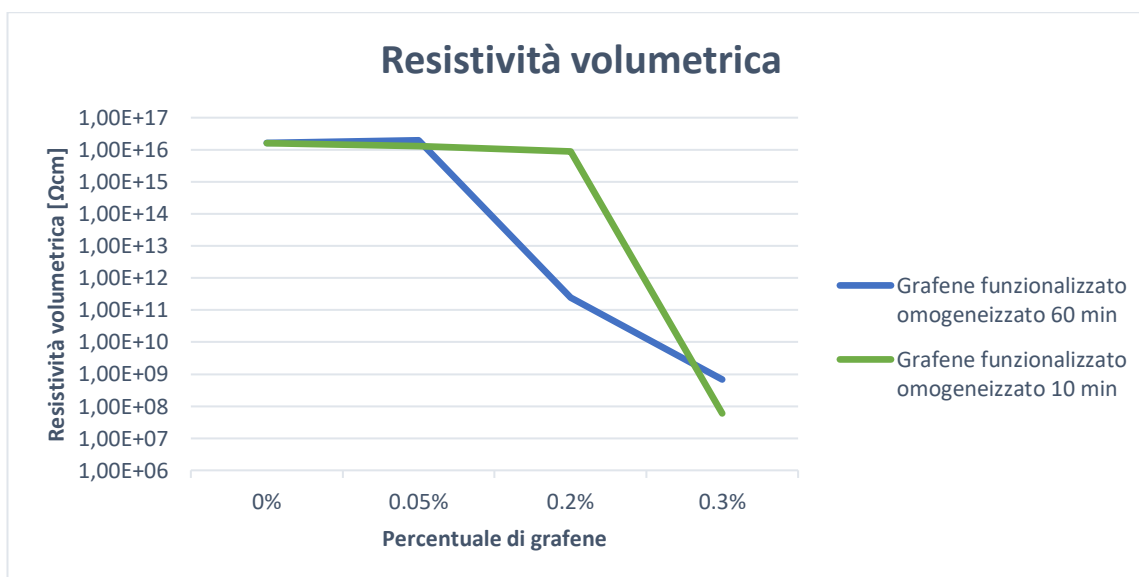


Figura 7.13 *Andamento della resistività volumetrica dei provini con grafene funzionalizzato*

Oltre ad ottenere risultati positivi in confronto a quelli ottenuti per omogeneizzazioni di 10 minuti, va sottolineato che il contenuto di carica che è necessario in questi composti per ottenere la percolazione è molto inferiore rispetto ad altri sistemi, come ad esempio quelli contenenti *carbon black*, in cui sono necessarie percentuali molto più alte (relative alla stessa massa considerata), che arrivano anche al 20%. I valori sono simili a quanto riscontrato nella letteratura scientifica con i nanotubi di carbonio; va detto però che nel caso del grafene, per il minor rapporto di forma, si hanno minori criticità dal punto di vista della salute rispetto ai nanotubi.

7.5 Analisi dinamico-meccanica (DMA)

Le proprietà meccanico dinamiche dei provini come lo *storage modulus* E' , il *loss modulus* E'' , il *fattore di smorzamento* $\tan \delta$ e la temperatura di transizione vetrosa T_g sono stati valutati con la DMA (*dynamic mechanical analysis*).

La misura è stata condotta in determinate condizioni:

- Setup a single cantilever;
- Ampiezza di 50 μm ;
- Frequenza di 1 Hz;
- Velocità di 5°C/min;
- Rampa di riscaldamento da temperatura ambiente a 200 °C.

La T_g è stata calcolata attraverso la curva della $\tan\delta$ su tutti i provini già analizzati per le caratterizzazioni precedenti. Si vanno quindi a riassumere i risultati ottenuti nelle Tabelle 7.11 e 7.12.

Tabella 7.11 Valori della T_g e dello *storage modulus* per i campioni analizzati in precedenza con agente indurente omogeneizzato con la resina epossidica e la carica

Percentuale di carica aggiunta	T_g [°C]	Storage modulus [MPa]
Resina pura	133	1396
2% grafite	133	1612
3% grafite	129	1176
4% grafite	136	1225
0.05% grafene	141	1927
0.5% grafene	140	1268

Tabella 7.12_ Valori della T_g e dello storage modulus per i campioni analizzati in precedenza con agente indurente aggiunto dopo l'omogeneizzato della resina epossidica con la carica

Percentuale di carica aggiunta	T_g [°C]	Storage modulus [MPa]
Resina pura omogeneizzata 60 min	134	602
Resina e grafite 2% omogeneizzata 60 min	124	676
Resina pura omogeneizzata 120 min	133	955
Resina e grafite 2% omogeneizzata 120 min	134	1090

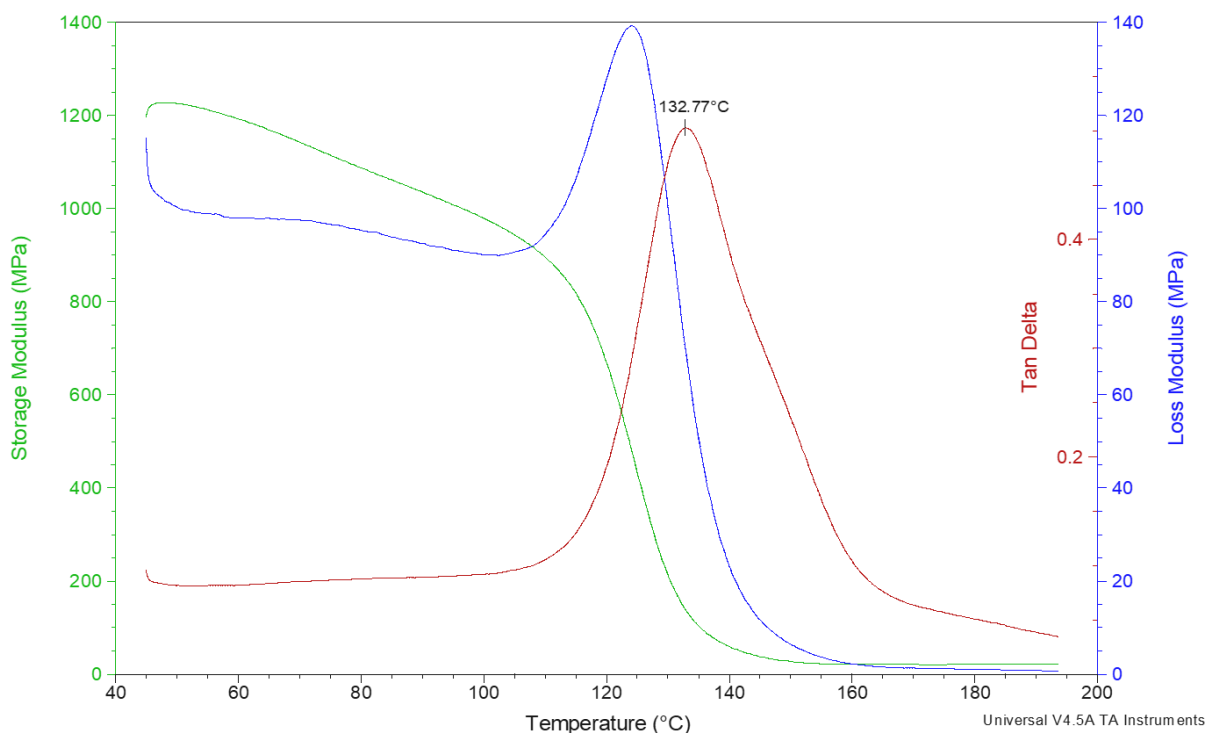


Figura 7.14_Esempio di prova DMA

Osservando i valori ottenuti ciò che si può dedurre è che nel caso del grafene, si nota un aumento, anche se molto lieve, della T_g rispetto alla resina pura per un'omogeneizzazione di un'ora.

Il fatto che la T_g aumenti è dovuto all'aggiunta di carica alla matrice che ne produce un rinforzo, diminuendo la mobilità delle catene polimeriche. Queste necessitano, quindi, di maggior energia termica per potersi muovere. L'aumento sarà dipendente dall'entità dell'interazione tra carica e catene polimeriche, dalla qualità della dispersione nonché dalla quantità e dimensione della carica aggiunta.

L'aggiunta di carica nella matrice può tuttavia produrre dei problemi nella dispersione: se quest'ultima è resa difficile dalla quantità di carica aggiunta o il filler tende ad agglomerare, la T_g rimane invariata a quella della matrice oppure addirittura diminuisce.

Lo *storage modulus* dipende da molti fattori come ad esempio il contenuto di carica, il suo rapporto di aspetto, la sua dispersione e i legami che si creano con la matrice. Per tutti i campioni si può dire che l'andamento è il medesimo: si vede che, partendo da un massimo, all'aumentare della temperatura, si ha una graduale diminuzione: prima della T_g questa è lieve, per poi diventare brusca (vedi Figura 7.14). Tale cambiamento delinea la transizione dallo stato vetroso allo stato gommoso del polimero.

I migliori risultati si ottengono con il campione con lo 0,05% di grafene, che infatti vede un aumento rispetto alla resina. I campioni con aggiunta dell'indurente dopo l'omogeneizzazione (Tabella 7.12), invece, mostrano uno *storage modulus* più basso di tutti gli altri a riprova del fatto che questa tecnica non porta all'ottenimento di materiali prestazionali come quelli del primo metodo.

7.6 Confronto economico

In conclusione, si vede che l'aggiunta di grafite o grafene alla resina conduce a sforzi a rottura che al più eguagliano la resina non caricata; si riescono ad ottenere invece dei moduli a flessione molto più elevati. Poiché l'aggiunta del 2% di grafite e dello 0,05% di grafene porta a risultati molto simili tra loro dal punto di vista meccanico si può cercare di determinare, dal punto di vista economico, quale tra i due materiali sia il più conveniente da utilizzare.

La grafite costa all'incirca 1.8 €/100 g, mentre il grafene utilizzato costa circa 1000 €/100 g. Considerando che la percentuale di grafite da utilizzare per ottenere valori simili a quelli dei campioni con grafene è del 2% e che il peso in grafite per ogni campione è di 0,245 g, mentre per il grafene è di 0,0065 g è possibile ottenere il confronto riportato in Tabella 7.13.

Tabella 7.13_Costo della grafite e del grafene per campione prodotto

Materiale	Percentuale di carica aggiunta	Costo
Grafite	2	0.0044 €/campione
Grafene	0.05	0.065 €/campione

Come si nota l'impiego della grafite è economicamente molto più conveniente del grafene: produrre un campione, a parità di resina ed indurente usati, costa molto meno se la carica aggiunta è grafite, sebbene la quantità utilizzata sia in partenza parecchio più elevata di

quella del grafene. Questo è dovuto al prezzo molto alto di quest'ultimo, causato principalmente dalla difficoltà di ottenerne in quantità industriali mantenendone alta la qualità.

Conclusioni

In questo studio si sono analizzati nanocompositi termoindurenti a matrice epossidica contenenti grafite e grafene. L'obiettivo della tesi è stato quello di identificare le migliori condizioni di processo per garantire una buona dispersione della carica nella matrice e di conseguenza il miglioramento delle proprietà meccaniche a flessione del materiale. Per fare ciò sono stati impiegati grafite e grafene opportunamente funzionalizzati e studiate le diverse variabili coinvolte nella preparazione di tali compositi: le tempistiche di omogeneizzazione, la funzionalizzazione di grafite e grafene, la percentuale di carica da inserire e l'eventuale aggiunta dell'agente indurente successivamente alla fase di omogeneizzazione. Si sono valutati anche un differente metodo di dispersione della carica, attraverso la sonicazione, un diverso agente indurente e un eventuale trattamento *post-curing*. Una volta trovati i parametri più favorevoli nel caso della grafite, questi sono stati applicati e verificati nel caso del grafene.

Nel primo caso si è scelto di partire da una percentuale di carica del 2% e di omogeneizzare per 10, 30 e 60 minuti; ulteriori aumenti del tempo di omogeneizzazione non hanno portato a benefici aggiuntivi. I risultati migliori dal punto di vista dello sforzo a rottura e del modulo flessionale sono stati raggiunti per le tempistiche più lunghe (60 minuti), concordemente con l'ipotesi di ottenere una migliore dispersione della carica nella matrice e quindi proprietà meccaniche più soddisfacenti. L'aumento della percentuale di grafite (3 e 4% in peso) nei nanocompositi finali si è dimostrato insoddisfacente e non ha fornito risultati migliorativi, probabilmente in relazione alla maggiore difficoltà di riuscire ad ottimizzare la dispersione di una così elevata quantità di grafite nella resina.

Utilizzando un 2% di grafite, sebbene il composito uguagli il valore dello sforzo a rottura della resina tal quale, i moduli a flessione mostrati sono più elevati, raggiungendo anche valori doppi rispetto al riferimento.

La funzionalizzazione al plasma, dopo i test condotti, ha prodotto un riscontro positivo sulle proprietà finali migliorando sia la resistenza che la rigidità a flessione del materiale rispetto al corrispondente materiale non funzionalizzato. Con tale procedimento è, infatti, possibile ottenere legami tra matrice e rinforzo molto più duraturi grazie ad una migliorata compatibilità indotta dalla polarità che la carica acquista dopo il trattamento al plasma.

Si è poi pensato di andare ad agire su ulteriori aspetti: aggiungere l'agente indurente solo successivamente alla fase di omogeneizzazione, effettuare un trattamento termico secondario, *post-curing*, e cambiare l'omogeneizzazione con un altro metodo di dispersione della carica, la sonicazione, ma, in tutti i casi, senza ottenere risultati migliorativi.

Una volta appurate le condizioni di processo migliori per la realizzazione dei nanocompositi con grafite, queste sono state applicate anche al grafene andando ad investigare due diversi livelli di carica. In questo caso le prestazioni migliori si ottengono con lo 0,05% di grafene, con un incremento del modulo a flessione del materiale sebbene in assenza di un miglioramento dello sforzo a rottura rispetto alla resina non caricata. Sulla base di questi risultati e avendo osservato che la funzionalizzazione della carica mediante plasma tende a ridursi con trattamenti termici prolungati e temperature elevate, un'ulteriore indagine ha riguardato la possibilità di utilizzare agente indurente in grado di garantire la reticolazione anche a basse temperature. Tuttavia, per quanto la reazione possa avvenire a temperatura ambiente, le prestazioni flessionali del materiale sono inferiori a quelle viste per i campioni induriti con la poliammina aromatica. Quest'ultima, infatti, grazie all'anello aromatico contenuto nel composto, riesce a fornire più rigidità e resistenza alle catene polimeriche del campione.

Dai test di resistività elettrica, è stato possibile dedurre che l'aggiunta di carica alla matrice, in generale, migliora la conducibilità elettrica e che la *soglia di percolazione* viene raggiunta a minori concentrazioni se la dispersione risulta più efficace, sia nel caso della grafite che del grafene.

I campioni con lo 0,05% di grafene, vedono un aumento nello *storage modulus* rispetto alla resina che conferma l'azione di rinforzo della stessa. I campioni con aggiunta dell'indurente dopo l'omogeneizzazione, invece, mostrano uno *storage modulus* significativamente più basso di tutti gli altri a riprova del fatto che questa tecnica non porta all'ottenimento di materiali prestazionali come quelli del primo metodo.

A conclusione dello studio si è valutata la convenienza economica nell'impiego delle due diverse cariche andando a selezionare le percentuali delle medesime in grado di fornire prestazioni meccaniche simili e sufficientemente superiori rispetto al materiale di riferimento. Il confronto ha evidenziato come la grafite risulti nettamente più indicata a questo scopo, a causa del costo troppo elevato del grafene, nonostante i suoi quantitativi d'impiego di un ordine di grandezza inferiori. È perciò evidente che l'impiego di grafene o grafite per la realizzazione di nanocompositi a matrice epossidica rappresenta un potenziale vantaggio che può essere realisticamente sfruttato solo a seguito di un'accurata ottimizzazione delle fasi di realizzazione del composito: aspetti quali l'interazione tra carica e matrice, concentrazione e grado di dispersione della carica influiscono considerevolmente sulle prestazioni finali.

Riferimenti bibliografici

- [1] Brusatin, G. (2015). Dispense del corso di “Scienza e tecnologia dei materiali polimerici” - Prima parte, *Facoltà di Ingegneria Chimica e dei Materiali*, Università di Padova.
- [2] Brusatin, G. (2015). Dispense del corso di “Scienza e tecnologia dei materiali polimerici” - Seconda parte, *Facoltà di Ingegneria Chimica e dei Materiali*, Università di Padova.
- [3] Gibson, G. Epoxy Resins, *Chapter 27*. In: M. GILBERT (Ed), *Brydson Plastics Materials*, pp 773-797
- [4] Massingill J.L,jr, Bauer R.S. Epoxy Resins, *Coatings Research Institute*, Eastern Michigan University, Ypsilanti, MI 48197, pp 393-424
- [5] Hara O. (1990) Curing Agents for Epoxy Resin. *Three Bond Technical News*, **32**, pp 1-10
- [6] Michelin R.A. & Munari A. (2011). Fondamenti di chimica-II edizione. CEDAM, Padova, pp 549
- [7] Gennaro, A. (2015). Dispense del corso di “Elettrochimica”, *Facoltà di Ingegneria Chimica e dei Materiali*, Università di Padova.
- [8]. Schadler L. S, Giannaris S. C. & Ajayan P. M. (1998). Load transfer in carbon nanotube epoxy composites, *Applied Physics Letters*, **73** (26), pp 3842-3844
- [9] Manning T.J., Mitchell M., Stach J., Vickers T. (1999). Synthesis of exfoliated graphite from fluorinated graphite using an atmospheric-pressure argon plasma, *Carbon*, **37**, pp 1159-1164
- [10] Olstowski F. (1967). Process for producing expanded graphite, *United States Patent Office*, **3323869**
- [11] Nyssanbayeva Gulnura et al., (2018). *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **323**, 012012
- [12] Bruschetta, A. (2014). Studio di Filler Carboniosi Micro e Nanostrutturati per Espansi Poliuretanic con Migliorate Prestazioni. *Tesi di laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali*.

- [13] Sengupta R., Bhattacharya M., Bandyopadhyay S. & Bhowmick A.K (2011). A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Progress in Polymer Science*, **36**, pp 638-670
- [14] Hu K., Kulkarni D.D., Choi I. & Tsukruk V.V. (2014). Graphene-Polymer Nanocomposites for Structural and Functional Applications. *Progress in Polymer Science*, **39**, pp 1934–1972
- [15] Novoselov, K. S., D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov e A. K. Geim (2005). Two-Dimensional Atomic Crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **102**, 10451.
- [16] Faccio, R., L. Fernández-Werner, H. Pardo, C. Goyenola, P. A. Denis e Á. W. Mombrú (2011). Mechanical and Electronic Properties of Graphene Nanostructures. (InTech ed.), Montevideo (Uruguay).
- [17] Hummers, William S.; Offeman, Richard E. (1958) Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80 (6), 1339
- [18] Maccà, P. (2013). Processi Innovativi per la Sintesi del Grafene. Tesi di laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali.
- [19] Mohan V.B., Lau K., Hui D. & Bhattacharyya D. (2018). Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B 142*, pp 200-220
- [20] Miller S.G., Bauer G. L., Maryanski M.J., Heiman P.J., Barlow J.P, Gosau J. & Allred R.E. (2010). Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology* 70, pp 1120-1125
- [21] Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N. H., Bose S. & Lee J. H. (2010). Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites. *Progress in Polymer Science*, **35**, 1350-1375.
- [22] Cui Y., Kundalwal S.I. & Kumar S. (2016). Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites, *Carbon*, **98**, pp 313-333
- [23] Sansbury W. (2015). "The Effect of Graphite Nanoplatelets on the Barrier and Mechanical Properties of LLDPE Films", *All Theses*. 2290.

- [24] Jiao W., Shioya M., Wang R., Yang F., Hao L., Niu Y., Liu W., Zheng L., Yuan F., Wana L., He X. (2014). Improving the gas barrier properties of Fe₃O₄/graphite nanoplatelet reinforced nanocomposites by a low magnetic field induced alignment, *Composites Science and Technology*, **99**, pp 124-130
- [25] Prof. Massimo Guglielmi. (2006) Dispense delle lezioni di Fondamenti di Scienza dei Materiali. *Facoltà di Ingegneria dei Materiali*, Università di Padova.
- [26] norma europea UNI EN ISO 178 (edizione dicembre 2010).
- [27] Passador R. (2017). Sviluppo di nanocompositi a matrice epossidica con grafite e grafene funzionalizzati con plasma. Tesi di laurea in Ingegneria dei Materiali.
- [28] Changlun Chen, Bo Liang, Akihisa Ogino, Xiangke Wang, and Masaaki Nagatsu (2009). Oxygen Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Microwave-Excited Surface-Wave Plasma Treatment. *J. Phys. Chem. C*, **113** (18), pp 7659-7665.
- [29] Cvelbar, U. (2013). Interaction of Non-Equilibrium Oxygen Plasma with Sintered Graphite. *Applied Surface Science*, **269**, pp 33-36.

Ringraziamenti

Alla fine del mio percorso di studi, è come se si chiudesse un capitolo della mia vita. Come in molte storie, oltre al protagonista, ci sono tanti personaggi che giocano un ruolo importante e proprio questi ultimi, mi sento, a questo punto, in dovere di ringraziare.

Per primi ringrazio i miei genitori, che da sempre mi supportano e appoggiano le mie scelte. Grazie a loro e ai valori di vita di cui sono esempio, per me, ogni giorno.

Ringrazio Luca, per essere il fratello e l'amico migliore che potessi ricevere e della cui simpatia, spontaneità, fantasia e fermezza potrò mai fare a meno.

Ringrazio la Professoressa Lorenzetti e Carlo per aver reso possibile il lavoro per questa mia tesi e grazie ai quali ho potuto lavorare con leggerezza in un ambiente sereno, organizzato ed accogliente; il professor Modesti per la simpatia e cordialità dimostrata ad ogni nuovo studente facente parte del gruppo; Romeo, senza il quale, le giornate in laboratorio sarebbero più monotone poiché possiede metafore e storie per ogni occasione; Francesca, Anna ed Eleonora per essere sempre state disponibili per qualsivoglia problema o dubbio.

Ringrazio Luca, Matteo, Marco e tutti i processisti per aver reso questo tirocinio più allegro e divertente.

Ringrazio Silvia, Ilaria, Sarala e Giulia per essere le amiche su cui si può sempre contare in ogni momento e con le quali ogni episodio è memorabile.

Ringrazio Joshua, Ludovica, Giorgia, Mattia e Luca perché con loro ho condiviso avventure, tra risate e pianti, che mai potrò ripetere con nessun altro.

Ringrazio Alessandra, Alessia e Silvia per non essere state solo compagne di studio ma anche vere amiche con cui condividere dialetti, risate e viaggi.

Ringrazio lo scoutismo in generale, i capi del mio gruppo, in particolare Annamaria, e gli esploratori/esploratrici che ho seguito in questi ultimi quattro anni: ognuno di loro, con il proprio carattere e le proprie parole, ha reso questo percorso il migliore che potessi desiderare.

Ringrazio inoltre ogni persona, anche se non qui nominata, che ho incontrato fino a questo momento: ognuno ha contribuito a rendermi la persona che sono e che sono fiera di essere.