



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI**

**STUDIO DEL PROCESSO VIA MELT-BLENDING PER L'OTTENIMENTO
DI POLIPROPILENE NANOCOMPOSITO ELETTRICAMENTE
CONDUTTIVO**

RELATORE: PROF. ING. ALESSANDRA LORENZETTI

CORRELATORI: DOTT. ING. STEFANO BESCO

PROF. ING. MICHELE MODESTI

LAUREANDO: ALBERTO PAGOTTO

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

Riassunto

Scopo del presente lavoro di tesi è lo studio delle proprietà elettriche, meccaniche, termiche e morfologiche di un materiale polimerico poliolefinico (polipropilene, PP), caricato con una nanocarica (nanotubi di carbonio, a parete multipla, MWCNTs).

In particolare si sono voluti osservare gli effetti riscontrabili sulle varie proprietà fisico-meccaniche (con maggior importanza alle proprietà elettriche) sia al variare del contenuto di nanocarica nella matrice poliolefinica, sia al variare delle caratteristiche della matrice stessa. Si sono pertanto utilizzati diversi polipropileni, caratterizzati ciascuno da Melt Flow Index differenti, in modo da poter avere una relazione tra proprietà fisico-meccaniche e peso molecolare.

Le analisi elettriche e dielettriche hanno dimostrato come la soglia di percolazione, caratteristica dei polimeri estrinsecamente conduttivi, avvenga a composizioni in nanotubi molto basse (0.25-0.5%).

Da prove meccaniche a flessione si è visto come l'introduzione di CNTs determina un progressivo infragilimento del materiale, dovuto all'effetto della transizione dal comportamento duttile a fragile unito alla presenza di domini non dispersi di particelle (che fungono da innesco di frattura); tale introduzione determina però anche un effetto rinforzante, osservabile nell'aumento del modulo elastico.

Le analisi termiche hanno dimostrato che l'introduzione dei nanotubi migliora la stabilità termica dei composti.

Le analisi morfologiche (SEM e TEM) hanno potuto dimostrare tali risultati, in base alla morfologia osservata.

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1- Polimeri conduttori	3
1.1 I polimeri intrinsecamente conduttori	3
1.2 I polimeri estrinsecamente conduttori	5
1.3 La dispersione	5
1.4 La percolazione	7
1.5 Additivi conduttivi a diversa geometria.....	9
Capitolo 2 - Materiali nanocompositi polimerici	13
2.1 Caratteristiche dei materiali compositi	13
2.2 Nanocompositi polimerici.....	14
Capitolo 3 - I nanotubi di carbonio	15
3.1 Struttura e proprietà	15
3.1.1 Struttura.....	15
3.1.2 Meccanismi di crescita.....	17
3.1.3 Proprietà	18
3.1.3.1 Proprietà meccaniche	18
3.1.3.2 Proprietà elettroniche	20
3.1.3.3 Proprietà termiche	21
3.2 Principali metodi di sintesi.....	22
3.2.1 Chemical vapor deposition.....	22
3.2.2 Scarica ad arco	23
3.2.3 Vaporizzazione Laser.....	27
3.3 Tecniche di purificazione.....	29
3.3.1 Eliminazione di forme di carbonio indesiderate	29
3.3.2 Eliminazione delle particelle di catalizzatore	31
3.3.3 Eliminazione delle particelle del supporto.....	31

3.4 Applicazioni.....	31
3.4.1 Sfruttando le proprietà meccaniche.....	32
3.4.2 Sfruttando la sensibilità ai campi elettrici.....	33
3.4.3 Sfruttando la conduttività.....	33
3.4.4 Sfruttando la capacità di adsorbimento e la capillarità	35
3.4.5 Sensori chimici.....	36
Capitolo 4 - Tecniche di caratterizzazione.....	37
4.1 Caratterizzazione meccanica.....	37
4.1.1 Prova a flessione	40
4.1.2 Analisi dinamico meccanica (DMA)	41
4.2 Caratterizzazione termica.....	43
4.2.1 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	43
4.2.2 Analisi termogravimetrica (TGA).....	44
4.3 Caratterizzazione dielettrica.....	45
4.4 Caratterizzazione reologica.....	49
4.4.1 Dipendenza della viscosità dal peso molecolare.....	51
4.4.2 Dipendenza della viscosità dalla temperatura e dalla pressione	51
4.4.3 Melt Flow Index (MFI).....	52
4.5 Caratterizzazione morfologica	54
4.5.1 Microscopia elettronica a scansione (SEM).....	54
4.5.2 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM).....	56
Capitolo 5 - Tecniche di produzione.....	59
5.1 Melt blending: estrusore bivate corotante.....	59
5.2 Stampaggio a compressione.....	64
Capitolo 6 - Nanocompositi polimerici a matrice PP: stato dell'arte	65
Capitolo 7 - Produzione di nanocompositi polimerici a matrice PP.....	69
7.1 Materie prime	69
7.2 Parametri di produzione	71

Capitolo 8 - Parametri e risultati sperimentali	77
8.1 Proprietà meccaniche	77
8.1.1 Prova di flessione a tre punti.....	78
8.2 Proprietà termiche	85
8.2.1 Analisi termogravimetriche (TGA).....	85
8.2.2 Calorimetria a scansione differenziale (DSC).....	93
8.2.3 Analisi dinamico meccaniche (DMA).....	98
8.3 Proprietà elettriche	103
8.4 Proprietà dielettriche	110
8.5 Proprietà morfologiche	116
8.5.1 Micrografie SEM	116
8.5.2 TEM	119
Conclusioni	127
Bibliografia	131

Introduzione

Dal 1977 con la scoperta del poliacetilene, considerato il prototipo di polimero conduttivo, lo sviluppo dei polimeri conduttivi o “synthetic metals” ha continuato ad accelerare dopo l’anno 2000 quando Alan Heeger, Alan MacDiarmid, and Hideki Shirakawa vinsero il premio Nobel per la chimica per le loro ricerche in tale campo. La convinzione che un oggetto di plastica sia isolante o che comunque conduca poca corrente e calore viene sempre meno e si deve far riferimento a un nuovo concetto di “polimero” in parte simile a quello di “metallo”.

In questa ricerca si è studiato, formulato, prodotto e caratterizzato un materiale polimerico estrinsecamente conduttivo e quindi dotato di bassa resistività elettrica; si è voluto rendere conduttore un materiale pre-esistente con marcate caratteristiche isolanti e utilizzando una quantità minima di nanotubi in carbonio, composti di dimensioni nanometriche portati alla ribalta negli ultimi anni dallo sviluppo delle nanoscienze e con caratteristiche elettriche e meccaniche di assoluto pregio. Queste cariche conduttive, se presenti in quantità sufficiente e opportunamente disperse, formano un network tridimensionale responsabile del passaggio di corrente attraverso il materiale polimerico di per sé isolante.

In questo lavoro è stato utilizzato un polimero contenente la carica sopra citata, i nanotubi di carbonio (a parete multipla, MWCNTs). La matrice polimerica utilizzata consiste in diversi polipropileni, caratterizzati da Melt Flow Index (MFI) differenti, in modo da poter osservare il cambiamento di comportamento e proprietà dei composti secondo il peso molecolare.

Si desidera quindi osservare un incremento delle prestazioni, in particolare quelle meccaniche, tipico di un nanocomposito, unito a una notevole diminuzione della resistività elettrica dovuta alla percolazione; si desidera inoltre studiare come il contenuto della carica influenza le proprietà del materiale.

A questo scopo è stata eseguita una caratterizzazione incrociata di tipo meccanico, elettrico e dielettrico, termico e morfologico di campioni di PP contenenti diverse percentuali di MWCNTs (variabili dallo 0.5 al 6% in peso).

Al capitolo 1 si trova un accenno ai polimeri conduttori, in particolare la differenza tra intrinsecamente e estrinsecamente conduttori, e il fenomeno della percolazione.

Nel capitolo 2 si definiscono i materiali nano composti polimerici.

Il capitolo 3 è dedicato alla trattazione specifica dei nanotubi di carbonio (struttura, proprietà, metodi di sintesi e applicazioni).

I capitoli 4 e 5 contengono informazioni riguardo rispettivamente le tecniche di analisi e produzione dei materiali nano composti polimerici, utilizzate nel presente studio.

Al capitolo 6 viene dato un compendio dello stato dell'arte presente in letteratura riguardante nello specifico i composti polipropilene – nanotubi di carbonio, oggetto di studio.

Nel capitolo 7 sono riportate informazioni riguardo le materie prime utilizzate e i parametri necessari per la produzione.

Il capitolo 8 contiene tutti i risultati sperimentali ottenuti e la loro analisi.

Una possibile applicazione industriale riguarda il settore automotive e in particolare la verniciatura elettrostatica di polimeri elettricamente conduttori, che permetterebbe la colorazione selettiva di parti in plastica in funzione della conducibilità elettrica. Inoltre potrebbe essere possibile evitare e/o semplificare alcune fasi del tradizionale processo di metallizzazione della plastica, necessario per trattamenti superficiali galvanici (es. cromatura).

Capitolo 1

Polimeri conduttori

I polimeri conduttori di corrente elettrica si dividono in due grandi gruppi:

- i polimeri intrinsecamente conduttori: per la loro particolare configurazione atomica conducono di per sé corrente.
- i polimeri estrinsecamente conduttori: sono polimeri qualsiasi che tramite l'aggiunta di particelle conduttrici possono diventare conduttori di corrente

1.1 I polimeri intrinsecamente conduttori

Capire completamente la struttura dell'atomo di carbonio è un passo fondamentale per riuscire a sintetizzare nuovi polimeri elettricamente conduttori.

L'idea che le plastiche possano condurre corrente risale alla metà degli anni 70 quando Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa scoprirono e svilupparono i primi polimeri conduttivi. Per il loro lavoro vinsero il premio Nobel per la chimica nell'anno 2000.

Questi scienziati studiarono a fondo il poliacetilene (figura 1.1), che grazie alla sua semplicità strutturale ed elettronica ha giocato un ruolo fondamentale nello sviluppo degli aspetti teorici dei polimeri conduttori.

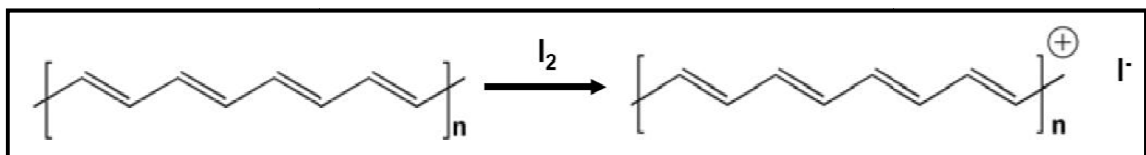


Figura 1.1 Struttura schematica del poliacetilene.

Il problema principale del poliacetilene è la facilità di ossidazione in aria e l'estrema sensibilità all'umidità. Altri polimeri studiati a fondo fin dagli anni ottanta sono: il polipirrolo, il politiofene (e derivati), il polifenilen-vinilene e le polianiline. Il giusto nome da dare a tale classe di polimeri è *synthetic metals* o *organic metals* oppure polimeri intrinsecamente conduttori o ancora polimeri coniugati. Tale famiglia di materiali deve le sue proprietà conduttrici all'estensione del legame π del carbonio che risulta però altamente suscettibile a ossido-riduzioni chimiche o elettrochimiche. Nella figura 1.2 si nota la differenza tra il polietilene e il poliacetilene: questi due materiali non differiscono nei componenti atomici, essendo entrambi costituiti da C e H solamente, però la mancanza di un legame π che percorre tutta la macromolecola in lunghezza rende il polietilene altamente isolante ($>10^{16}$ cm) e stabile alle ossido-riduzioni.

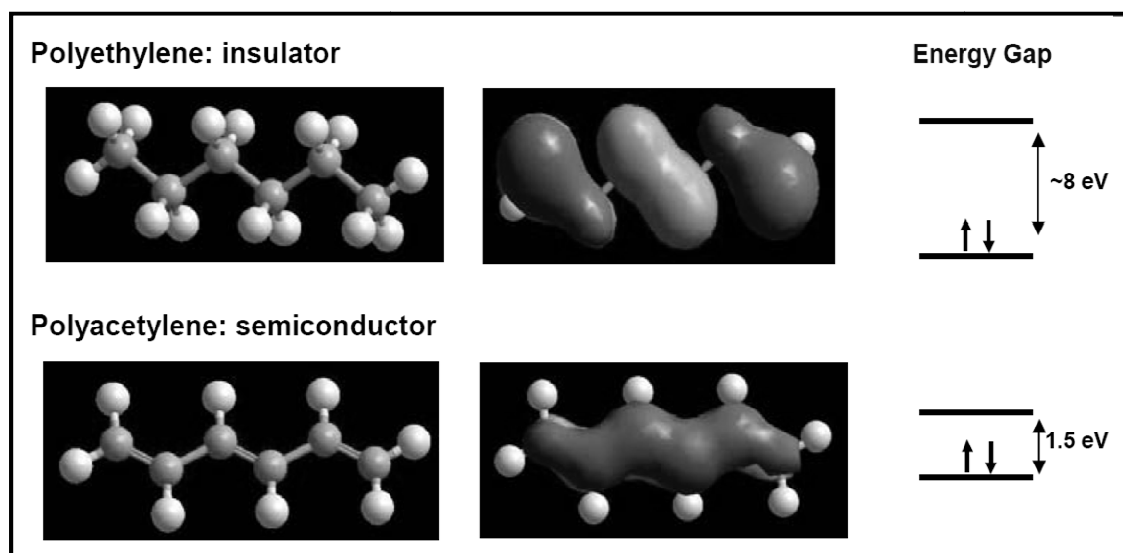


Figura 1.2 Differenza di legame atomico e corrispondente band gap di polietilene e poliacetilene.

Tutti i componenti della famiglia dei *synthetic metals* vengono normalmente drogati con altri elementi per migliorare le prestazioni elettriche. Rimangono però due problemi fondamentali:

1. secondo la teoria di Hückel più la catena del polimero è lunga più aumenta il band-gap tra gli atomi, è quindi possibile ottenere il poliacetilene e gli altri materiali della famiglia solo in forma di corte fibrille;

2. questi materiali non sono processabili con tecniche industriali e sono poco stabili (per la facile ossidazione degli elettroni del legame p) è quindi pressoché impossibile ottenere manufatti di dimensioni non microscopiche.

Ci sono comunque due principali applicazioni per tale famiglia di materie plastiche: se la prima utilizza la loro conducibilità come caratteristica principale, il secondo tipo di applicazioni utilizza la loro elettroattività, ovvero controllando la capacità di ossidarsi delle molecole si possono controllare le caratteristiche ottiche o elettriche del materiale.

1.2 I polimeri estrinsecamente conduttori

Un approccio totalmente diverso per rendere elettricamente conduttore un polimero è quello di effettuare una miscela tra la matrice polimerica e una carica di per sé conduttrice in modo che le proprietà elettriche del composto ne risultino alterate. Ovviamente con questa tecnica pressoché qualsiasi polimero può essere reso conduttore visto che tale proprietà non risiede nella struttura molecolare come per i *synthetic metals*.

Normalmente le cariche utilizzate a tale scopo sono:

- carbon black,
- polveri metalliche,
- fibre di grafite,
- polimeri intrinsecamente conduttori,
- nanotubi di carbonio.

Nella nostra ricerca verranno studiati ed approfonditi i compositi polimerici ottenibili per dispersione di nanotubi in carbonio.

1.3 La dispersione

Il problema principale è ottenere una buona dispersione della carica. I nanotubi a causa della loro elevata area superficiale e delle loro dimensioni nanometriche tendono a formare aggregati per le elevate forze di Van der Waals che si instaurano tra le superfici.

Chiaramente se non si riesce a “sbrogliare” tali aggregati di nanotubi, questi perdono in massima parte le loro proprietà che sono appunto legate alle dimensioni nanometriche e all’altissimo rapporto di forma (rapporto lunghezza/diametro), risultando più simili a particelle sferiche come quelle del carbon black: il problema fondamentale è quindi riuscire a disagrovigliare tali “gomitoli” di CNT e successivamente disperdere uniformemente i singoli nanotubi.

I metodi per districare e disperdere i nanotubi nella matrice polimerica sono quattro: direct mixing, polimerizzazione in situ, metodo in soluzione con solvente, dispersione nel fuso.

- Il direct mixing è utilizzato per materiali termoindurenti e consiste nel disperdere i nanotubi nella resina liquida tramite ultrasuoni o miscelazione meccanica, prima di aggiungere l’induritore, facendo così avvenire la reticolazione (irreversibile) in modo che i nanotubi ne rimangano imbrigliati.

Gli altri tre metodi sono tutti utilizzati per i polimeri termoplastici e quindi di più diretto interesse per le nostre ricerche.

- La polimerizzazione in situ consiste nell’aggiungere i nanotubi in una soluzione non polimerizzata del monomero, ove vengono dispersi meccanicamente o con ultrasuoni. Nel migliore dei casi i nanotubi possono legarsi chimicamente alle catene del polimero ma ciò avviene solamente se la superficie dei CNT è stata precedentemente funzionalizzata, per esempio con ammine. Questo sembra essere un metodo molto promettente per produrre compositi CNT/polimero, purtroppo rimane scarsamente industrializzabile poiché una uniforme dispersione di nanotubi in una grande quantità di monomero non è facile da ottenere. L’approccio della polimerizzazione in situ è simile a quello del direct mixing per i termoindurenti: in entrambi i metodi i nanotubi sono dispersi in un liquido a basso peso molecolare e bassa viscosità in cui si ottiene una buona dispersione tramite agitazione meccanica o ultrasuoni; alla fine i nanotubi si imbrigliano nella matrice polimerica in seguito a reticolazione o polimerizzazione.
- Nel metodo in soluzione si utilizza un solvente per sciogliere il polimero termoplastico e i nanotubi vengono aggiunti alla soluzione risultante e dispersi con le tecniche già viste. Si

evapora quindi il solvente e si risolidifica il composito polimero/CNT. L'evaporazione di una grande quantità di solvente rende tale metodo impraticabile per produzioni industriali. Va inoltre considerato che alcuni polimeri si sciolgono solo in solventi altamente tossici e ad alta temperatura (per esempio il polietilene si scioglie solo in toluene o xilene a 135°C).

- Nel processo denominato “melt processing” i nanotubi sono dispersi nel polimero fuso (cioè oltre la temperatura di fusione o rammollimento) usando un mixer o un compounder. L'idea centrale è di usare le forze di taglio (shear forces) del fluido per disagrovigliare e disperdere gli aggregati di nanotubi. Questo approccio è semplice e compatibile con tecniche industriali come l'estrusione o l'iniezione ed è quindi l'unico che si presterebbe ad un uso su larga scala.

1.4 La percolazione

Nella selezione di un additivo conduttore per i polimeri ci sono principalmente tre considerazioni da effettuare:

1. conducibilità intrinseca dell'additivo,
2. livello di carica,
3. geometria dell'additivo.

Per una fissata conducibilità intrinseca e una data geometria, la conducibilità (o inversamente la resistività) del compound segue un andamento tipico, funzione del livello di carica (figura 1.3).

Il brusco abbassamento di resistività in funzione della percentuale di carica è governato completamente dalla geometria dell'additivo (assumendo una completa dispersione nella matrice). Per una bassa resistività è richiesto un percorso continuo conduttivo, ottenibile solo quando c'è una densità sufficientemente alta di particelle che si toccano l'una con l'altra e che formano una lunga catena. Pertanto l'aspetto fondamentale della geometria dell'additivo è il rapporto di forma, ovvero il rapporto lunghezza su diametro.

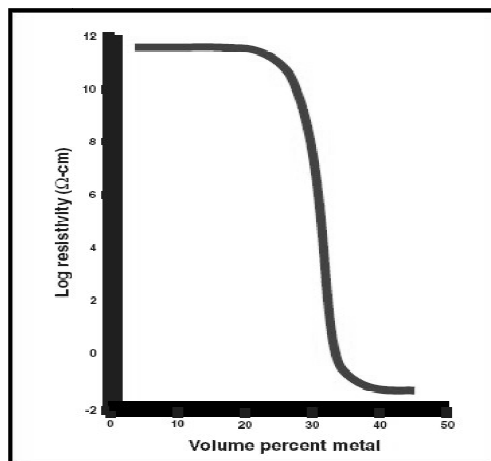


Figura 1.3 Resistività in funzione del livello di carica, per una carica qualsiasi.

Per raggiungere una certa conducibilità con un additivo come il carbon black (le cui particelle sono principalmente sferiche) è necessaria una grossa percentuale di carica rispetto ad una aggiunta, per esempio, di fibre di carbonio che hanno un rapporto di forma molto più alto (a parità di dispersione).

L'idea centrale della rete di percolazione è raffigurata nella figura 1.4 per un additivo come il carbon black (basso rapporto di forma). Sotto una certa soglia di carico la conducibilità è bassa, ma aumenta improvvisamente e in modo significativo sopra tale soglia quando le particelle formano lunghe catene che si toccano. Questa soglia di concentrazione è molte volte superiore a quella necessaria se le particelle non fossero distribuite casualmente bensì fossero collocate in una posizione "ottimale", ovvero formando catene e quindi percorsi altamente conduttivi. Una grossa quantità di carbon black è sprecata cercando di ottenere questi percorsi conduttivi con una dispersione casuale delle particelle, che è l'unica ottenibile con processi industriali.

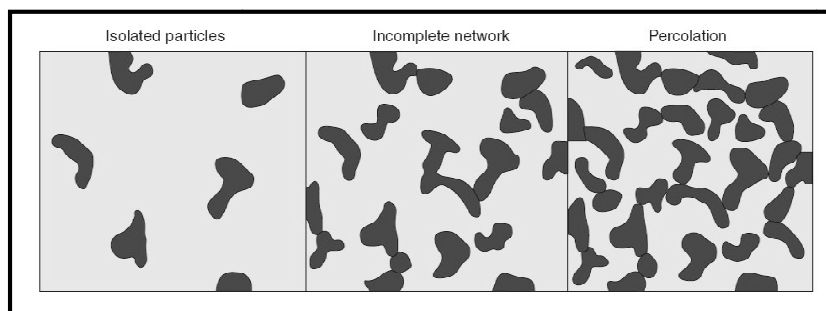


Figura 1.4 Concetto di percolazione per un carica a basso rapporto di forma.

1.5 Additivi conduttivi a diversa geometria

Si chiamano additivi *low-structure* quelli con un rapporto di forma basso, come il carbon black, ovvero con la forma delle particelle più o meno sferiche, da cui ne risulta un alto valore di soglia per ottenere la percolazione. Additivi *high-structure* sono quelli con un alto rapporto di forma e conseguentemente un inferiore valore di soglia per ottenere la percolazione (figura 1.5).

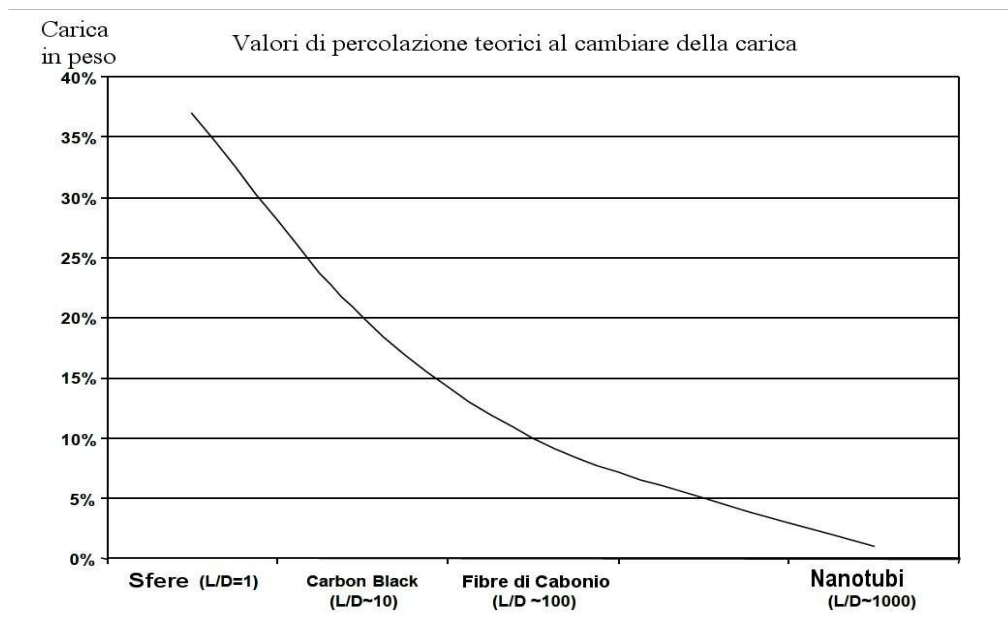


Figura 1.5 Differenza frai valori tipici di percolazione di cariche con differente rapporto di forma.

Comunque se si desidera abbassare la percentuale di carica utilizzata è necessario scegliere additivi con alti rapporti di forma come le fibre. La figura 1.6 illustra la differenza di dimensioni fra particelle di carbon black e nanotubi in un materiale che contiene entrambi: si osserva che un unico nanotubo entra nella parte bassa dell'immagine ed esce nella parte superiore.

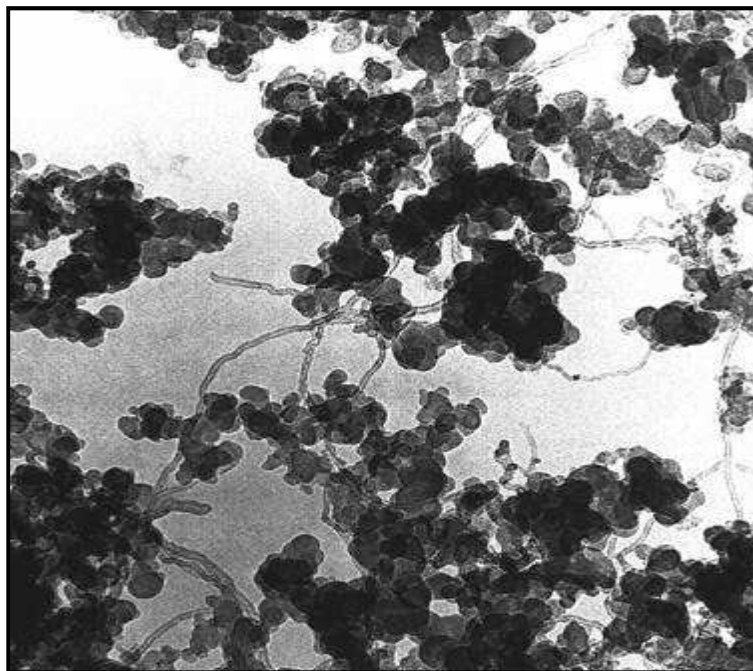


Figura 1.6 Confronto fra basso rapporto di forma del carbon black e alto rapporto di forma dei nanotubi.

I nanotubi si distinguono in due tipologie: i *single-wall* ed i *multi-wall*. I nanotubi *single-wall* hanno un rapporto di forma tra 1000 e 10.000 e una conducibilità intrinseca più alta di qualsiasi altro additivo carbonioso. Sono quindi sicuramente la scelta ideale per rendere elettricamente conduttivo un materiale, come i polimeri, altrimenti isolanti.

Il vantaggio dei nanotubi *single-wall* rispetto ai *multi-wall* risiede principalmente in due aspetti: il fattore di forma è maggiore per i *single-wall* in quanto essendo costituiti da una sola parete il diametro esterno è inferiore ai nanotubi a parete multipla; i *single-wall* sembra si auto-congiungano in “funi” di decine o centinaia di tubi allineati in modo da formare un percorso conduttivo. Esaminandoli al SEM non si riesce a distinguere l’inizio e la fine di tali “funi”, mentre questo comportamento è molto meno presente o quasi assente nei *multi-wall*. La figura 1.7 rappresenta un confronto approssimato fra *multi-wall* e *single-wall*. La conducibilità (Siemens/cm) risulta essere l’inverso della resistività (Ohm-cm) utilizzata nei grafici precedenti.

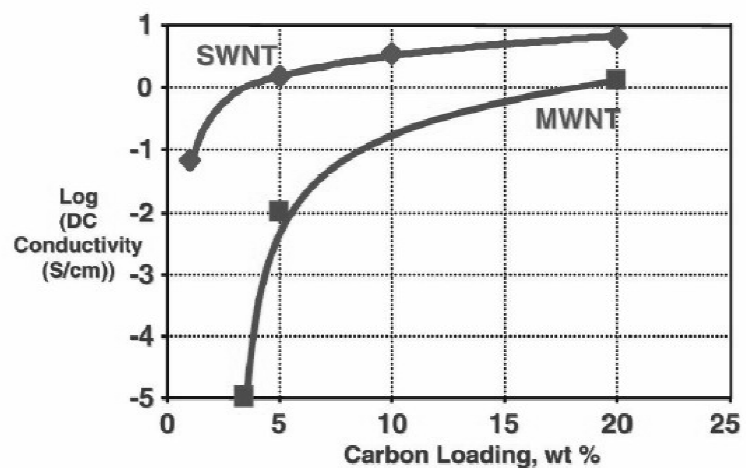


Figura 1.7 Maggiore efficienza nell'alzare la conducibilità dei single-wall rispetto ai multi-wall.

In questo paragrafo ci si è limitati ad un breve accenno riguardo i nanotubi di carbonio. La loro trattazione merita un capitolo a parte data la vastità dell'argomento (vedi capitolo 3).

Capitolo 2

Materiali nanocompositi polimerici

2.1 Caratteristiche dei materiali compositi

Per materiale composito si intende un materiale che presenta almeno due fasi distinte da un punto di vista fisico o chimico. Questa definizione è però molto ampia, potendo essa riferirsi alla grande maggioranza dei materiali esistenti: ad esempio, quasi tutti i materiali ottenuti mediante un processo di solidificazione presentano numerosi cristalli con diversa orientazione, che hanno diverse caratteristiche tra il bordo e il centro del grano. Sulla base di quanto appena detto non conviene dare una definizione di carattere chimico, ma funzionale:

Un materiale composito è il risultato dell'unione di più materiali, effettuata allo scopo di ottenere un prodotto con proprietà superiori a quelle dei singoli componenti utilizzati.

I materiali compositi a particelle sono composti solitamente da due fasi principali: una dispersione di particelle rinforzanti (carica) all'interno di una fase continua (matrice). Si deve inoltre considerare, nello studio di questi, la presenza dell'interfaccia carica-matrice e di eventuali porosità. Le caratteristiche fisiche e geometriche delle cariche disperse sono di fondamentale importanza e determinanti nel miglioramento delle caratteristiche meccaniche, termiche e reologiche del prodotto finale. Le dimensioni delle cariche fanno variare la nomenclatura che descrive il materiale:

- In un materiale composito classico le dimensioni e le forme delle cariche possono andare dai pochi millimetri, alle fibre lunghe, alle particelle, ai tessuti. La variabilità in questo settore è molto grande ed esiste una grande differenziabilità del prodotto ottenibile. Esistono anche in natura materiali di questo tipo: il legno, per esempio, può essere visto come un materiale in cui le fibre lunghe di cellulosa sono contenute in un matrice che le lega; il calcestruzzo è un altro esempio di materiale di questa categoria: su una base

cementizia vengono inserite e disperse le cariche rappresentate da sabbia e pietrisco o da lunghe barre di acciaio nel caso si tratti di cemento armato.

- Un materiale microcomposito è un materiale in cui vengono disperse il più uniformemente possibile particelle di dimensioni variabili fra il micron (10^{-6} metri) e le decine di micron; normalmente la lavorazione non modifica le dimensioni e le caratteristiche della carica, ma semplicemente distribuisce ed eventualmente orienta le particelle all'interno della matrice.
- Nei materiali nanocompositi le cariche nella loro configurazione finale sono rappresentate da particelle di dimensioni dell'ordine del miliardesimo di metro (10^{-9} metri). Normalmente esse non nascono già di queste dimensioni, ma si trasformano durante la lavorazione del materiale.

2.2 Nanocompositi polimerici

I materiali oggetto di questa trattazione rappresentano una classe di materiali compositi a matrice polimerica in cui almeno una delle dimensioni delle particelle inerti disperse (nanocariche) è dell'ordine di grandezza del nanometro (10^{-9} m). La ricerca e lo sviluppo in questo settore trova grande spinta dalla possibilità di un miglioramento delle caratteristiche meccaniche e termiche unito ad una possibile riduzione dei costi. Quest'ultimo aspetto è legato al raggiungimento delle proprietà meccaniche di un micro-rinforzato tradizionale al 20% con quantitativi di nanocariche compresi tra il 3-6%.

Si possono distinguere tre tipi di nanocompositi, a seconda di quante dimensioni delle particelle disperse sono dell'ordine del nanometro:

- *a nanoparticelle isodimensionali*, quando tutte le tre dimensioni sono dell'ordine del nanometro (esempio: nanoparticelle sferiche di silice o nanoinclusioni di semiconduttori).
- *a nanotubi o whiskers*, se solo due dimensioni sono in scala nanometrica (struttura elongata).
- *a nanoparticelle lamellari*, in cui solo una dimensione è dell'ordine del nanometro.

Capitolo 3

Nanotubi di carbonio

3.1 Struttura e proprietà

3.1.1 Struttura

I nanotubi di carbonio vennero scoperti nel 1991 da S.Iijima in Giappone. Per mezzo di un microscopio elettronico a trasmissione ad altissima risoluzione Iijima osservò strutture tubulari di tipo fullerenico nella fuliggine prodotta in una scarica ad arco tra due elettrodi di grafite.

Si tratta di strutture di carbonio a forma di ago e questi consistono in tubi coassiali di fogli grafite, o di grafene, con le estremità chiuse da cupole emisferiche di strutture simili al fullerene (figura 3.1).

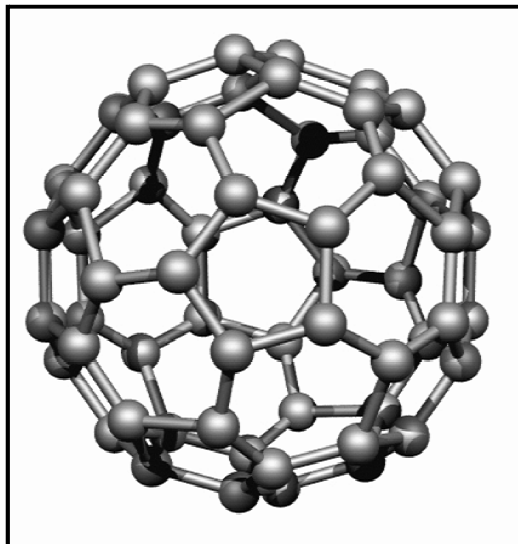


Figura 3.1 *Struttura del fullerene.*

Durante il suo lavoro Iijima trovò che l'ago più sottile consisteva di due tubi concentrici, costituiti da fogli di esagoni di carbonio, distanti tra di loro 0.34 nm. Tra i tubi sintetizzati quello più piccolo presentava un diametro di 2.2 nm, corrispondente ad un anello di trenta esagoni di atomi di carbonio [1].

Le unità di chiusura presentano pentagoni che favoriscono la curvatura. Studi successivi hanno dimostrato che è non necessario che le cupole siano coniche o emisferiche ma possono formare strutture oblique [2].

Come introdotto nel paragrafo 1.5, i nanotubi possono essere suddivisi in due categorie: nanotubi a parete singola, SWNT (single wall nanotube), se costituiti da un solo foglio e nanotubi a multi parete, MWNT (multi wall nanotube), se formati da fogli posizionati come cilindri concentrici inseriti uno dentro l'altro (figura 3.2). Nei MWNT ogni singolo nanotubo mantiene le sue proprietà per cui è molto difficile prevedere il comportamento risultante; inoltre questi nanotubi multiparete contengono di solito un maggior numero di difetti e questo limita le loro possibilità di impiego.

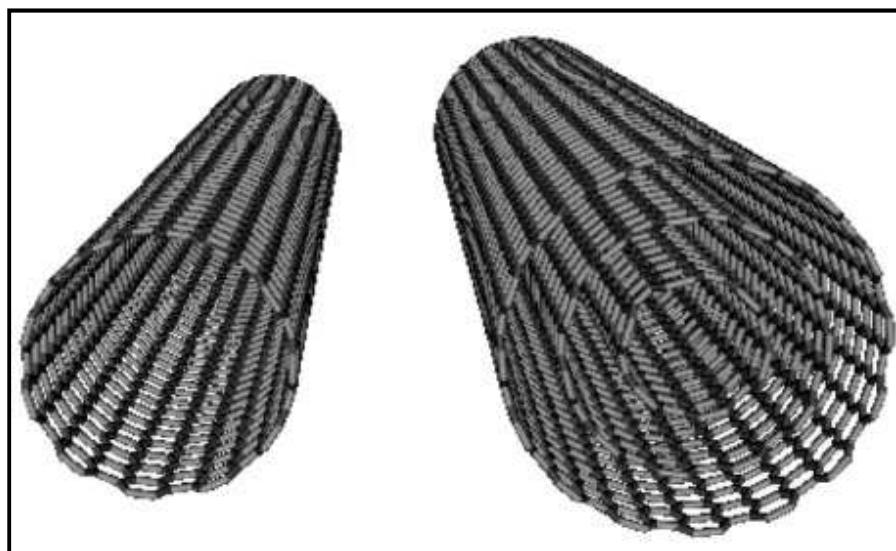


Figura 3.2 *Single e multi walled carbon nanotubes.*

3.1.2 Meccanismi di crescita

I meccanismi di crescita dei nanotubi non sono ancora del tutto chiari; l'unico dato che pare essere sicuro è che la formazione dei nanotubi sia strettamente legato alla presenza di particelle metalliche di taglia nanometrica, avente la funzione di promotori del processo di crescita.

Durante la crescita dei SWNT nei processi ad alta temperatura (laser o arco elettrico), l'estremità del tubo resta aperta, e la sua chiusura comporta la terminazione del processo di crescita.

Per i nanotubi prodotti mediante CVD la teoria più accreditata è quella secondo cui la prima tappa della crescita del tubo è la formazione di uno strato emisferico di carbonio sulla superficie del catalizzatore. Il carbonio adsorbito sulla superficie libera del catalizzatore diffonde nel volume della particella, la attraversa, e una volta arrivato dall'altro lato "spinge" la calotta ad allontanarsi dalla particella metallica, formando le pareti del nanotubo.

Se, al contrario, le condizioni operative sono sfavorevoli alla crescita del tubo, la particella viene coperta da una serie di strati concentrici di carbonio che danno luogo alla tipica struttura "a cipolla" che viene spesso ritrovata mescolata ai nanotubi.

Il dibattito sul meccanismo di crescita dei MWNT, come per i SWNT, è ancora aperto. Ad ogni modo tutte le teorie sono concordi sull'aspetto di base del meccanismo: il carbonio è adsorbito sulla superficie libera del catalizzatore e diffonde all'interno della particella per alimentare la crescita del tubo. A partire da questo schema vi sono innumerevoli possibili varianti: la particella può restare al suo posto ed avere la funzione di "base" per la crescita del tubo (meccanismo *base-growth*) oppure allontanarsi dal supporto, al quale resta collegata tramite il tubo (meccanismo *tip-growth*). Nel primo caso il risultato finale sarà un tubo chiuso da una calotta in carbonio, nel secondo caso sarà invece chiuso dalla particella di catalizzatore (lei stessa spesso ricoperta di carbonio).

La formazione di SWNT piuttosto che di MWNT dipende dalla tappa cinematicamente determinante nel processo di crescita: se la tappa determinante (cioè la più lenta) è quella della diffusione del carbonio all'interno della particella si avrà crescita preferenziale di

MWNT, mentre se la tappa più lenta è l'alimentazione di carbonio alla particella di catalizzatore, si ha formazione preferenziale di SWNT [3].

A seconda del senso di arrotolamento possono essere distinti tre tipi di nanotubi: se le maglie della rete sono disposte con due lati degli esagoni paralleli o perpendicolari all'asse del nanotubo, si hanno rispettivamente nanotubi a *zig-zag* o a *armchair*, a seconda del profilo che disegnano gli atomi in una sezione del nanotubo perpendicolare al suo asse; se i lati degli esagoni sono progressivamente sfalsati e determinano l'andamento a spirale, si hanno nanotubi *chirali*. La figura 3.3 mostra le tre tipologie.

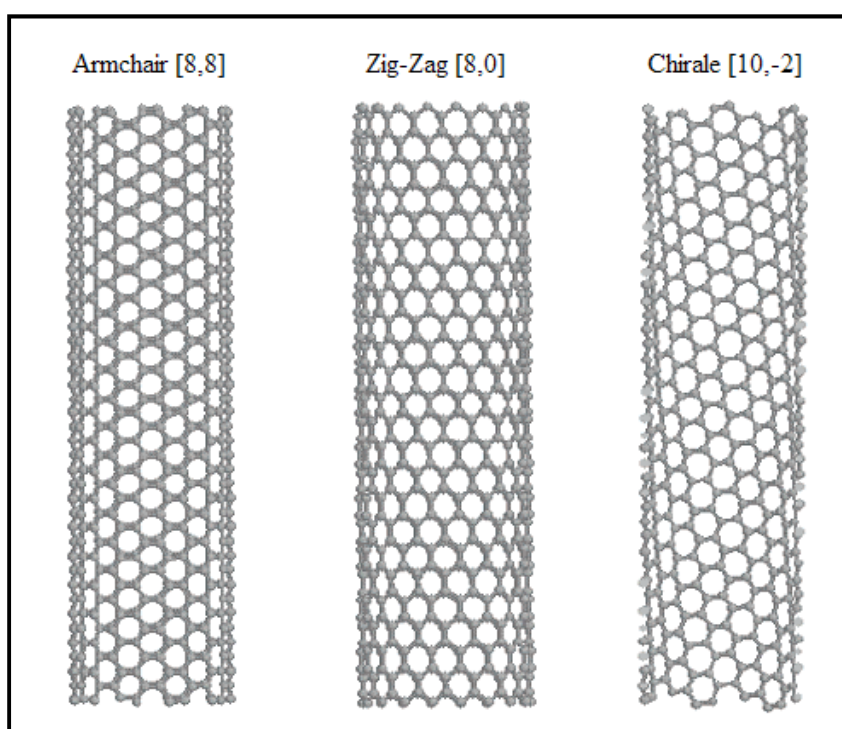


Figura 3.3 Tipologie di nanotubi a seconda del senso di arrotolamento.

3.1.3 Proprietà

3.1.3.1 Proprietà meccaniche

I nanotubi a base di carbonio sono alcuni fra i materiali più resistenti e duri: evidenze sperimentali dimostrano che possono dar luogo a rigide bacchette elastiche di densità molto bassa, con proprietà meccaniche, come resistenza a trazione e modulo di Young, uniche, per

cui i nanotubi sono i candidati ideali per materiali compositi ad elevata prestazione. La forza e la rigidità dei nanotubi a base di carbonio sono il risultato dell'ibridazione sp^2 del legame carbonio-carbonio.

I MWNT prodotti mediante il metodo della scarica ad arco, in grado di fornire strutture pressochè perfette costituite da cilindri di grafene, presentano migliori proprietà meccaniche rispetto ai SWNT. Sui fogli grafiteici possono essere presenti difetti puntuali, ma questi possono essere rimossi mediante trattamento ad elevata temperatura. Tuttavia i difetti possono ammassarsi e ciò può ridurre il modulo elastico e la resistenza a trazione anche di ordini di grandezza. A dimostrazione di questo, in vari esperimenti su nanotubi sintetizzati con metodi diversi dalla scarica ad arco, si sono ottenuti valori di conduttività elettrica di circa due ordini di grandezza inferiori a quelli della grafite cristallina a temperatura ambiente [4].

Per effettuare la caratterizzazione delle proprietà meccaniche generalmente è necessario controllare la crescita dei nanotubi, sia SWNT sia MWNT, in particolare la loro lunghezza, il diametro e l'allineamento. Il modulo di Young e la resistenza a trazione vengono misurati direttamente sottoponendo a uno stiramento di alcuni millimetri fasci contenenti migliaia di nanotubi: dopo aver fissato il fascio dalle estremità si misura la deformazione in funzione della forza assiale applicata. Questo generalmente viene eseguito depositando una goccia della sospensione contenente i nanotubi su una membrana: i nanotubi diffondono sui pori e l'interazione attrattiva che si stabilisce fissa i tubi al substrato. La curva sforzo-deformazione si ottiene tramite osservazioni TEM, SEM e AFM dei profili delle sezioni trasversali dei tubi, da cui poi si determinano il diametro, la lunghezza e la deformazione. Inoltre, al fine di verificare il numero di tubi rotti, contemporaneamente si ricorre alla misura della conduttività elettrica. La deformazione δ di un fascio è data dall'equazione

$$\delta = F \cdot L^3 / (\alpha \cdot E \cdot I) \quad (3.1)$$

dove F è la forza applicata, L la lunghezza, E il modulo elastico, I il momento di inerzia, α è un coefficiente; la pendenza della curva fornisce direttamente il modulo elastico dei MWNT, una volta noti lunghezza e raggio [5].

È bene mettere in evidenza il fatto che per un fascio il modulo di Young può essere calcolato come semplice media dei valori relativi ad ogni singolo tubo, mentre ciò non è possibile per la resistenza a trazione. Infatti, in seguito a una sollecitazione meccanica il tubo più debole del fascio si romperà per primo; di conseguenza la redistribuzione del carico aumenta la deformazione dei tubi rimanenti fino alla rottura del secondo tubo più debole, e così via. Ovviamente questo processo abbasserà il valore della resistenza a trazione del fascio e conseguentemente il valore che se ne deriva per i singoli tubi [4].

Vari esperimenti dimostrano che non vi è una correlazione significativa tra il modulo elastico e il diametro del tubo. Molti studi sul comportamento elastico di MWNT isolati sono stati effettuati da Treacy facendo ricorso alla microscopia a trasmissione elettronica. I valori ottenuti per il modulo di Young ricadono all'interno di intervallo piuttosto ampio a causa delle inevitabili incertezze sperimentali, quali ad esempio la stima della lunghezza e della sezione trasversale del nanotubo. Tuttavia i valori medi del modulo di Young per i MWNT si aggirano intorno a 1-2 TPa; se le strutture sono totalmente prive di difetti si raggiungono valori delle decine di TPa, in contrasto con i valori ottenuti per MWNT sintetizzati con metodi diversi dalla scarica ad arco (0.5 TPa). La diminuzione del modulo elastico per questo tipo di nanotubi sembra essere dovuto principalmente al non-allineamento dei piani grafiteici con l'asse del tubo [6].

Per quanto riguarda i SWNT vari studi hanno fornito come risultato valori del modulo di Young circa pari a 1 TPa, paragonabile a quello della grafite e del diamante. Diversi esperimenti hanno inoltre dimostrato che il modulo elastico è indipendente dalle dimensioni e dall'elicità del nanotubo [7].

3.1.3.2 Proprietà elettroniche

Nonostante l'affinità strutturale a un foglio di grafite, che è un semiconduttore, i SWNT possono assumere comportamento metallico o semiconduttore a seconda del modo in cui il foglio di grafite è arrotolato a formare il cilindro del nanotubo. Il senso di arrotolamento e il diametro del nanotubo possono essere ottenuti dalla coppia di interi $[n_1, n_2]$, che denotano il

tipo di tubo. Tutti i SWNT armchair hanno comportamento metallico; quelli con $n_1-n_2=3k$, dove $k \neq 0$, sono semiconduttori con un band gap piccolo; tutti gli altri sono semiconduttori con un band gap inversamente proporzionale al diametro del nanotubo. Le proprietà elettroniche dei MWNT perfetti sono simili a quelle dei SWNT perfetti, perchè l'accoppiamento fra i cilindri nei MWNT è debole.

Per la loro struttura elettronica, il trasporto elettronico nei SWNT e nei MWNT metallici ha luogo nel senso della lunghezza del tubo, per cui sono in grado di trasportare correnti elevate senza surriscaldarsi (fenomeno chiamato *conduzione balistica*).

3.1.3.3 Proprietà termiche

Le proprietà termiche sono rappresentate dal calore specifico e dalla conduttività termica, entrambe determinate attraverso fononi, che si propagano facilmente lungo il tubo; per questo i nanotubi sono dei buoni conduttori termici e dei buoni isolanti trasversalmente all'asse del tubo.

Le misure del calore specifico di MWNT, nell'intervallo di temperatura che va da 10 a 300 K, ne rivelano una dipendenza lineare dalla temperatura, così come avviene per la grafite; invece misure effettuate su fasci di SWNT mostrano che il calore specifico dipende in modo lineare dalla temperatura, ma questa dipendenza aumenta a temperatura basse.

La conduttività termica misurata per MWNT e per fasci di SWNT, tra 10 e 300 K, è proporzionale a T^2 , comportamento simile a quello della grafite: diminuisce al diminuire della temperatura e mostra una dipendenza lineare sotto i 30 K [6]. Generalmente a temperatura ambiente per un MWNT isolato la conduttività termica (>3000 W/m·K) è più grande di quella del diamante naturale e della grafite (2000 W/m·K) [8].

3.2 Principali metodi di sintesi

3.2.1 Chemical vapor deposition

Il processo di sintesi denominato *chemical vapor deposition* (CVD) è il più promettente per quanto riguarda la produzione su larga scala di nanotubi a base di carbonio di elevata purezza. Esso consiste nell'espore ad alte temperature una gocciolina di metallo liquido ad una fonte di carbonio. Il carbonio si discioglie su una faccia della gocciolina e precipita sull'altra faccia, dando luogo a un tubo circolare di grafite il cui diametro è determinato dalla dimensione della goccia di metallo [9].

Un sistema relativamente semplice, basato sul processo descritto e rappresentato in figura 3.6, consiste di un tubo di quarzo contenente un fornello all'interno del quale viene fatta passare una miscela di xilene e ferrocene mediante un flusso di gas inerte. Durante la decomposizione della miscela, che avviene a pressione atmosferica e in un intervallo di temperatura che va dai 625°C ai 775°C, sulle nanoparticelle di un metallo allo stato liquido, in genere ferro, si deposita il carbonio proveniente dallo xilene e dal ferrocene, dando luogo ad allineamenti di MWNT puri sulle pareti del reattore in quarzo.

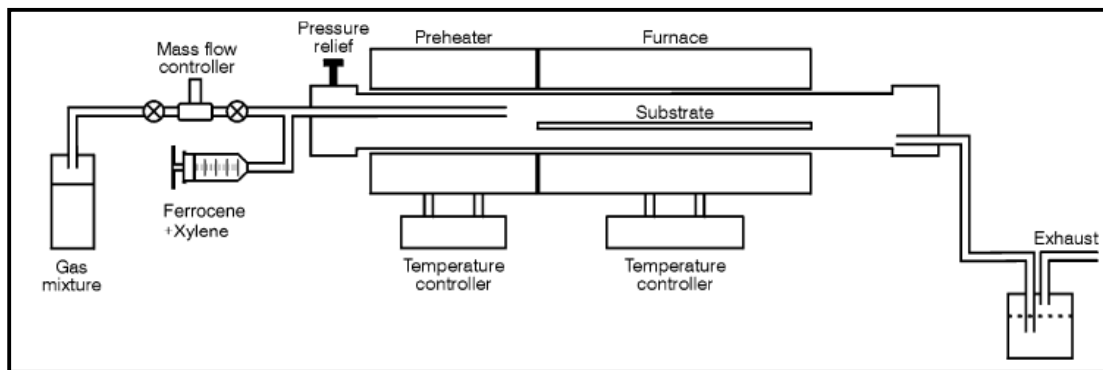


Figura 3.6 Schema dell'impianto per la sintesi di nanotubi tramite CVD.

Una volta iniziata la crescita dei MWNT, in seguito alla deposizione di ferro sulla superficie in quarzo, la velocità di produzione è direttamente proporzionale all'area superficiale disponibile per gli idrocarburi che vengono decomposti. In ogni caso la crescita dei MWNT è

istantanea e questi crescono rapidamente fino a raggiungere la massima lunghezza (tipicamente 50 μm).

Oltre al ferro come catalizzatori vengono utilizzati altri metalli quali il nichel e il cobalto. La capacità di questi metalli di dar luogo a nanotubi di carbonio ordinati è dovuto a diversi fattori:

1. attività catalitica nella decomposizione di composti volatili di carbonio;
2. capacità di formare carburi metastabili;
3. capacità del carbonio di diffondere attraverso e sopra i metalli molto rapidamente.

L'ultima proprietà permette di produrre nanotubi ordinati attraverso un meccanismo di diffusione e precipitazione. Questo significa anche che le strutture grafite si formano soltanto in prossimità della superficie metallica. Se si conducono reazioni lontano dal metallo vengono coprodotte altre forme indesiderate di carbonio, come ad esempio nanoparticelle di carbonio amorfo.

La sintesi attraverso CVD presenta molti vantaggi, primo fra tutti l'elevata purezza dei prodotti che si ottengono. Tuttavia le temperature utilizzate, significativamente più basse se paragonate a quelle dei metodi basati su laser e scarica ad arco, tendono a produrre nanotubi con strutture di grafene meno ben definite. Ciò può essere evitato sottoponendo i nanotubi a un trattamento termico in atmosfera inerte e a temperature comprese tra i 1800°C e i 2600°C. Questo processo di grafitizzazione non soltanto rimuove molti difetti strutturali ma è anche utile per eliminare ogni residuo del catalizzatore [10] .

3.2.2 Scarica ad arco

I primi nanotubi a base di carbonio furono generati utilizzando una scarica elettrica ad arco tra due elettrodi di grafite: fu infatti durante lo studio del fullerene che, nel 1991, Iijima osservò i MWNT. Successivamente, nel 1993 Iijima riportò la produzione di SWNT, con la tecnica della scarica ad arco, mediante l'utilizzo di metalli come catalizzatori: egli fece ricorso ad un alloggiamento con al centro due elettrodi e riempito con una miscela di metano a 10 Torr e argon a 40 Torr. Inoltre il catodo possedeva un foro per poter contenere un piccolo pezzo di

ferro. La scarica ad arco venne generata applicando tra gli elettrodi un potenziale di 20 V, che produsse una corrente continua di 200 A.

Bethune, quasi contemporaneamente a Iijima, riportò la sintesi di SWNT usando un anodo con dei buchi contenenti una miscela di metalli puri (Fe, Ni, Co) e grafite. Gli elettrodi vennero vaporizzati con una corrente di 95-105 A in atmosfera di elio tra 100 e 500 torr.

Grandi quantità di SWNT sono stati generati con questa tecnica anche da Journet. La scintilla venne generata tra due elettrodi di grafite in un reattore sotto atmosfera di elio (600 mbar). L'anodo presentava buchi riempiti con miscele di metalli catalizzatori (Ni-Co, Co-Y o Ni-Y) e grafite: l'applicazione di un potenziale di 30 V generò una corrente di 100 A [6].

Il metodo della scarica ad arco è senza dubbio quello più comune per produrre nanotubi al carbonio ed è basato sulla generazione di una scarica elettrica tra due elettrodi di grafite in atmosfera inerte di elio o argon (circa 500 torr), anche se recenti ricerche hanno mostrato che è possibile creare nanotubi con questa tecnica anche in azoto liquido. L'elevata temperatura che si raggiunge tra anodo e catodo durante il processo causa la sublimazione del carbonio.

Generalmente la reazione viene condotta in una camera di reazione raffreddata ad acqua; solitamente il diametro del catodo è più grande di quello dell'anodo (rispettivamente 8-12 mm e 6-8 mm); inoltre il catodo è fisso mentre l'anodo può essere traslato grazie ad un opportuno meccanismo, mostrato nella figura 3.7.

L'anodo viene avvicinato al catodo finché la distanza tra i due sia tale (< 1 mm) che una corrente di almeno 100 A passi attraverso gli elettrodi, generando un plasma. La temperatura media nella regione compresa tra anodo e catodo è estremamente elevata, dell'ordine dei 4000 K, perciò il carbonio sublima e l'elettrodo positivo si consuma.

Per mantenere l'arco l'anodo viene traslato continuamente, in modo tale che la distanza tra gli elettrodi sia costante. Infatti, controllando la separazione tra gli elettrodi nonché il voltaggio, è possibile minimizzare le fluttuazioni del plasma.

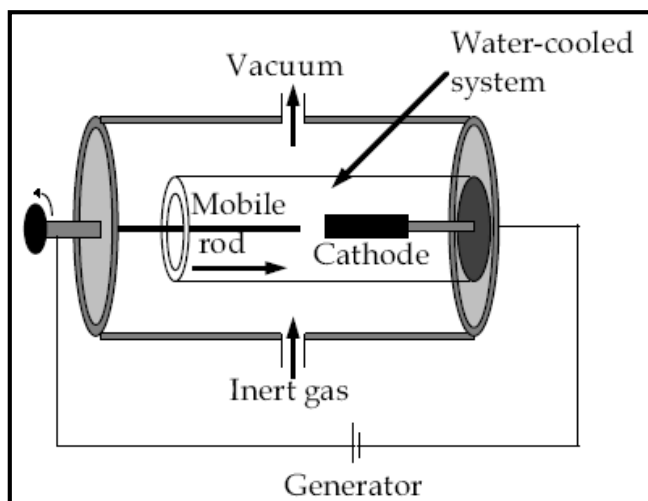


Figura 3.7 Schema dell'impianto per la sintesi di nanotubi tramite scarica ad arco.

Variando il metodo è possibile ottenere in modo selettivo SWNT o MWNT. Esistono infatti due tipi di sintesi basati sulla tecnica della scarica ad arco:

- a. l'evaporazione di grafite pura;
- b. la co-evaporazione di grafite e di un metallo.

Durante il processo di tipo a) nel reattore si vengono a formare due prodotti: un deposito che cresce sulla superficie del catodo e della fuliggine sulle pareti del reattore. Il deposito è caratterizzato da un guscio esterno grigio e duro e da un cuore nero e fibroso più soffice. Varie osservazioni hanno mostrato che il guscio esterno è formato da nanoparticelle di MWNT mentre il cuore è costituito per un terzo da nanoparticelle poliedriche di grafite e per due terzi da MWNT. Questi ultimi sono formati da una decina di fogli grafatici avvolti concentricamente l'uno dentro l'altro, con una separazione costante circa uguale a quella che si riscontra tra i piani della grafite (0.34 nm).

Il diametro interno varia da 1 nm a 3 nm, mentre quello esterno da 2 nm a 25 nm, a seconda del numero di strati concentrici; generalmente la loro lunghezza non supera 1 μm . La maggior parte dei nanotubi presenta alle estremità cupole di tipo fullerenico.

Per quanto riguarda la fuliggine, essa contiene fullereni, carbonio amorfo e fogli grafatici, ma non presenta MWNT.

Il processo di tipo b) consiste nel perforare la parte centrale dell'anodo per riempirla con una miscela costituita da un catalizzatore metallico e polveri grafite, in modo tale che, durante il processo di scarica ad arco, insieme al carbonio co-evapori anche un altro elemento. Per questa ragione, la struttura macroscopica e microscopica dei prodotti che si ottengono varia.

Con la maggior parte degli elementi utilizzati, ovvero Co, Co/Ni, Co/Fe, Ni, Ni/Y, Ni/Lu, Ni/B, Fe, Cu, Mn, Li, B, Si, Cr, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Y e Lu, sulla superficie del catodo si forma un deposito contenente MWNT, nanoparticelle di grafite, particelle metalliche sferiche e, in alcuni casi, i MWNT osservati sono riempiti con Sn, Te, Bi, Ge, Sb, Pb, Al, In, S, Se, Cd, Gd o Hf.

In determinate condizioni, quando si utilizzano Co, Co/Ni, Co/Y, Co/Fe, Ni/Y, Ni/Lu, intorno al guscio del deposito si forma una "cintura" soffice contenente carbonio amorfo, nanoparticelle sferiche metalliche, pochi fogli grafite e un'alta densità di SWNT. Questi possono essere isolati oppure organizzati in fasci di una decina di tubi singoli, legati insieme in un reticolo triangolare e ricoperti di fuliggine e fullereni. La maggioranza dei tubi ha un diametro compreso tra 1.2 e 1.4 nm e una lunghezza che raggiunge alcuni μm . I tubi sono in genere chiusi e non presentano alcuna traccia dei catalizzatori.

La fuliggine contiene, a seconda dell'elemento che co-evapora, SWNT o MWNT corti che crescono radialmente dalle particelle del catalizzatore sviluppandosi a "riccio di mare", oppure MWNT con buona parte della loro lunghezza riempita con un metallo (in genere Mn) [5].

Nel processo di scarica ad arco la velocità di sintesi è abbastanza elevata: tipicamente i depositi vengono generati ad una velocità di 20-100 mg/min, sebbene siano state riportate velocità di 1.2 g/min. Sfortunatamente, dopo periodi di pochi minuti (10-20) il consumo dell'anodo e la crescita di materiale sul catodo (fenomeni che non vanno di pari passo) causano instabilità dell'arco e costringono a terminare l'esperimento. Comunque la porzione dei depositi ricca di nanotubi rappresenta il 30-50 % del prodotto totale [11].

3.2.3 Vaporizzazione Laser

Come il metodo della scarica ad arco, la vaporizzazione laser è un tipo di sintesi che nasce come estensione di un processo utilizzato per la produzione di fullerene. I primi esperimenti infatti erano volti allo studio di un metodo di sintesi di metallo-fullerene [11].

La vaporizzazione laser è un' utile e potente tecnica per produrre nanotubi a base di carbonio, tecnica in cui un pezzo di grafite viene vaporizzato in seguito a irraggiamento laser in atmosfera inerte.

Più precisamente il carbonio viene vaporizzato dalla superficie di un disco solido di grafite in un flusso ad alta densità di He (o Ar), utilizzando un laser pulsato. Il target di grafite è posizionato al centro di un lungo tubo di quarzo, montato in un fornetto a temperatura controllata, come mostrato in figura 3.8.

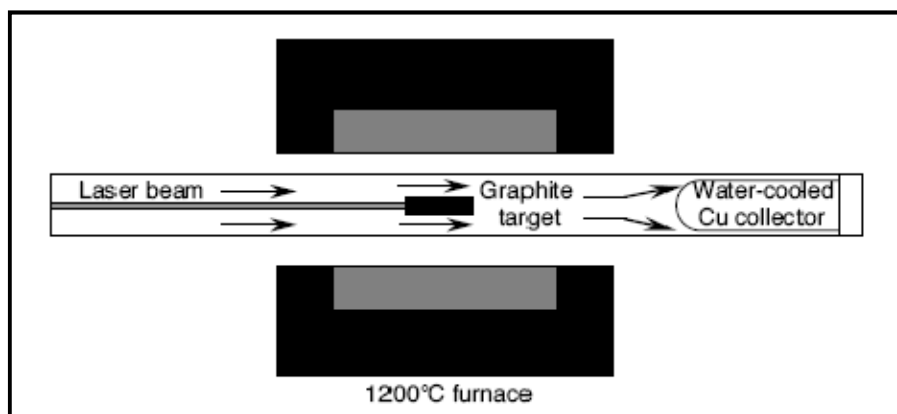


Figura 3.8 Schema dell'impianto per la sintesi di nanotubi tramite vaporizzazione laser.

Una volta evacuato il tubo, la temperatura del fornetto viene portata a 1200°C; successivamente all'interno del tubo viene fatto passare un flusso di gas inerte, mentre un raggio laser viene focalizzato sul target di grafite grazie ad una lente circolare. Il raggio laser scorre sul target al fine di garantire una vaporizzazione omogenea ed uniforme.

La vaporizzazione laser produce specie al carbonio che vengono poi trasportate, dal flusso di gas inerte, dalla zona ad elevata temperatura ad un collettore conico in rame raffreddato ad acqua [12].

Così come nel metodo della scarica ad arco, con la tecnica della vaporizzazione laser è possibile ottenere due tipi di prodotto:

1) Durante i primi esperimenti, in cui venivano utilizzati dischi di grafite pura, furono prodotti soltanto MWNT. Questi nanotubi sono formati da un numero di strati grafiteici che va da 2 a 4 e le loro lunghezze raggiungono i 300 nm. La loro quantità e qualità dipendono dalla temperatura del fornello: a 1200°C tutti i nanotubi osservati non presentano difetti e sono chiusi alle estremità; se la temperatura del fornello viene abbassata a 900°C il numero di difetti aumenta e sotto i 200°C non sono stati rinvenuti nanotubi.

2) Quando una piccola quantità di metalli di transizione viene aggiunta al disco di carbonio vengono prodotti SWNT. Tuttavia durante questo processo la superficie del target diviene ricca di metallo e la quantità di nanotubi diminuisce. Per ovviare al problema Yudasaka et al. iniziarono ad utilizzare due target, uno costituito solo da polvere di grafite e l'altro da una lega di metalli di transizione. Questi due target vengono posizionati l'uno di fronte all'altro e irradiati simultaneamente. I recuperi di SWNT aumentano con la temperatura: questi SWNT presentano diametri uniformi e si auto-organizzano in cristalliti a filamento con un diametro di 5-20 nm, una lunghezza che va dalle decina alle centinaia di nm e contenenti dai 100 ai 500 nanotubi a parete singola.

A seconda del metallo catalizzatore utilizzato, la quantità di nanotubi può variare drasticamente: un elevato rendimento di SWNT viene ottenuto con Ni e Co e con una miscela basata su questi; infatti la miscela Ni/Co fornisce quantità 10-100 volte superiori a quelle ottenute con metalli singoli. Anche le leghe Co/Pt e Ni/Pt danno rese elevate di SWNT, mentre il Pt da solo ne fornisce un numero molto basso, così come una miscela di Co e Cu (utilizzando soltanto il rame non si osservano affatto nanotubi).

I catalizzatori che producono le quantità minori favoriscono la formazione di tubi singoli piuttosto che di fasci. Inoltre le estremità dei SWNT sembrano essere perfettamente chiuse con cupole emisferiche e non presentano particelle di catalizzatore. Un'altra caratteristica dei nanotubi a parete singola ottenuti con questa tecnica è che essi sono "puliti", ovvero non ricoperti da alcuno strato di carbonio amorfo.

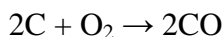
3.3 Tecniche di purificazione

I nanotubi prodotti sono sempre contaminati da numerosi elementi indesiderati, tra i quali altre forme di carbonio (filamenti, fullereni, carbonio amorfo), particelle metalliche provenienti dal catalizzatore o, nel caso dei nanotubi prodotti col metodo CVD supportato, granuli di supporto. I sistemi di purificazione dei nanotubi sono numerosi, ma presentano tutti il problema di non essere in grado di purificare i tubi senza danneggiarli. Purificazioni molto spinte possono portare ad una perdita di più del 90% dei nanotubi prodotti e possono danneggiare seriamente la loro morfologia iniziale. I risultati ottenuti sono comunque differenti a seconda della tipologia di deposito da purificare.

3.3.1 Eliminazione di forme di carbonio indesiderate

Per separare i nanotubi dalle altre forme di carbone presenti nel deposito è possibile utilizzare differenti metodi fisici o chimici: filtrazione [13], centrifugazione o microfiltrazione di soluzioni trattate agli ultrasuoni [14], cromatografia, ossidazione o riduzione selettiva.

L'ossidazione può essere effettuata con soluzioni ossidanti (ad esempio una miscela acido solforico-permanganato di potassio) o per ossidazione in presenza di ossigeno ad alta temperatura [15, 16], secondo le reazioni seguenti:



La riduzione è effettuata con idrogeno ad alta temperatura (900°C per 4.5 ore [17]). Sia l'ossidazione che la riduzione sfruttano la maggiore reattività chimica del carbone amorfo e dei fullereni rispetto a quella dei nanotubi.

A causa della presenza di strutture pentagonali (meno stabili di quelle esagonali) le parti terminali dei tubi sono più reattive di quelle centrali e sono spesso distrutte dai trattamenti di purificazione per ossidazione e riduzione, dando così origine a dei nanotubi aperti.

Essendo molto difficile ossidare (o ridurre) le forme di carbonio indesiderate senza distruggere allo stesso tempo una gran parte dei tubi, occorre trovare un compromesso tra quantità e purezza dei nanotubi prodotti.

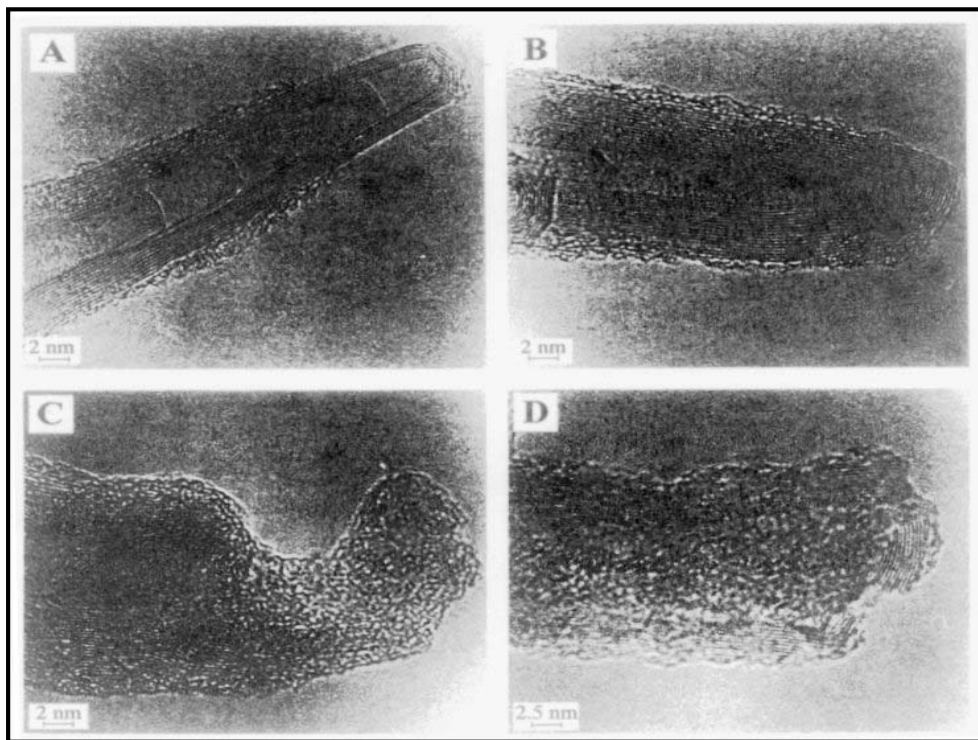


Figura 3.9 Nanotubi prodotti mediante arco elettrico (A, B) o mediante CVD (C, D) dopo i trattamenti di purificazione. I nanotubi prodotti mediante CVD sono visibilmente più danneggiati [17].

I nanotubi prodotti mediante arco elettrico sembrano essere più resistenti ai trattamenti di purificazione chimica rispetto a quelli prodotti mediante CVD (figura 3.9), probabilmente perché l'alta temperatura alla quale sono sottoposti provoca una migliore grafittizzazione delle pareti.

I trattamenti fisici sono meno distruttivi, ma sono molto complessi e danno risultati meno soddisfacenti.

3.3.2 *Eliminazione delle particelle di catalizzatore*

A causa del loro stesso meccanismo di formazione, i nanotubi hanno molto spesso una particella di catalizzatore metallico ad una delle estremità. Tale particella deve essere necessariamente eliminata per ottenere un prodotto finale puro. Per ottenere questo risultato si possono utilizzare metodi chimici come l'ossidazione e il trattamento con acidi, oppure fisici come la sublimazione sotto vuoto a alta temperatura [18].

Tutte le tecniche utilizzate in letteratura presentano il grave difetto di non essere sufficientemente selettive nella loro azione: i procedimenti di ossidazione e di riduzione distruggono anche i nanotubi ed occorre distruggere fino al 99% del materiale presente all'inizio del procedimento per avere dei campioni finali sufficientemente puri [16,19].

3.3.3 *Eliminazione delle particelle del supporto*

Nel caso in cui i nanotubi siano stati preparati mediante CVD su catalizzatore supportato, occorre separare il supporto inerte dai nanotubi prodotti. La separazione può essere effettuata per via chimica, mediante un trattamento con soluzioni acide (HNO_3 , HF) che dissolvono il supporto, seguito da filtrazione e essiccazione [17].

L'attacco del deposito con soluzioni acide può contribuire positivamente all'eliminazione di una parte delle particelle metalliche attaccate alle estremità dei tubi.

3.4 Applicazioni

A partire dalla scoperta dei nanotubi da parte di Iijima [1], numerosi studi sono stati effettuati per determinare le loro proprietà fisiche e chimiche, sia per sperimentazione diretta sui campioni, sia utilizzando delle simulazioni al computer. Allo stesso tempo i ricercatori stanno sviluppando dei sistemi efficaci per poter sfruttare queste proprietà in vista di un'applicazione pratica.

3.4.1 Sfruttando le proprietà meccaniche

La resistenza meccanica di un manufatto dipende da numerosi fattori, tra i quali i più importanti sono la forza dei legami atomo-atomo del materiale costruttivo e l'assenza di difetti strutturali nel reticolo cristallino. Per portare a rottura un nanotubo privo di difetti occorre quindi spezzare tutti i legami covalenti carbonio-carbonio che lo compongono. Essendo questi i legami più forti conosciuti in natura ne consegue che i nanotubi dovrebbero avere una resistenza meccanica elevatissima. Una fibra costituita da nanotubi di carbonio sarebbe quindi non solamente la più resistente mai fatta, ma addirittura la più resistente che sia possibile fare [21].

L'inserimento di nanotubi in un materiale, per esempio polimerico potrebbe potenzialmente esaltarne la sua resistenza. Il raggiungimento di tale risultato dipende dalla possibilità di disperdere uniformemente i nanotubi nella matrice, generare una buona adesione nanotubo-matrice in modo da trasmettere in maniera efficace lo sforzo, evitare lo scorrimento dei tubi concentrici negli MWNT e dei fasci di SWNT. A tale proposito sono stati riportati alcuni promettenti risultati; per esempio, Biercuk ed altri hanno osservato un aumento monotono di resistenza alla penetrazione (durezza di Vickers) fino a 3.5 volte per una carica al 2% di SWNT e un raddoppio della conducibilità termica con 1% di SWNT. Inoltre, 1% di MWNT nel polistirolo aumenta la sollecitazione di rottura del 25% [3].

Un'applicazione che per il momento potrebbe apparire fantascientifica è l'uso dei nanotubi per la costruzione di nanomacchine.

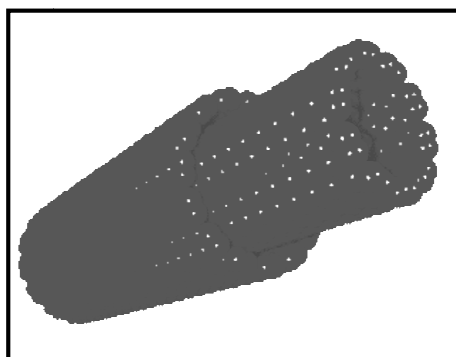


Figura 3.10 *Nanotubo telescopico dell'università di Berkeley.*

Un gruppo di fisici dell'università di Berkeley è riuscito ad utilizzare un MWNT come se fosse un tubo telescopico (figura 3.10), facendo uscire e rientrare più volte le pareti più interne in quelle esterne [22]. Un nanotubo di questo tipo potrebbe essere usato come “nanomolla” o “nanoammortizzatore” in una macchina di dimensioni nanometriche [23].

3.4.2 Sfruttando la sensibilità ai campi elettrici

I nanotubi possono essere trattati in maniera da diventare estremamente sensibili alla presenza di intensi campi elettrici. Essi reagiscono a tali campi piegandosi fino a 90° , per riprendere la forma originale non appena il campo elettrico viene interrotto, senza subire danneggiamenti. Applicando un campo elettrico oscillante, i nanotubi vibrano e, controllando attentamente la frequenza di oscillazione, è possibile portarli a risonanza come se fossero le corde di una “nanochitarra”. Le sperimentazioni in tal senso hanno dimostrato che ogni nanotubo ha una sua precisa frequenza di risonanza, dipendente dalla lunghezza, dal diametro e dalla morfologia. Tale interessante proprietà potrebbe essere sfruttata in numerose applicazioni di nanotecnologia, ad esempio per la creazione di nanobalance (nelle quali il nanotubo vibrante avrebbe la funzione di molla) che potrebbero misurare corpi aventi peso dell'ordine dei femtogrammi (figura 3.11) [8].

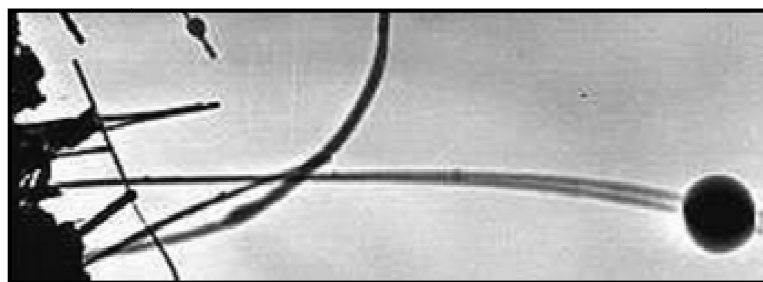


Figura 3.11 Foto di un nanotubo utilizzato come nanobilancia.

3.4.3 Sfruttando la conduttività

Le proprietà di conduzione dei nanotubi possono essere variate drogando gli stessi, ovvero inserendo nella loro struttura degli atomi di azoto e di boro (figura 3.12). Tra i risultati più

interessanti in questo campo vi è la realizzazione di nanodiodi, formati da due nanotubi (di cui un conduttore e un semiconduttore) fusi tra loro, che agisce come un normale diodo, facendo passare corrente in un senso e non nell'altro.

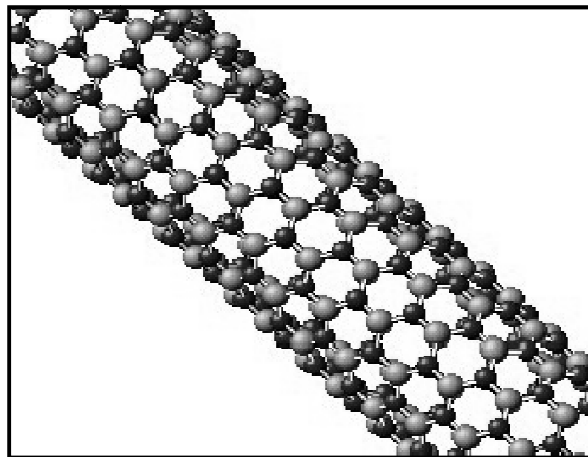


Figura 3.12 Immagine di un nanotubo formato da atomi di azoto e boro.

La dispersione di basse concentrazioni di MWNT in matrici polimeriche genera una sostanziale diminuzione della resistività elettrica superficiale e un aumento della conducibilità. Ciò è molto utile se si considera che i polimeri usati nella produzione di componenti elettronici sono isolanti e in essi la carica può accumularsi con possibili danni dovuti alla scarica elettrostatica [10]. L'aggiunta di nanotubi di carbonio permette di ottenere polimeri ad elevata conduttività senza modificare le altre proprietà, ma addirittura preserva dalla degradazione caratteristiche come le proprietà meccaniche e la bassa viscosità del polimero allo stato fuso. In base alla matrice polimerica, si può ottenere una conducibilità compresa tra 0.01 e 0.1 S/cm con una carica del 5% di nanotubi, valore superiore al minimo necessario per dissipare la carica elettrostatica [8].

Le buone proprietà elettriche e la forma allungata fanno dei nanotubi degli emettitori di elettroni quasi ideali. È noto che è possibile estrarre elettroni da un conduttore sottoponendolo ad una differenza di potenziale sufficientemente elevata: questo fenomeno è detto *emissione per effetto di campo*. Il processo di emissione viene favorito anche dalla forma del materiale: in particolare oggetti appuntiti o rugosi emettono più facilmente a causa dell'intensificazione

locale del campo elettrico di estrazione nelle vicinanze di una punta. Le applicazioni di materiali emettitori per effetto di campo sono vastissime e spaziano dalla realizzazione di schermi piatti (soppiantando i tubi catodici) a quella di componenti elettronici, interruttori, lampade a fluorescenza, microscopi elettronici [7].

3.4.4 Sfruttando la capacità di adsorbimento e la capillarità

A causa della loro forma tubolare, i nanotubi mostrano delle forti proprietà di capillarità [23], e il loro grande rapporto superficie/peso li rende teoricamente ideali per l'adsorbimento dei liquidi e dei gas. In entrambi i casi è necessario aprire le estremità dei tubi per permettere al liquido o al gas di entrare. Questa apertura può essere effettuata mediante ossidazione con ossigeno, CO oppure acidi ossidanti come HNO_3 o H_2SO_4 [24].

Le proprietà di adsorbimento dei nanotubi di carbonio sono state studiate soprattutto nel caso dell'adsorbimento dell'idrogeno, in particolare in vista di un suo possibile uso nelle celle a combustibile, dato che tutti i sistemi fino ad oggi utilizzati per lo stoccaggio dell'idrogeno (bombole, idruri, carboni attivi) richiedono di lavorare ad alta pressione e bassa temperatura per poter immagazzinare una sufficiente quantità di idrogeno.

Gli studi sulla capacità di adsorbimento di idrogeno da parte di nanotubi e nanofibre hanno dato risultati diversi e talvolta addirittura contraddittori: infatti numerose dichiarazioni riguardo gli elevati livelli di stoccaggio dell'idrogeno si sono rivelate scorrette; altri studi circa la capacità di stoccaggio superiore al 20-30% del peso del carbonio adsorbente, a temperatura ambiente, non hanno trovato conferma [8].

I nanotubi trovano anche applicazioni all'interno dei supercondensatori, accumulatori in grado di immagazzinare grandi quantità di energia, fornirla e ricaricarsi molto velocemente. Queste caratteristiche sono dovute ai loro elettrodi composti di materiali di carbonio nanostrutturato ad alta porosità e quindi alta superficie efficace. Essi sono quindi in grado di fornire capacità elevatissime mediante dispositivi di ridotte dimensioni e peso [9].

3.4.5 Sensori chimici

Dato che la conducibilità dei nanotubi dipende fortemente dalla struttura atomica, drogaggio chimico e condizioni ambientali, è possibile utilizzare i nanotubi come sensori chimici. Infatti essi sono in grado di rilevare piccole concentrazioni di molecole di gas come diossido di azoto (NO_2) e ammoniaca (NH_3) a temperatura ambiente. Si è rilevato che per un SWNT semiconduttore esposto a 200 ppm di NO_2 la conducibilità elettrica può aumentare di tre ordini di grandezza in pochi secondi. Al contrario l'esposizione a concentrazioni di NH_3 dell'ordine del 2% provoca una diminuzione della conducibilità di circa due ordini di grandezza. Il meccanismo di funzionamento si basa sul fatto che le molecole di NO_2 si legano al nanotubo con trasferimento di carica dall'atomo di C alla molecola di NO_2 : questo corrisponde ad un drogaggio di tipo p del nanotubo semiconduttore; l'aumento delle lacune nel SWNT è responsabile dell'incremento della conduttanza. Per un sistema a SWNT e NH_3 , il trasferimento di carica è da NH_3 al nanotubo e corrisponde ad un drogaggio di tipo n [8].

Capitolo 4

Tecniche di caratterizzazione

4.1 Caratterizzazione meccanica

Ogni volta che una forza è applicata a un solido, questo si deforma in risposta alla sollecitazione. Considerando solo piccole deformazioni, se una volta tolta la forza il materiale ritorna alla sua configurazione originale, la deformazione viene definita elastica. In questo tipo di deformazione tutto il lavoro fatto per deformare il pezzo viene immagazzinato sotto forma di energia elastica che viene restituita una volta eliminata la sollecitazione. Per questo motivo è possibile paragonare provini di diverse forme: dividendo la forza applicata F per l'area della sezione trasversale A si ottiene lo sforzo σ e dividendo la variazione di lunghezza ΔL per la lunghezza iniziale L_0 si ottiene la deformazione ε . La relazione fra sforzo e deformazione permette il calcolo del modulo elastico:

$$\frac{F}{A} = \sigma = E \varepsilon \quad (4.1)$$

Il modulo elastico rappresenta quindi la pendenza della curva sforzo-deformazione in condizioni elastiche: alti angoli corrispondono ad alti moduli cioè a materiali rigidi.

Il comportamento di un materiale reale è in generale diverso da quello idealmente elastico: la presenza di grandi deformazioni porta infatti a una risposta di tipo plastico del materiale. In queste condizioni l'energia spesa per deformare il pezzo non viene recuperata del tutto, così come parte della deformazione stessa. Nella curva completa σ - ε sono rappresentabili dei punti particolari che risultano utili nella determinazione delle caratteristiche meccaniche:

- *Proportional limit*: è il punto dove la curva sforzo-deformazione comincia a deviare dalla linearità. Il valore del modulo si ottiene da punti della curva che sono entro questo limite.
- *Limite di snervamento*: è il punto in cui il materiale comincia a deformarsi plasticamente, oltre questi valori di deformazione il materiale non riesce più a recuperare del tutto la deformazione subita.
- *Limite a rottura*: è il punto della curva in cui si ha la rottura del pezzo.

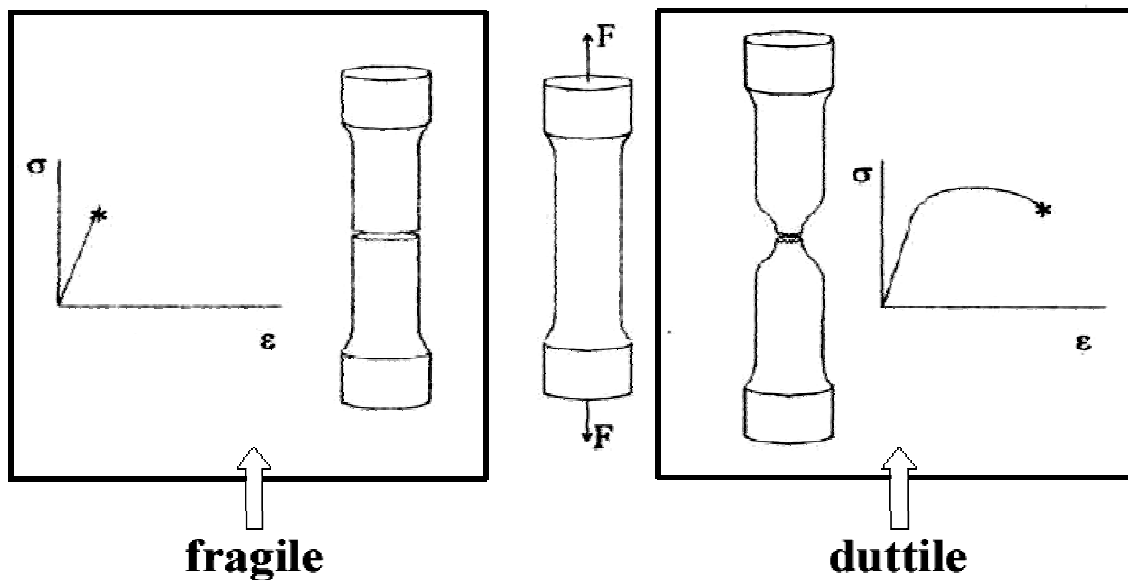


Figura 4.1 Rottura fragile e rottura duttile di un provino sottoposto a trazione. Si evidenzia la strizione nel provino duttile.

Una spiegazione del comportamento elasto-plastico si può dare analizzando la struttura e l'organizzazione delle macromolecole del polimero. In campo elastico infatti la deformazione avviene per un movimento recuperabile delle catene rappresentato dal disaggrovigliamento delle molecole nella zona amorfa, orientazione lungo la direzione di sollecitazione ma una scarsa deformazione della parte cristallina della struttura; superato il limite di snervamento le deformazioni diventano permanenti, i movimenti delle catene portano alla rottura degli entanglements fra le molecole, a scorrimenti lungo piani cristallini e a formazione di cricche e cavità. L'andamento della curva sforzo-deformazione ingegneristica presenta un punto di massimo dato dallo snervamento, a questo segue una diminuzione dello sforzo applicato in

quanto per effetto della strizione si riduce la sezione resistente utile del provino. Dopo il completo strizionamento del provino lo sforzo applicato rimane più o meno costante fino all'insorgere di fenomeni di incrudimento, che corrispondono ad aumenti dello sforzo applicato per mantenere costante la velocità di deformazione impostata, in questa fase si passa gradualmente dalla rottura dei legami secondari e dal disaggregamento delle macromolecole, alla vera e propria rottura della catena principale [25].

Per quantificare e verificare gli effetti dell'introduzione di nanocariche sulle proprietà meccaniche del polimero, sono stati effettuati dei test meccanici che prevedevano l'utilizzo di un dinamometro Galdabini SUN 2500 da 25 kN.

I test sono stati svolti al fine di determinare:

- Modulo elastico a flessione
- Allungamento a snervamento
- Allungamento a rottura
- Carico a snervamento
- Carico a rottura



Figura 4.2 *Dinamometro Galdabini Sun 2500.*



Figura 4.3 *Esemplio di estensimetro.*

4.1.1 Prova a flessione

Il metodo è utilizzato in generale nell'analisi del comportamento di una provetta a flessione, per la determinazione del modulo, della resistenza e per lo studio degli altri aspetti della relazione sforzo-deformazione. La prova è eseguita su provini normati ed è applicabile a una trave semplice, appoggiata liberamente e con carico applicato in mezzeria (prova a tre punti).

Con queste condizioni di carico, il modulo di Young a flessione si calcola in base alla relazione

$$E_f = \frac{L^3}{4be^3} \left[\frac{\Delta F}{\Delta y} \right] \quad (4.2)$$

dove L è la distanza fra gli appoggi, b è la lunghezza del provino, e è lo spessore della provetta, ΔF è l'incremento della forza a cui è soggetto il materiale tra due punti del tratto iniziale della curva sforzo-deformazione, Δy è la differenza delle frecce corrispondenti a ΔF .

In qualsiasi provetta la norma prevede che lo spessore del tratto centrale su un terzo della lunghezza non deve variare più del 2% rispetto al valore medio, la corrispondente variazione massima della larghezza è del 3%. La sezione trasversale del provino inoltre deve essere rettangolare e non avere i bordi arrotondati.

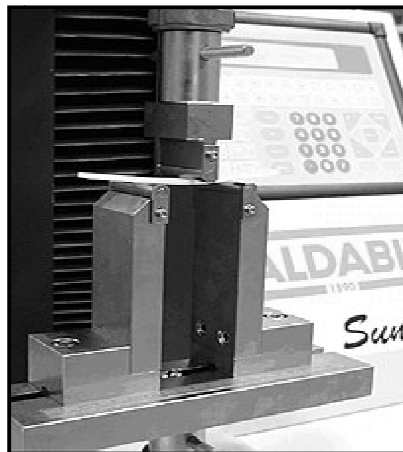


Figura 4.4 Prova a flessione su dinamometro Galdabini.

I parametri di prova ed inerenti alla geometria del provino sono inseriti nel paragrafo 8.1.1.

4.1.2 Analisi dinamico meccanica (DMA)

Le proprietà dinamico-meccaniche vengono studiate quantitativamente applicando una sollecitazione sinusoidale al provino e una rampa di temperatura. È possibile, mediante l'utilizzo di uno strumento DMA, studiare particolari moti delle catene polimeriche e risalire così a parametri assai importanti per la caratterizzazione. Nel nostro caso si è utilizzato un apparecchio DMA Q800 della T.A. Instruments.

Il campione è sottoposto a una sollecitazione che può essere a trazione, flessione o torsione. Quando il materiale è sottoposto a una deformazione sinusoidale del tipo:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (4.4)$$

lo sforzo σ ad esso associata è sfasato di un angolo δ rispetto alla deformazione imposta

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4.5)$$

a seconda di come il materiale risponde alla sollecitazione posso avere diversi valori dell'angolo di sfasamento δ :

- $\delta = 0^\circ$, cioè la deformazione è in fase con lo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un solido perfettamente elastico.
- $\delta = 90^\circ$, cioè la deformazione è in opposizione di fase rispetto allo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un fluido perfettamente viscoso.
- $\delta =$ variabile fra 0° e 90° quando il materiale è un sistema viscoelastico come generalmente sono i polimeri.

In figura 4.5 è rappresentata la differenza di fase tra sforzo e deformazione applicata.

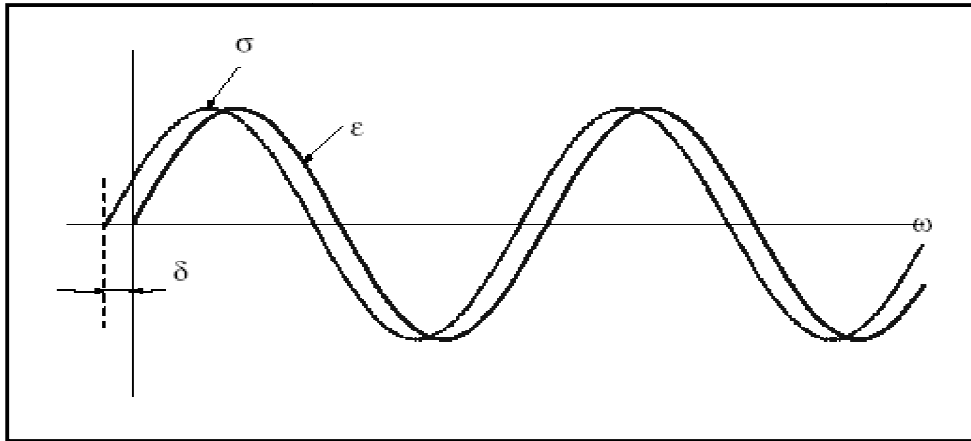


Figura 4.5 Differenza di fase δ fra curva sinusoidale di sforzo σ e deformazione ε .

Sviluppando con le comuni relazioni trigonometriche la 4.5 si ottiene un'espressione del tipo

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (4.6)$$

dalla quale si vede che la sollecitazione che agisce sul provino è somma di due contributi, uno in fase con la deformazione e uno in quadratura: si evidenziano quindi i due tipi di risposta del materiale viscoelastico, quello tipico del solido elastico e quello proprio del fluido viscoso. Se considero E' storage modulus e E'' loss modulus con

$$E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta \quad (4.7)$$

$$E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta \quad (4.8)$$

posso definire un parametro importante e facilmente ricavabile, detto $\tan \delta$, pari al rapporto fra loss modulus e storage modulus:

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (4.9)$$

L'analisi DMA permette di ricavare i valori del loss modulus, dello storage modulus e della $\tan \delta$ i cui andamenti al variare della temperatura sono in stretta relazione con le variazioni di fase e di struttura del polimero. All'andamento di queste grandezze sono infatti associabili effetti di risonanza fra la frequenza di sollecitazione imposta e determinati moti molecolari che diventano spontaneamente attivi a specifiche temperature. Da un punto di vista strutturale infatti, durante il riscaldamento la catena polimerica è soggetta a una serie di movimenti che

prendono il nome di transizioni termiche. La più importante di queste è sicuramente la temperatura di transizione vetrosa (T_g): è la temperatura minima alla quale sono possibili movimenti coordinati dei terminali di catena, macroscopicamente si vede che cambiano le proprietà del polimero il quale passa da uno stato rigido e fragile a uno gommoso e facilmente deformabile. Le tecniche per determinare il valore della T_g [26] dall'andamento delle grandezze rilevate dallo strumento sono molteplici: normalmente si recupera il valore in corrispondenza del picco della $\tan\delta$ ovvero nell'intervallo in cui lo storage modulus diminuisce bruscamente.

4.2 Caratterizzazione termica

4.2.1 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale è una tecnica che misura i flussi di calore e le temperatura associate a transizioni del materiale sottoposto a riscaldamento in atmosfera controllata. Le informazioni ricavabili dalle analisi DSC riguardano le temperature di transizione, il grado di cristallinità, il calore specifico, e la qualità endo o eso termica delle transizioni stesse. Lo strumento funziona in base alla relazione che lega il flusso di calore dQ alla variazione di temperatura dT secondo la legge termica equivalente a quella di Ohm:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dT}{R} \quad (4.10)$$

dove R è la resistenza elettrica del disco termoelettrico. Lo strumento è formato da due riscaldatori su cui vengono posti rispettivamente il provino e il campione di riferimento; un computer regola i flussi di calore e fa sì che i due crogiuoli si scaldino allo stesso modo: quando, per effetto delle transizioni che avvengono nel materiale al variare della temperatura, il crogiuolo contenente il materiale genera flussi di calore endotermici o esotermici, il computer registra queste variazioni di flusso e adegua il riscaldamento al fine di mantenerlo costante con il campione di riferimento [27].

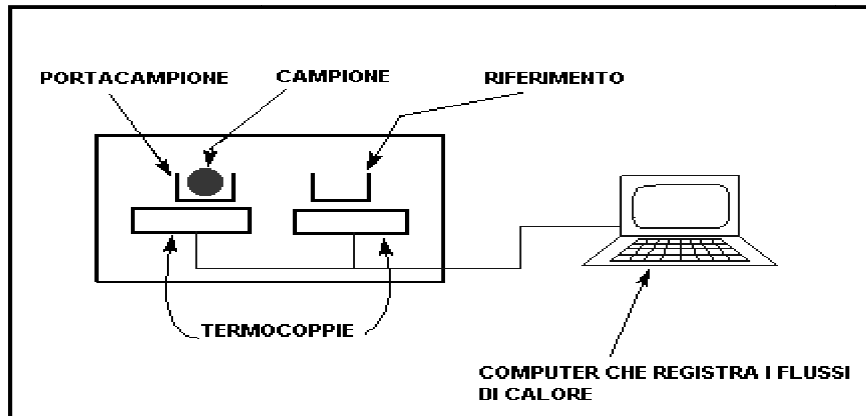


Figura 4.6 Schema di funzionamento della DSC.

Le prove vengono eseguite in atmosfera inerte, al 100% di azoto, al fine di evitare ogni possibilità di fenomeni ossidativi che potrebbero falsare la rivelazione dei fenomeni transitori, inoltre i campioni sono inseriti in capsule ermetiche in alluminio.

4.2.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

Mediante analisi termogravimetrica si può monitorare la variazione di massa di un campione in funzione della temperatura nel tempo. Si ottiene in questo modo un termogramma o curva di decomposizione termica che fornisce l'andamento del peso del campione all'aumentare della temperatura. Tale analisi è interessante per determinare la presenza di eventuale residuo inorganico, per studiare le temperatura a cui avvengono i fenomeni di decomposizione e per avere una conoscenza di massima della stabilità termica del materiale in analisi. Lo strumento consiste in una fornace con possibilità di controllo dell'atmosfera, una bilancia con due portacampioni, un dispositivo di controllo e modulazione della temperatura.

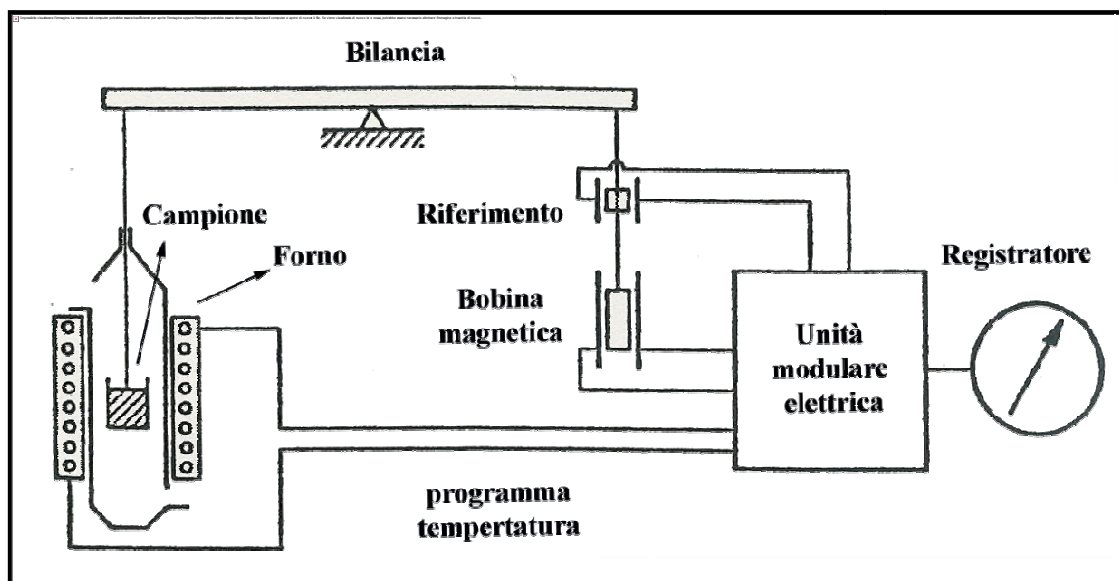


Figura 4.7 Rappresentazione schematica di un apparato per TGA.

Il calcolatore, tramite l'apposito software, registra le variazioni di peso del campione rispetto al riferimento: la perdita di peso misurata dalla bilancia viene compensata dall'unità modulare elettrica, nella quale è situata una bobina magnetica: questa è percorsa da corrente e genera una forza repulsiva che riporta la scala della bilancia allo zero. L'assorbimento di corrente necessario per modulare la scala è proporzionale alla variazione gravimetrica del campione che viene così registrato.

4.3 Caratterizzazione dielettrica

Lo strumento DEA 2970 della TA Instruments (figura 4.8a) consiste in una fornace assemblata ad un dispositivo costituito da un sensore inferiore fisso, che funge anche da portacampioni, e da un sensore superiore mobile, collegato ad una piastra scorrevole in senso verticale. I due sensori sono removibili in modo da poter usare la tipologia più appropriata per le misure (figura 4.8b). Questo sistema è isolato da una campana di vetro, necessaria per mantenere l'atmosfera interna alla fornace. Questa è quindi collegata ad un sistema di flussaggio di gas inerte ed eventualmente di aria per un veloce raffreddamento. La piastra

mobile, collegata ad un motore, applica una forza costante al provino durante l'esecuzione della prova mantenendo la spaziatura tra gli elettrodi.

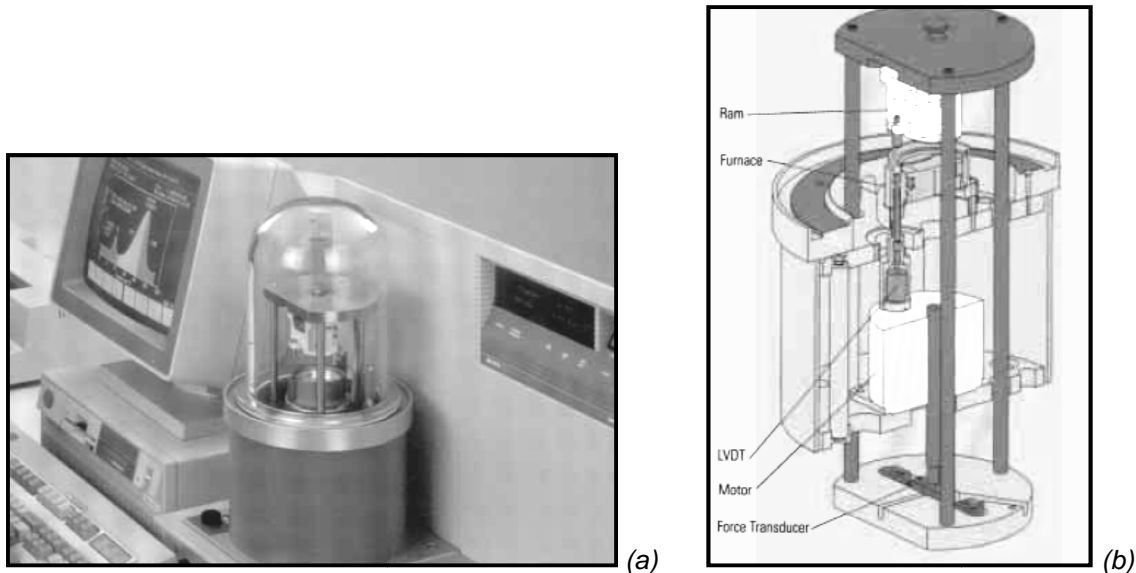


Figura 4.8 DEA 2970 della TA Instruments (a) e sezione interna dello strumento (b).

Le analisi dielettriche misurano le due fondamentali caratteristiche dielettriche di un materiale, capacità e conduttanza, in funzione del tempo, temperatura e frequenza. La natura capacitiva di un materiale è la sua abilità nell'immagazzinare carica elettrica, e la natura conduttiva è la sua capacità nel trasferirla. Mentre queste proprietà sono importanti di per sé stesse, acquisiscono un maggior significato quando vengono correlate all'attività molecolare. Alcune relazioni permettono di studiare la chimica, la reologia e la mobilità molecolare dei materiali polimerici.

Quattro principali proprietà vengono riportate durante le analisi dielettriche:

- ϵ' = Permittività (anche detta costante dielettrica)
- ϵ'' = Fattore di perdita
- $\tan\delta$ = Fattore di dissipazione ϵ''/ϵ'
- σ = Conducibilità ionica

Le prime tre grandezze sono adimensionali, mentre la quarta si misura in S/m. ϵ' è proporzionale alla capacitance e ϵ'' è proporzionale alla conduttanza. La conducibilità ionica deriva da misure di ϵ'' .

La misura si effettua disponendo il provino tra i due elettrodi ed esponendolo ad un campo elettrico alternato (figura 4.9).

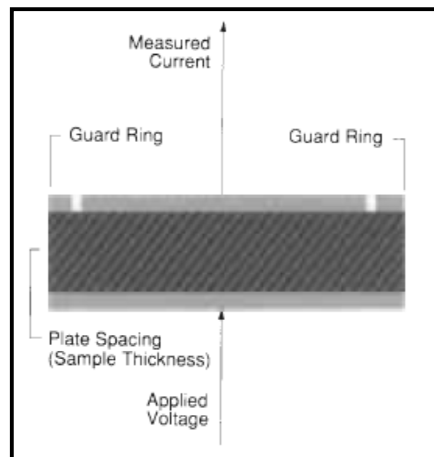


Figura 4.9 Campione posto tra i due elettrodi del DEA 2970.

Il campo viene creato applicando una tensione sinusoidale tra gli elettrodi. Questo produce una polarizzazione all'interno del materiale, causando un'oscillazione di frequenza pari a quella del campo ma con uno shift angolare di fase (θ). Questo si misura confrontando la tensione applicata alla corrente misurata (figura 4.10). La corrente misurata viene separata nei due contributi capacitivo e conduttivo usando le seguenti relazioni

$$I_{conduttiva} = I \cdot \cos\theta \quad (4.11)$$

$$I_{capacitiva} = I \cdot \sin\theta \quad (4.12)$$

I valori di questi componenti si calcolano con le equazioni:

$$C = \frac{I_{misurata}}{V_{applicata}} \cdot \frac{\sin\theta}{2\pi f} \quad (4.13)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{I_{misurata}}{V_{applicata}} \cdot \cos\theta \quad (4.14)$$

dove f è la frequenza applicata (Hz) e R è la resistenza (Ω).

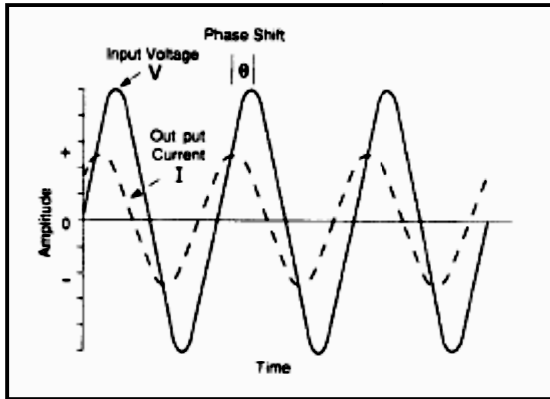


Figura 4.10 Risposta in corrente/tensione di un materiale dielettrico.

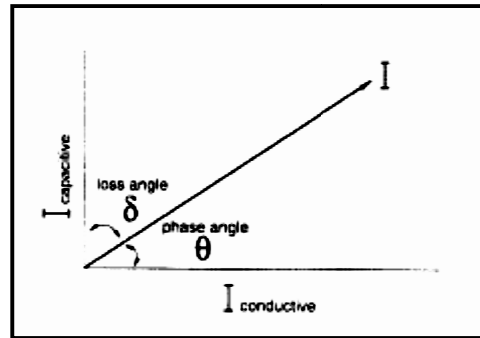


Figura 4.11 Calcolo dell'angolo di fase dei componenti capacitivo e conduttivo della corrente misurata.

Permittività e fattore di perdita forniscono entrambi delle informazioni sul movimento molecolare. ϵ' misura l'allineamento dei dipoli, mentre ϵ'' rappresenta l'energia richiesta per allineare i dipoli e muovere gli ioni. L'allineamento dei dipoli ed il comportamento degli ioni in un campo elettrico sono mostrati schematicamente in figura 4.12.

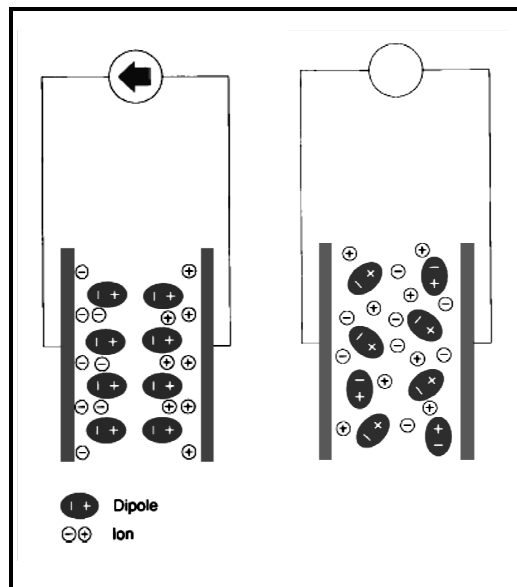


Figura 4.12 Comportamento di dipoli e ioni in presenza di un campo elettrico.

4.4 Caratterizzazione reologica

I materiali polimerici vengono trasformati in manufatti con opportune operazioni tecnologiche quali riscaldamento, raffreddamento, compressione, applicazione di sforzi e scorrimenti di taglio o deformazioni elonagazionali. La conoscenza del comportamento del polimero fuso è fondamentale per una programmazione accurata delle lavorazioni, per la scelta delle condizioni operative e per un'adeguata organizzazione del processo produttivo globale. La teoria della viscoelasticità spiega proprio come si comportano i materiali ed è di facile comprensione se si fa riferimento a due modelli ideali: il solido elastico ed il liquido viscoso. Un solido elastico ha una forma ben definita e l'applicazione di forze esterne lo porta ad una nuova forma di equilibrio. Il solido immagazzina tutta l'energia ottenuta dal lavoro compiuto dalle forze esterne e tale energia, disponibile alla rimozione della forza applicata, permette al solido di ritornare esattamente alla forma originaria. Un solido ideale soggetto ad uno sforzo si deforma elasticamente: l'energia spesa nella deformazione si conserva sotto forma di energia potenziale elastica ed è restituita quando viene rimosso lo sforzo applicato. Al contrario, fluidi ideali subiscono deformazioni totalmente irreversibili: in altre parole, tutta l'energia spesa per imporre la deformazione è dissipata sotto forma di calore e non può essere restituita annullando la deformazione stessa (comportamento puramente viscoso). La legge di Hooke e la legge di Newton descrivono rispettivamente il comportamento dei corpi elastici e dei fluidi viscosi, definendo le relazioni sforzo-deformazione per i due casi:

$$\tau = G\gamma \quad \text{legge di Hooke} \quad (4.15)$$

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{legge di Newton} \quad (4.16)$$

dove τ rappresenta lo sforzo di taglio applicato, γ la conseguente deformazione, $d\gamma/dt$ lo shear rate e η un parametro di proporzionalità definito *viscosità Newtoniana o apparente*. Il comportamento viscoso dei fluidi può discostarsi dalla legge lineare di Newton, nascono così i comportamenti non-Newtoniani che sono rappresentati in Figura 13.

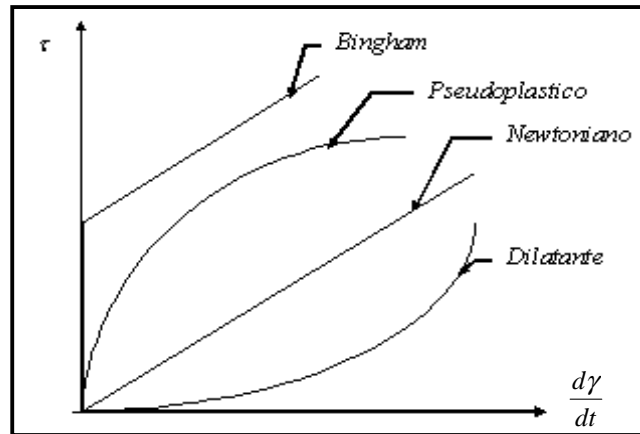


Figura 4.13 Comportamento Newtoniano e non Newtoniano dei fluidi.

Esistono diversi tipi di scostamento dal comportamento Newtoniano dei fluidi:

- *Comportamento dilatante*: la viscosità aumenta all'aumentare dello shear.
- *Comportamento pseudoplastico*: tipico di quasi tutti i materiali polimerici in cui la viscosità diminuisce con l'aumentare dello shear rate. Il comportamento pseudoplastico è tipico di sistemi macromolecolari omogenei e la pseudoplasticità è tanto maggiore quanto maggiori sono il peso molecolare e la concentrazione delle diverse specie polimeriche. In effetti da un punto di vista tecnologico, ciò rappresenta un vantaggio: infatti ad alte velocità di scorrimento utili per produzioni elevate, si ha diminuzione delle forze da applicare per la lavorazione. Il calo della viscosità al crescere della velocità di deformazione si può spiegare con il crescente orientamento delle macromolecole e da uno sfilamento reciproco dei gomitoli che sono normalmente interlacciati (rottura degli entanglements).
- *Comportamento dei fluidi di Bingham*: I fluidi di Bingham sono dei liquidi che restano in quiete, cioè si comportano come dei solidi, finché non si raggiunge un certo valore dello sforzo di taglio τ_0 , dopo di che si comportano come dei fluidi newtoniani.

4.4.1 Dipendenza della viscosità dal peso molecolare

Nei polimeri monodispersi (che presentano solo una campana di distribuzione gaussiana del PM) l'esperienza mostra che per valori di $\dot{\gamma} = 0$ la viscosità apparente cresce linearmente con il peso molecolare fino ad arrivare ad un valore critico PM_c dopo il quale la viscosità cresce esponenzialmente secondo la legge:

$$\eta = kM^{3,4} \quad (4.17)$$

Questo diverso comportamento la variare di PM si può spiegare con la diversa quantità di entanglements presenti fra le catene macromolecolari al di sotto di una certa dimensione delle stesse e alla difficoltà di svolgimento dei gomitoli. Poiché nella realtà industriale generalmente si usano polimeri polidispersi sono stati effettuati studi con polipropileni a diverso indice di dispersione (M_w/M_n compresi fra 1 e 17) con i quali si è dimostrato che i polimeri con più ampia distribuzione di PM deviano prima dal comportamento Newtoniano [28].

4.4.2 Dipendenza della viscosità dalla temperatura e dalla pressione

La viscosità è fortemente legata alla temperatura ed esiste una correlazione di tipo Arrhenius che ne esprime formalmente il legame:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (4.18)$$

dove A è una costante, E è l'energia di attivazione del moto viscoso. Questa espressione può anche correlare la viscosità alla frazione di volume libero presente nel polimero, infatti si può anche scrivere :

$$\eta = A \exp(B/F) \quad (4.19)$$

con F frazione di volume libero e B una costante associata al materiale [25,28,29]. La frazione di volume libero è legata sia alla temperatura sia alla pressione: essa cresce con la T sopra la T_g e diminuisce al crescere della pressione. La presenza di forti pressioni porta a una marcata diminuzione del volume libero, quindi ad un aumento rilevante delle interazioni

intermolecolari e conseguentemente della viscosità; esiste un'equazione empirica che fornisce la dipendenza della viscosità dalla pressione:

$$\eta(p) = \eta(p_r) \exp[C(p-p_r)] \quad (4.20)$$

dove p_r è una pressione di riferimento, solitamente quella ambiente, C una proprietà del materiale [30].

4.4.3 Melt Flow Index (MFI)

In tutti i polimeri esiste un'influenza del *peso molecolare* sulle proprietà meccaniche. Per un generico polimero esiste una relazione peso molecolare-proprietà meccaniche che mette in luce l'esistenza di un peso molecolare critico PM_c al di sotto del quale le caratteristiche meccaniche sono nulle. Si vede anche l'andamento asintotico verso un valore limite delle proprietà meccaniche che sottolinea come oltre un PM^* non esistano ulteriori incrementi delle caratteristiche meccaniche.

Questo comportamento si spiega con il fatto che le proprietà dipendono dal numero di terminali di catena, ad essi infatti si può associare un valore di *volume libero* maggiore di quello dei segmenti interni della macromolecola. A parità di massa, un campione caratterizzato da molte catene corte presenta frazioni maggiori di volume libero che rendono facilmente deformabile il materiale favorendo la mobilità molecolare. Al contrario se le catene presentano valori elevati di peso molecolare, la frazione di volume libero e la mobilità ad esso legata si riduce con conseguente aumento della difficoltà di deformazione. L'aumento delle proprietà meccaniche è dovuto a formazione di entanglements che riducono le possibilità di scorrimento delle molecole e quindi di deformazione del materiale. Oltre il PM^* si avrebbero invece eccessivi aumenti della viscosità con conseguente insorgenza di problemi di lavorabilità [26]. Altro parametro che incide sulle proprietà meccaniche è la *distribuzione del peso molecolare*, tipicamente rappresentabili con curve di tipo Gaussiano: in genere campane larghe di distribuzione portano a proprietà minori infatti le catene corte presenti risultano poco aggrovigliate, il loro movimento diviene facilitato con conseguente aumento

della deformabilità. Un'analisi che permette di risalire qualitativamente alle distribuzioni dei pesi molecolari è il Melt Index [25]. Il test consiste nella misura della quantità di polimero che esce da un ugello di diametro conosciuto, una volta riscaldato e applicato un peso noto.

La macchina consiste in una camera di acciaio riscaldata, all'interno della quale vanno inseriti alcuni grammi di materiale: in Figura 4.14 è riportato un esempio dello strumento di misura. Dopo circa 3 minuti di preriscaldamento, il polimero raggiunge la temperatura prevista e viene applicato, tramite un apposito pistone, il carico indicato dalla norma. Lo strumento misura la quantità di polimero estruso in un certo intervallo di tempo restituendo il valore in termini di g/10 min.



Figura 4.14 Strumento per la misura del Melt Flow Index.

4.5 Caratterizzazione morfologica

4.5.1 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Nelle analisi morfologiche l'utilizzo della microscopia risulta un sistema semplice e veloce per avere informazioni sulla superficie e sulla struttura di base del materiale. Il potere risolutivo d , ovvero la distanza minima fra due punti distinguibili, viene definito come funzione di λ (lunghezza d'onda della radiazione con cui svolgo le analisi) e $n \sin \alpha$ apertura numerica dalla relazione:

$$d = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (4.21)$$

Dato che il valore della apertura numerica, legato essenzialmente al tipo di lente e al mezzo in cui si propaga la radiazione, varia generalmente fra 0.95–1.40, per aumentare il potere risolutivo bisogna variare la lunghezza d'onda della radiazione con cui si fa l'analisi: da questa osservazione che nasce il microscopio elettronico a scansione (SEM). La scoperta della natura ondulatoria degli elettroni e la formulazione della relazione di DeBroglie, mettono in relazione λ con la velocità di una particella v , con la sua massa m e con la costante di Planck h :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (4.22)$$

Inoltre, tenendo conto che vale il principio di conservazione dell'energia per un elettrone sottoposto a una differenza di potenziale V secondo la relazione

$$Ve = \frac{1}{2}mv^2 \quad (4.23)$$

si può valutare la lunghezza d'onda di un fascio di elettroni accelerato per mezzo di una d.d.p. e verificare che la λ così ottenuta garantisce un potere risolutivo nettamente più alto rispetto ad un normale microscopio ottico:

$$\lambda = \frac{h}{m\sqrt{2Ve/m}} \cong \frac{12.3}{\sqrt{V}} \quad (4.24)$$

Infatti con una d.d.p. di 100kV ottengo valori di lunghezza d'onda pari a $0,04 \text{ \AA}$, un potere risolutivo di 5 \AA e una profondità di campo di $5 \mu\text{m}$; valori tipici del potere risolutivo di un microscopio ottico sono invece mai superiori a 2000 \AA .

Il principio di funzionamento è comunque completamente diverso rispetto ai tradizionali microscopi ottici: il SEM infatti sfrutta l'interazione del fascio di elettroni con il materiale che genera oltre a elettroni trasmessi anche diverse forme di energia rappresentate come esempio in Figura :

- Emissione elettronica (elettroni secondari, retrodiffusi, Auger)
- Emissione fotonica (infrarossa e visibile)
- Emissione di raggi X

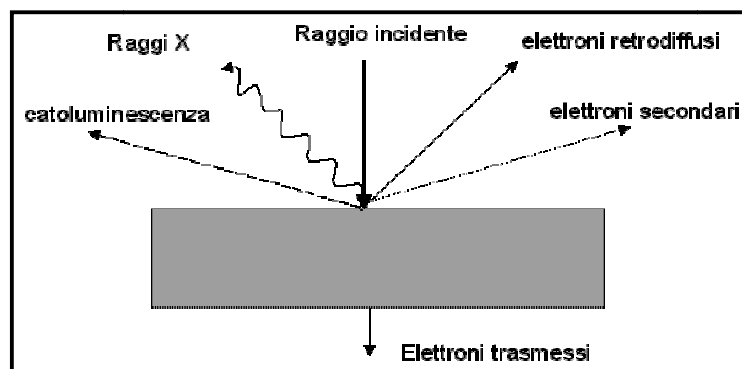


Figura 4.15 Interazione fra raggio incidente e campione.

Ciascuna di queste forme di energia è in grado di fornire indicazioni sulla natura e morfologia del materiale ma la fonte più comunemente sfruttata è l'emissione di elettroni secondari.

Un fascio di elettroni delle dimensioni di circa 100 \AA colpisce la superficie del provino secondo un reticolo di tipo televisivo, cioè spennellando secondo linee parallele. Gli elettroni secondari a bassa energia che vengono emessi, vengono raccolti da un rivelatore e trasformati in segnale elettrico, successivamente amplificato e presentato su uno schermo, in sincronismo con il movimento del pennello elettronico sul provino. Si crea così un'immagine che riproduce fedelmente la superficie del pezzo in esame e, grazie alla grande profondità di campo, garantisce un'eccezionale sensazione di tridimensionalità.

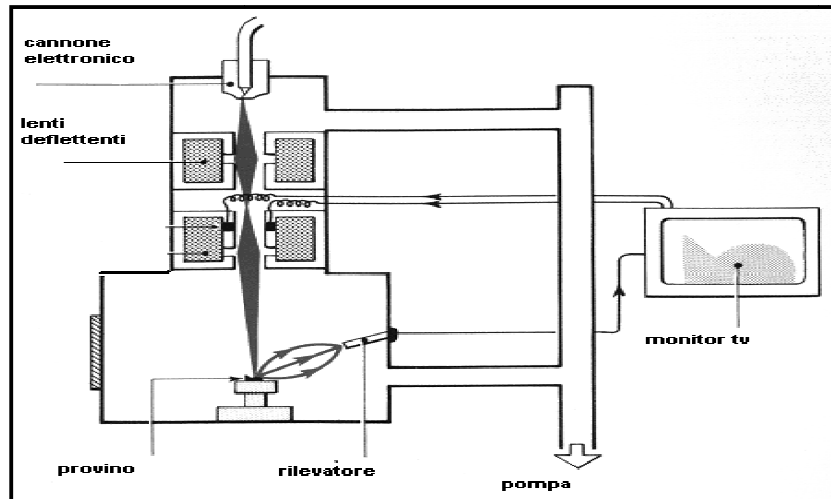


Figura 4.16 Rappresentazione della struttura di un SEM.

Si offre in Figura una rappresentazione grafica della struttura del SEM [31].

4.5.2 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

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

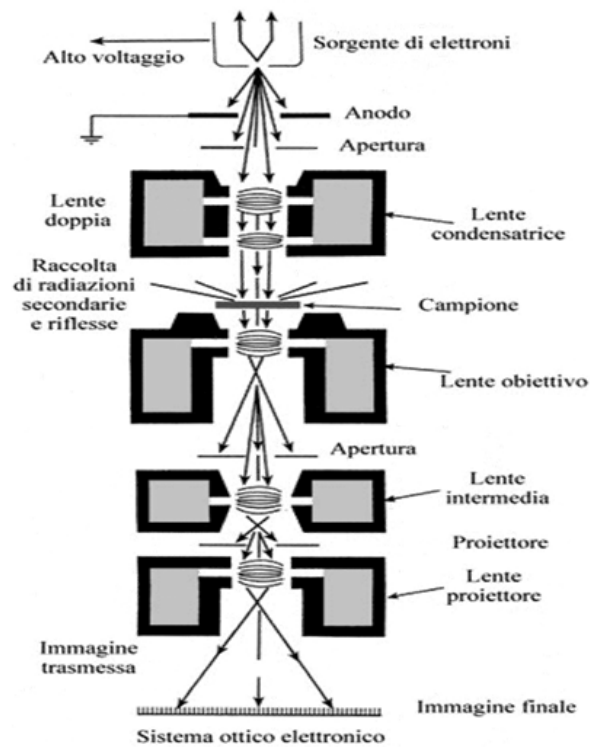


Figura 4.17 Rappresentazione schematica del microscopio TEM.

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

Capitolo 5

Tecniche di produzione

5.1 Melt blending: estrusore bivate corotante

Il polimero, sottoforma di granuli (pellets) viene introdotto tramite tramoggia volumetrica o gravimetrica all'interno di una camera cilindrica riscaldante contenente una o due viti in rotazione; alla fine del sistema cilindro-vite il polimero, opportunamente miscelato con gli additivi desiderati, fuoriesce attraverso una piastra (filiera) dotata di uno o più fori che impartisce al profilato polimerico un'opportuna geometria trasversale. Il materiale viene successivamente raffreddato in un bagno di acqua freddo e ridotto nuovamente in pellets grazie ad un sistema di taglio posto di seguito al bagno.

Un impianto di estrusione in generale può essere suddiviso in tre sottosistemi:

- *Sistema di alimentazione:* per alimentare il polimero all'interno dell'estrusore è normalmente sufficiente una tramoggia; nel caso si debbano dosare polveri sottili è più indicato l'uso di coclee. Sono previsti nel caso di necessità di miscelazione, come nel compounding di cariche in polvere e polimero, sistemi di dosatori ponderali e/o volumetrici controllabili via calcolatore al fine di garantire una precisione maggiore delle quantità di materiale.
- *Sistema estrusore:* è il complesso vite-cilindro all'interno del quale il polimero viene fuso e trasportato. Un sistema di resistenze garantisce il riscaldamento controllato dei diversi settori in cui questa zona è divisa: il loro numero può variare da poche unità a dieci o più. Il riscaldamento, controllabile via software, garantisce la rampa di temperature più adatta alla corretta fusione del polimero e alla modulazione della sua viscosità. La geometria della vite, unitamente a quella del cilindro sono, come vedremo, fondamentali nel processo globale di estrusione e miscelazione del polimero.

- *Filiera*: rappresenta la parte terminale dell'estrusore, attraverso di essa il materiale fluisce allo stato fuso per venire poi raffreddato allo scopo di consolidare la massa polimerica in una precisa forma.

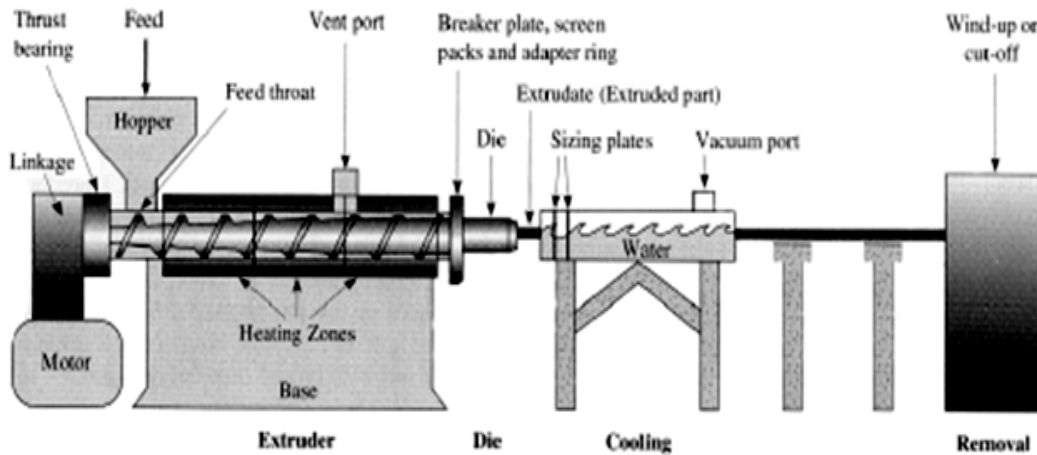


Figura 5.1 Schema di una tipica linea di estrusione.

Elemento fondamentale del sistema di estrusione è la vite, che assolve contemporaneamente a più funzioni: importante a riguardo è la geometria del profilo, che in maniera del tutto generale può essere suddivisa in tre zone (Figura).



Figura 5.2 Zone funzionali in cui può essere suddivisa una vite.

Nella zona di alimentazione il polimero è ancora solido e viene semplicemente trasportato verso la successiva zona di compressione o fusione: in questo settore grazie alla sinergia delle resistenze elettriche e degli sforzi meccanici sviluppati sul polimero dal moto della vite, il materiale giunge gradualmente a fusione/rammollimento. Una volta completamente fuso il polimero viene trasportato e lavorato attraverso la zona di alimentazione o di trasporto fluido. Quest'ultimo settore è di fondamentale importanza per ottenere un'intima miscelazione ed omogeneizzazione del polimero.

Le viti si differenziano le une dalle altre in base alla geometria del loro profilo sia trasversale che longitudinale; i parametri geometrici caratterizzanti una vite sono rappresentati graficamente in Figura .

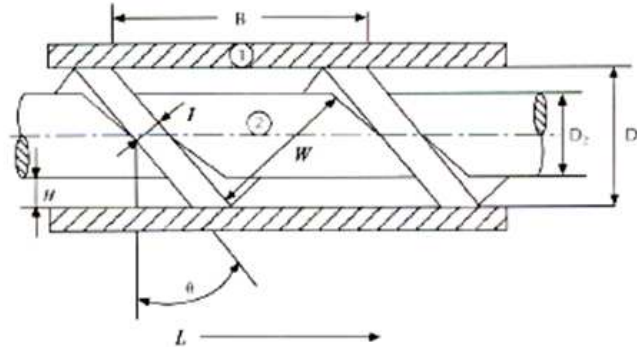


Figura 5.3 Parametri geometrici caratteristici di una vite.

Il sistema cilindro-vite è caratterizzato dai seguenti parametri: B , passo della vite; W , distanza fra le ali della filettatura; L , lunghezza totale dell'estrusore; H , luce fra cilindro e vite (profondità del canale); θ , angolo di inclinazione fra cilindro e filettatura; D_1 , diametro della vite (tip to tip) e D_2 , diametro d'origine. Un parametro assai importante che caratterizza la vite di un estrusore è il numero di diametri (L/D), ossia il rapporto fra la lunghezza totale della vite L , e il suo diametro esterno D_1 : esso fornisce una misura indicativa del numero di zone in cui è suddiviso l'apparato in termini di elementi di trasporto, miscelazione e pompaggio. Altro fattore importante in un sistema estrusore è il rapporto di compressione H_D/H_m fra la profondità del canale nella zona iniziale di alimentazione e quella nella zona finale di laminazione o trasporto fluido.

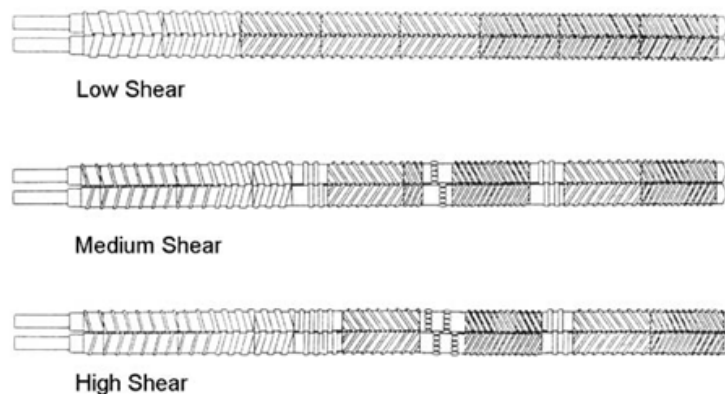


Figura 5.4: Viti modulari a diverse efficienze di mescolamento.

Nella specifica applicazione del compounding, al fine di conseguire buoni esiti nella dispersione di additivi in fluidi polimerici, è necessario modulare opportunamente la vite in base al sistema in esame, introducendo sezioni diverse, più o meno aggressive nella trasmissione delle sollecitazioni del materiale, che permettano di regolarne la miscelazione. Una geometria della vite che permette un'elevata miscelazione e la trasmissione di elevati sforzi di taglio prevede la presenza di diversi elementi di miscelazione (kneaders) e retromiscelazione con il compito, rispettivamente, di mescolare radialmente il materiale ed aumentarne il tempo di residenza rallentandone il flusso. In Figura vengono riportati alcuni esempi di viti modulari a diversa efficienza di mescolamento. Esistono diverse tipologie di estrusori, ognuna delle quali si differenzia per numero delle viti, senso di rotazione e geometria delle stesse:

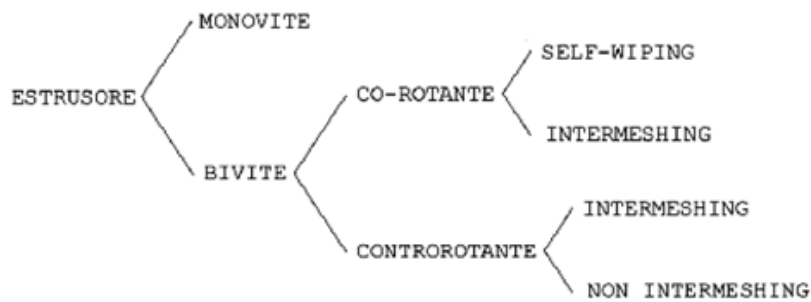


Figura 5.5 Classificazione degli estrusori.

Nel compounding in generale ed in particolare nella sintesi di nanocompositi polimerici, il tipo di estrusore più adatto è il bivate co-rotante intermeshing, uno dei più impiegati industrialmente fra gli estrusori bivate, assieme al contro-rotante intermeshing.

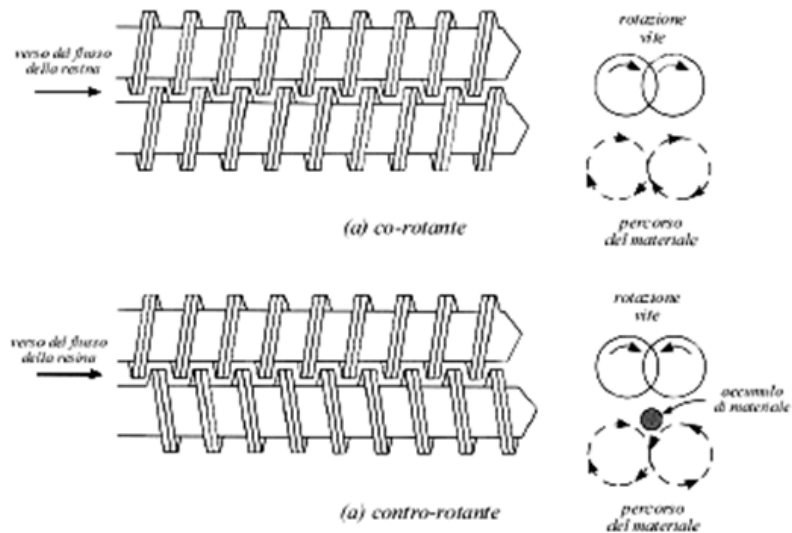


Figura 5.6 Schema di estrusore bivate co-rotante (a) e contro-rotante (b).

In sistemi a vite co-rotante il materiale sviluppa un percorso ‘a otto’ attorno alle viti stesse, permettendo un elevato e continuo contatto con le pareti del cilindro, rendendo efficiente il riscaldamento per via termica. Invece in sistemi a vite contro-rotante il materiale tende ad accumularsi nelle due zone di contatto sopra e sotto le viti stesse. Tali ammassi vengono fatti avanzare lungo la vite per mezzo dell’azione delle ali di filettatura. Nella parte fra le due viti si ottengono valori di sforzo meccanico agenti sul materiale molto elevati, ma che non interessano tutto il materiale accumulatosi. L’effetto di sforzo di taglio complessivo è pertanto inferiore agli estrusori bivate co-rotanti e simile ai monovite: buona parte del materiale non subisce nessuna azione meccanica e viene solo trasportato attraverso il cilindro. L’estrusore bivate co-rotante garantisce inoltre maggiori tempi di residenza al materiale.

L’estrusore utilizzato nelle ricerche oggetto di questa trattazione è un modello Collin ZK25 con diametro viti di 25 mm, rapporto L/D paria a 24 diametri per una velocità massima di rotazione di 200rpm. E’ altresì dotato di 5 fasce di riscaldamento esterno del cilindro, due coclee volumetriche di alimentazione e della possibilità di misurare tramite opportuni trasduttori i valori di temperatura e pressione del fuso alla filiera. In Figura viene riportato il dettaglio della geometria delle viti modulari.

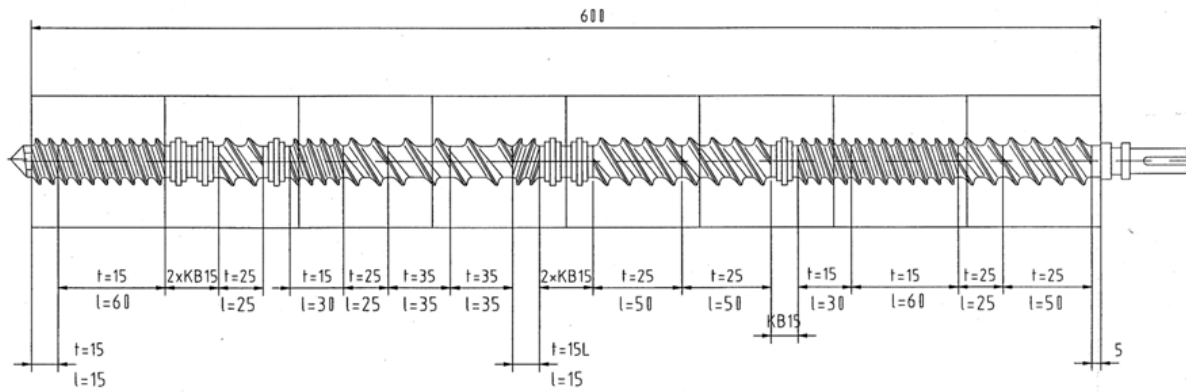


Figura 5.7 Profilo vite dell'estrusore Collin ZK25 utilizzato.

5.2 Stampaggio a compressione

L'apparecchiatura Collin P200P consta di due piatti termostatabili fino a 300°C uno dei quali fisso e l'altro mobile. Il piatto mobile è comandato da un sistema pneumatico con cui è possibile applicare pressioni fino a 200 bar. E' presente anche un sistema di raffreddamento misto aria-acqua dei piatti. Riscaldamento, raffreddamento e pressioni sono completamente controllabili dal pannello di controllo della pressa, che permette anche di impostare un programma di stampaggio in più fasi di durata stabilita dall'utente. All'interno dei piatti della pressa vengono poste delle piastre metalliche (stampo) sagomate con il profilo voluto del provino.

Capitolo 6

Nanocompositi polimerici a matrice PP: stato dell'arte

Nel corso degli ultimi anni si è manifestato un crescente interesse per i nanocompositi polimerici, che impiegano come nanocarica i nanotubi di carbonio. In letteratura si possono trovare diversi studi su tali composti; si riporta di seguito una selezione di tali studi, con maggiore interesse per quelli che hanno previsto l'impiego di matrici polimeriche poliolefiniche (e in particolare polipropilene) nei nanocompositi stessi.

Grazie alla loro struttura ed eccezionali proprietà, i nanotubi di carbonio (CNT) hanno attirato molta attenzione dei ricercatori del mondo accademico e industriale per la formazione di nanocompositi polimerici elettricamente dissipativi o conduttivi. Lo scopo è di preparare compositi antistatici o conduttivi con un valore estremamente basso di concentrazione di percolazione, di conservare perfette proprietà meccaniche dei polimeri o anche migliorare un grande set di proprietà, compresi la conduttività termica, forza meccanica, ecc. I risultati teorici e sperimentali ottenuti dall'indagine dei singoli CNT danno una giustificazione a tali nozioni. A seconda della loro struttura, i CNT presentano elevata resistenza meccanica, modulo di Young, e deformazione a rottura, nonché una notevole struttura elettronica. I calcoli e misure sperimentali hanno stabilito che i nanotubi di carbonio (specialmente a parete singola) possiedono eccellenti proprietà meccaniche (modulo a trazione di circa 1 TPA, resistenza alla trazione 11-63 MPa, 2 e resistenza a compressione di circa 150 GPa) nella direzione dell'asse tubolare. Questo potrebbe renderli così, teoricamente, ideali come fibre di rinforzo per la fabbricazione di materiali compositi di prossima generazione.

Le ambizioni della ricerca sono focalizzate sulla preparazione di materiali aventi migliore conduttività elettrica, prestazioni fiamma-ritardanti, nonché alta conducibilità termica ed elevata resistenza meccanica. Tuttavia, vi sono molti problemi che devono essere risolti per soddisfare queste grandi aspettative sui CNT, che, come un tipico materiale colloidale non si sospende spontaneamente nei polimeri; quindi la chimica e la fisica della dispersione dei CNT è una questione importante. A causa delle forti interazioni attrattive i nanotubi hanno tendenza già durante la loro sintesi a aggregarsi e formare fasci o corde molto difficili da disgregare. Tali corde sono aggrovigliate tra loro come spaghetti o le catene polimeriche. Con alti shear, le corde possono essere disaggrovigliate, ma è estremamente difficile disperdere loro a livello di singolo tubo. A causa della bassa entropia di miscelazione, molecole rigide di peso molecolare elevato richiedono forti interazioni attrattive per la dispersione. Per garantire una adeguata dispersione di nanotubi di carbonio in una matrice polimerica, l'interfaccia polimero-nanotubo deve essere opportunamente modificata.

Gli studi riguardanti la preparazione di nanocompositi polimerici caricati con CNT sono basati su tre approcci [32]: (1) miscelazione di CNT in soluzioni polimeriche, (2) polimerizzazione in situ di miscele monomero / CNT, e (3) melt blending (compounding) di CNT e polimeri. I primi due approcci sono stati utilizzati soprattutto per le indagini di base di questa classe di nanocompositi e hanno portato a risultati molto promettenti. Valori molto bassi di concentrazione di percolazione di CNT all'interno di matrici epossidiche sono stati riportati come conseguenza di ottima dispersione di CNT. Questi sono raggiunti principalmente per la bassa viscosità della resina epossidica, e appropriata funzionalizzazione di CNT. Tuttavia, si deve rilevare che nel caso di matrici epossidiche un protocollo sofisticato di preparazione di compositi conduttivi può portare a valori molto bassi di concentrazioni di percolazione, anche nel caso di riempitivi tradizionali come carbon black. Ovviamente, la situazione è molto più complicata nel caso di polimeri termoplastici come polietilene, polipropilene, poliammide miscelato con CNT allo stato fuso. Micusik e colleghi [32] hanno effettuato uno studio comparativo sul comportamento elettrico e meccanico dei compositi preparati usando un masterbatch commercialmente disponibile,

costituito da polipropilene caricato con 20% in peso di MWCNT, che è stato diluito con vari tipi di polipropilene. L'impiego di masterbatches per la preparazione di nanocompositi è molto comodo per molte applicazioni industriali, tuttavia, è problematico per la ricerca di base a causa di una mancanza di conoscenza sulle proprietà di polimeri e nanotubi, e il protocollo per la preparazione di masterbatch. Il polipropilene è un polimero non polare parzialmente cristallino e viene segnalato che è più difficile disperdere nanotubi in questo materiale rispetto ai polimeri amorfi polari come il policarbonato. A causa di interazioni basse tra polipropilene e nanotubi degli agglomerati primari di nanotubi sono difficili da disperdere portando a concentrazioni più elevate di percolazione. Il PP nel master presenta MFI pari a 12 g/10 min; gli altri PP utilizzati hanno rispettivamente MFI pari a 8 g/10 min e 2 g/10 min.

Lo studio ha permesso di determinare mediante analisi elettriche l'esistenza di una soglia di percolazione compresa tra 1% (per il PP MFI 12) e 2% (PP MFI 2). Secondo gli autori, la percolazione più bassa ottenuta utilizzando il PP a più bassa viscosità (e alto MFI) nella diluizione con il masterbatch è dovuta a una migliore bagnabilità e migliore dispersione dei nanotubi nella matrice polimerica. Lo stesso studio ha dimostrato che il modulo elastico aumenta all'aumentare del contenuto di CNTs, mentre la deformazione a rottura diminuisce all'aumentare di tale carica. Le analisi morfologiche hanno permesso agli autori di confermare quanto determinato dalle altre analisi: si sono potuti osservare nel masterbatch agglomerati di nanotubi dispersi; al di sotto della concentrazione di percolazione si verifica la presenza di un network conduttivo, mentre al di sopra della percolazione i nanotubi sono strutture isolate non disperse. Sempre da analisi morfologiche si è potuto dimostrare come la migliore dispersione sia avvenuta utilizzando polimeri con alti MFI, simili al PP contenuto nel master.

Pan e colleghi [33] hanno utilizzato nel loro studio PP a MFI di 17 g/10min; via melt-blending sono stati ottenuti composti a varie composizioni (da 1 a 10% in CNTs). L'intervallo di percolazione per tale materiale è risultato compreso tra 1 e 2% di CNTs. Inoltre le analisi DMA hanno permesso di osservare un aumento dello storage modulus in seguito all'introduzione dei nanotubi.

Nel lavoro di Tjong e altri [34] sono stati prodotti per melt-blending vari composti PP-CNTs; questi sono stati successivamente caratterizzati con analisi elettriche e dielettriche. A seconda del grado di premiscelazione, si sono ottenute soglie di percolazione differenti: si è passati da 1.31% (vol) di CNTs a uno 0.22%. Gli autori ipotizzano che il migliore mescolamento iniziale migliori la dispersione dei CNTs nella matrice polimerica.

Muller e colleghi [35] hanno dimostrato che le condizioni di alimentazione nell'estrusione di composti PP/MWCNTs influenzano le caratteristiche meccaniche e elettriche dei composti risultanti. Nello studio sono stati utilizzati due differenti tipologie di nanotubi, differenti a seconda della compattezza della struttura, e un PP a MFI di 13 g/10min; da questi mediante l'impiego di un estrusore bivate sono stati ottenuti campioni a differenti % di CNTs, caricando le materie prime sia nella tramoggia che alternativamente mediante ingresso laterale. Si è potuto dimostrare che per i composti contenenti i CNTs presentanti struttura maggiormente compatta la migliore dispersione e la minore resistività elettrica sono raggiunte mediante ingresso in tramoggia; per i composti contenenti invece CNTs a struttura meno compatta si è rivelato migliore l'ingresso delle materie prime in estrusore mediante alimentazione laterale.

Dall'analisi dei precedenti studi, si è pertanto deciso di proseguire in questo studio con le modalità indicate nel capitolo seguente.

Capitolo 7

Produzione di nanocompositi polimerici a matrice PP

In questo capitolo verranno elencati i costituenti dei materiali compositi prodotti e i relativi parametri di produzione.

7.1 Materie prime

In questo studio sono stati formulati e prodotti dei composti polimerici polipropilene – nanotubi di carbonio. I costituenti di tali composti sono stati quattro tipi di polipropileni, ciascuno caratterizzato da un valore proprio di Melt Flow Index MFI, e due tipi diversi di nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNTs).

I polipropileni utilizzati sono i seguenti:

- PP Metocene™ MF 650 Y (Basell), MFI 1800;

Tabella 7.1 Caratteristiche del polipropilene Metocene™ Basell.

Typical Properties	Method	Value Unit
Physical		
Melt flow rate (MFR) (230°C/2.16kg)	ISO 1133	1800 g/10 min
Melt volume flow rate (230°C/2.16 kg)	ISO 1133	2500 g/cm ³

- PP Borflow™ HL 504 FB (Borealis), MFI 450;

Tabella 7.2 Caratteristiche del polipropilene Borealis.

Property	Typical Value <small>Data should not be used for specification work</small>	Test Method
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	450 g/10min	ISO 1133
Melting temperature (DSC)	161 °C	ISO 11357-3
Molecular weight distribution	Very narrow	

- PP isotattico 427896 (Aldrich), MFI 35;
- PP Hostalen™ PP N2122, polipropilene copolimero (Basell), MFI 2.

Tabella 7.3 Caratteristiche del polipropilene Basell.

Typical Properties	Method	Value	Unit
Physical			
Density	ISO 1183	0.90	g/cm ³
Melt flow rate (MFR) (230°C/2.16kg)	ISO 1133	2.0	g/10 min
Mechanical			
Tensile Stress at Break (23 °C)	ISO 527-1, -2	20	MPa
Tensile Stress at Yield (23 °C)	ISO 527-1, -2	25	MPa
Flexural modulus	ISO 178		
(23 °C, v = 0.05 mm/min, Secant)		1600	MPa
<i>Note: after 24 hours</i>			
(23 °C, v = 0.05 mm/min, Secant)		1650	MPa
<i>Note: after 48 hours</i>			
(23 °C, v = 0.05 mm/min, Secant)		1750	MPa
<i>Note: after 7 days</i>			
Impact			
Notched izod impact strength	ISO 180		
(23 °C)		20	kJ/m ²
(0 °C)		8	kJ/m ²
(- 20 °C)		7	kJ/m ²
Thermal			
Oxidation induction time (OIT) (210°C)	ISO 11357-6 / EN 728	25	min

I nanotubi di carbonio utilizzati sono i seguenti:

- MWCNTs Nanocyl™ NC7000;

Questi nanotubi sono prodotti mediante *catalytic carbon vapor deposition (CCVD)*.

Tabella 7.4 Caratteristiche dei nanotubi Nanocyl NC7000.

PROPERTY	UNIT	VALUE	METHOD OF MEASUREMENT
Average Diameter	nanometers	9.5	TEM
Average Length	microns	1.5	TEM
Carbon Purity	%	90	TGA
Metal Oxide	%	10	TGA
Amorphous Carbon	-	*	HRTEM
Surface Area	m ² /g	250-300	BET

* Pyrolytically deposited carbon on the surface of the NC7000

- MWCNTs Korea.

Dalle analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) (§ 8.5.1) si è visto come la struttura di tali nanotubi sia sostanzialmente simile a quella dei nanotubi Nanocyl.

7.2 Parametri di produzione

I campioni di PP a diversi tenori di MWCNTs sono stati ottenuti mediante melt blending in estrusore (paragrafo 5.1), cioè polimero e cariche sono stati premiscelati e dosati in tramoggia nel rapporto richiesto dal composito finale. Si è proceduto in un primo tempo alla produzione di un master all'8% di nanotubi N7000 e al 8% di nanotubi Korea, utilizzando per entrambi il PP a MFI 1800; successivamente gli altri composti sono stati ottenuti dai due master mediante diluizioni con i tre tipi di polipropilene.

Sono stati misurati i parametri di processo al fine di controllare eventuali valori anomali che potrebbero causare la degradazione del polimero. Inoltre, si è verificato se il contenuto delle cariche influenzi o meno questi parametri.

Si è scelto di mantenere costante la velocità di rotazione delle due viti in modo da esercitare delle forze di taglio comparabili per i diversi campioni.

Le temperature delle resistenze e la velocità delle viti sono stati impostati in base all'esperienza su precedenti nanocompositi, perciò non c'è stato uno studio preliminare per lo specifico materiale oggetto della nostra attività.

La temperatura incide in modo fondamentale sul lavoro di miscelazione. Lavorando ad alte temperature, e quindi a più bassa viscosità del polimero, lo shear impresso dalle viti è inferiore: la pressione in uscita e l'entità del lavoro impresso dalle viti variano infatti entrambe in funzione della viscosità del materiale. È logico inoltre ipotizzare che, a parità di temperatura di esercizio, lavorando ad alto numero di giri vite, il tempo di permanenza del polimero all'interno del corpo dell'estrusore risulti inferiore, ma contemporaneamente gli sforzi impressi al materiale (determinanti per la disgregazione della carica) aumentino.

La corrente fornita al motore è proporzionale alla radice quadrata della potenza utilizzata per assicurare una rotazione costante alle viti. Da qui si capisce che l'amperaggio è legato all'entità della resistenza che si oppone al moto rotativo delle viti, ossia alla viscosità del fuso. La corrente come indice di viscosità del fuso risulta essere meno preciso della pressione misurata all'uscita dell'estrusore. Anch'essa fornisce informazioni di tipo reologico perché dipende dalle perdite di carico in prossimità della filiera.

La temperatura è stata misurata tramite termocoppie in diverse zone lungo la camera dell'estrusore, in modo da assicurare il profilo termico prefissato. In base a queste misure, infatti, si regola la temperatura delle resistenze. Un ultimo rilevamento termico viene effettuato all'uscita della filiera, che fornisce la temperatura del fuso a fine estrusione. Qualora questa fosse eccessivamente più elevata rispetto quella di set-up, il polimero sarebbe a rischio di degradazione. Infatti, una situazione del genere è dovuta all'eccessivo riscaldamento del fuso a causa di forze di taglio troppo elevate e non alla conduzione del calore da parte delle resistenze.

I valori di temperatura rilevati dalle termocoppie nelle zone di estrusione sono rappresentati in tabella 7.5. T_1 è la temperatura della zona sottostante la tramoggia di carica, T_2 - T_5 sono relative a zone via via verso la filiera, mentre T_{melt} è la temperatura del fuso in uscita.

Tabella 7.5 Parametri di processo del melt blending per i diversi campioni.

PP	%MWCNTs N7000	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]	T ₄ [°C]	T ₅ [°C]	T _{fuso} [°C]	P [bar]	I [%]
Borealis MFI 450	0	150	170	170	160	160	164	28	50
	0.25	150	170	170	160	160	162	27	49
	0.5	150	170	170	160	160	161	28	48
	1	150	170	170	160	160	161	27	48
	2	150	170	170	160	160	161	28	48
	4	150	170	170	160	160	161	32	48
	6	150	170	170	160	160	162	35	48
Aldrich MFI 35	0	150	170	170	160	160	162	33	52
	0,25	150	170	170	160	160	161	31	52
	0.5	150	170	170	160	160	161	29	51
	1	150	170	170	160	160	162	28	51
	2	150	170	170	160	160	162	25	50
	4	150	170	170	160	160	162	23	48
Basell MFI 2	0	150	170	170	170	175	176	55	54
	0,5	150	170	170	170	175	177	20	54
	1	150	170	170	170	175	177	20	54
	2	150	170	170	170	175	176	21	54
	4	150	170	170	170	175	177	24	53
PP	%MWCNTs Korea	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]	T ₄ [°C]	T ₅ [°C]	T _{fuso} [°C]	P [bar]	I [%]
Borealis MFI 450	0	150	170	170	160	160	164	28	50
	0.5	150	170	170	160	160	161	27	49
	1	150	170	170	160	160	162	27	48
	2	150	170	170	160	160	162	26	48
MFI 1800	0	150	160	160	150	150	151	19	46
	8 (Master N7000)	150	160	160	150	150	152	45	48
	8 (Master Korea)	150	160	160	150	150	152	41	48

T₁ è minore delle altre, non fonde completamente il polimero, evitando che agisca da tappo nei confronti del flusso di alimentazione sovrastante. Dopodichè il profilo di temperatura si stabilizza sui 160-170°C. Si osserva che l'andamento rimane invariato al variare del contenuto delle cariche e che T_{melt} è circa uguale a T₅. Ciò sta ad indicare che non ci sono

stati fenomeni di surriscaldamento del fuso a causa di intensificazioni delle forze di taglio, dovute alla presenza dei MWCNTs.

Sempre in tabella 7.5 sono rappresentati i valori di pressione del fuso in uscita dall'estrusore e di corrente fornita al motore dell'impianto affinché fornisca una velocità di rotazione delle viti di 50 rpm. Per valutare l'andamento della pressione occorre tener presente che tale parametro è influenzato dalla somma degli effetti dovuti dai CNTs e dal PP MFI 1800 presente nel master. In particolare la presenza di PP MFI 1800 fa diminuire la pressione, rendendo il materiale più fluido, favorendo così lo scorrimento, mentre l'aumento della % di CNTs determina un effetto contrario, alzando la pressione (la presenza di agglomerati di CNTs rendono più difficile lo scorrimento).

Successivamente alla granulazione tramite melt blending del nanocomposito, i pellets sono stati introdotti in un impianto di stampaggio a compressione, ottenendo tutti i provini richiesti per effettuare le prove di caratterizzazione.

In tabella 7.6 sono rappresentati i parametri relativi al processo di stampaggio a compressione.

Tabella 7.6 Parametri di processo dello stampaggio a compressione.

Condizioni	Parametri	Fase 1	Fase 2	Fase 3
1°	Temperatura (°C)	165	165	40
	Tempo (s)	120	90	600
	Pressione (bar)	0	5	10
2°	Temperatura (°C)	200	200	40
	Tempo (s)	180	60	600
	Pressione (bar)	0	5	10
1°+2°	Temperatura (°C)	200	200	40
	Tempo (s)	300	150	600
	Pressione (bar)	0	5	10

Sono state utilizzate condizioni operative differenti per lo stampaggio dei provini di forma circolare per le prove elettriche (1° condizione) e per lo stampaggio dei provini di forma rettangolare per le prove meccaniche e dinamo-meccaniche (1°+2° condizione). Questo si è reso necessario a causa della ripetuta presenza di bolle nei campioni di forma rettangolare in seguito all'utilizzo delle prime condizioni: i campioni prodotti con l'impiego delle prime condizioni sono stati nuovamente pressati alle seconde condizioni (a T più elevate).

Capitolo 8

Parametri e risultati sperimentali

In questo capitolo verranno discussi i risultati sperimentali ottenuti per ogni tipologia di analisi condotta nel corso dello studio.

8.1 Proprietà meccaniche

Il potenziale dei nanotubi di carbonio come strutture di rinforzo dipende dall'abilità nel disperderli all'interno della matrice in modo omogeneo e sulla capacità di trasferire il carico meccanico dalla matrice ai nanotubi. Quando l'adesione interfacciale tra le fasi è debole, il carico non viene trasferito al nanotubo che non potrà svolgere la sua azione di rinforzo. Inoltre, i nanotubi si comportano come buchi o difetti nanostrutturati, introducendo concentrazioni di tensioni localizzate e si perdono i potenziali benefici.

Queste difficoltà ostacolano la realizzazione dei nanocompositi ad alte prestazioni basati sui CNTs.

In conseguenza vi sono molti esperimenti che dimostrano miglioramenti solamente modesti in resistenza e rigidezza del polimero a seguito della incorporazione dei CNTs. Xia e colleghi [36] hanno preparato un composito polipropilene PP-CNTs dove una buona dispersione è stata ottenuta utilizzando un innovativo processo di polverizzazione nanomeccanica. Si è riscontrato solo un modesto incremento del 8.8% nel modulo elastico, per un composito con un carico in peso di nanotubi di carbonio del 3%. I modesti miglioramenti nelle proprietà meccaniche sono in gran parte dovuti al debole legame all'interfaccia tra CNTs e matrice.

Nel nostro caso la caratterizzazione meccanica è stata effettuata mediante prove a flessione, a temperatura ambiente.

8.1.1 Prova di flessione a tre punti

Le prove di flessione non sono state condotte secondo la norma ASTM D 790M, in quanto le dimensioni dei provini non corrispondevano alle specifiche. I parametri impostati sono i seguenti: temperatura ed umidità ambiente, velocità di discesa della traversa 2 mm/min, precarico 1 N, sezione dei provini 2.00x12.60 mm, distanza tra i sostegni 32 mm.

Le curve sforzo – deformazione relative ai provini che arrivano a rottura presentano un andamento tipico dei polimeri fragili (o limitatamente duttili): sono costituite da un tratto elastico lineare e alcune da un limitato tratto plastico caratterizzato dallo snervamento, a cui segue la rottura. Invece, le curve sforzo – deformazione relative ai provini che non arrivano a rottura presentano un andamento tipico dei polimeri duttili: sono costituite da un tratto elastico lineare e da uno plastico caratterizzato dallo snervamento, a cui segue la strizione. In questo caso il carico di snervamento coincide con il carico massimo. Dopo il tratto relativo alla strizione, il valore del carico aumenta molto con ridotte variazioni di deformazione.

Nelle figure seguenti si riportano gli andamenti della deformazione a rottura e della sollecitazione massima dei composti PP – CNTs (con PP a diversi MFI) in funzione del contenuto di CNTs.

Non tutti i provini sono arrivati a rottura, in particolare il PP Aldrich a MFI 35, e tutti i composti PP Basell a MFI 2 – CNTs (eccetto la miscela al 4%). Tali punti non risultano quindi presenti nel grafico della deformazione a rottura. Per tali composti nella rilevazione della sollecitazione massima si è considerata una deformazione superiore al 7% e successivamente si è riportato come sollecitazione massima il carico a snervamento, successivo a tale deformazione.

Si può osservare dai grafici che la deformazione a rottura per i composti a PP MFI 450 all'incrementare del contenuto di nanotubi prima aumenta, e successivamente (al 0,5% di

nanotubi) diminuisce, anche se la variazione è ridotta. Nei composti contenenti PP MFI 35 la deformazione a rottura decresce notevolmente all'aumentare della % di nanotubi, portando a rottura il PP tal quale (che non era arrivato a rottura).

Analizzando i grafici relativi alla sollecitazione, si può osservare in generale l'andamento visto per la deformazione del PP MFI 450: al crescere del tenore di nanotubi, si verifica dapprima un aumento della sollecitazione massima, e in seguito una diminuzione. Osservando meglio tali curve, si può notare che la diminuzione si verifica a composizioni % successive alla soglia di percolazione (ottenuta da prove elettriche, §8.3). Oltre tale soglia si ha un infragilimento del materiale.

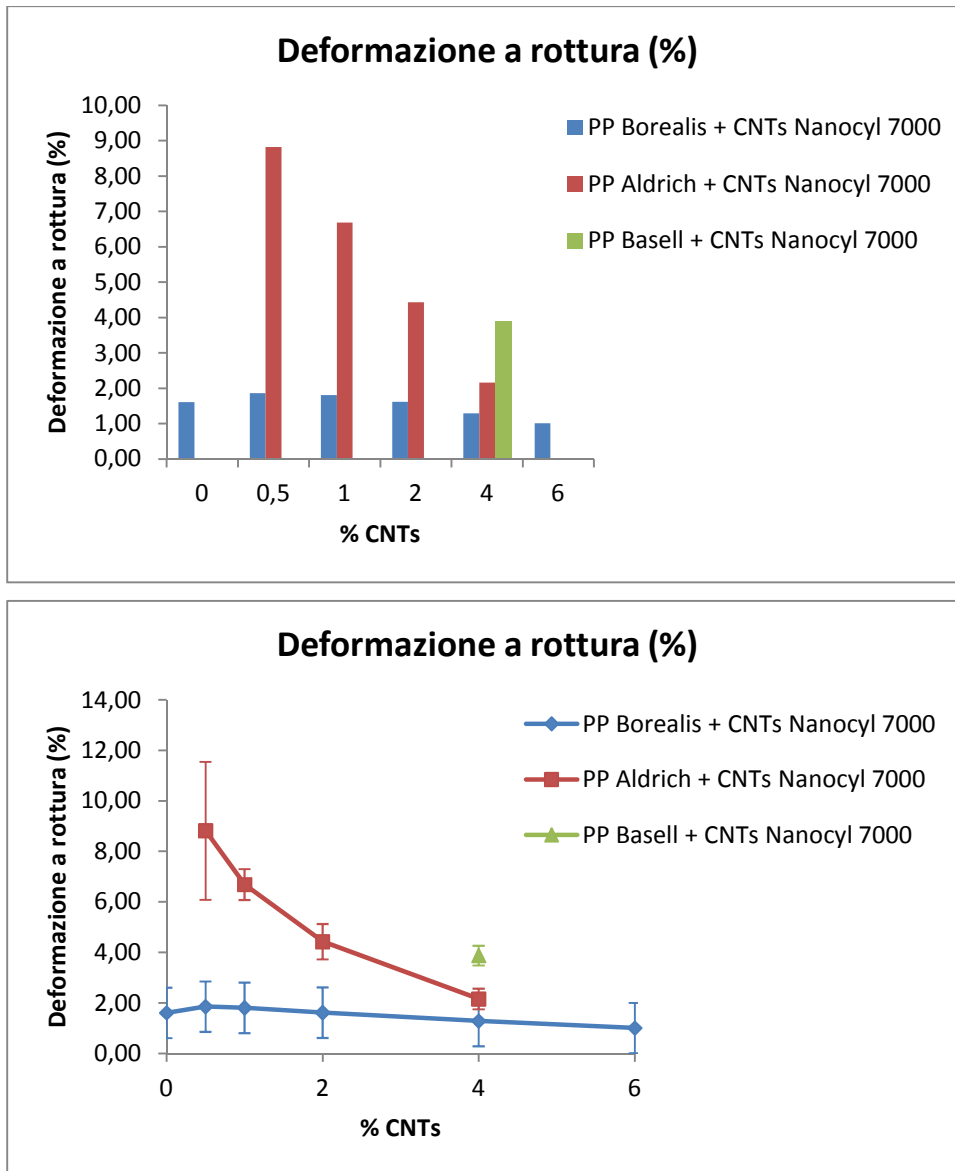


Figura 8.1 Deformazione percentuale a rottura in funzione della quantità di nanocariche.

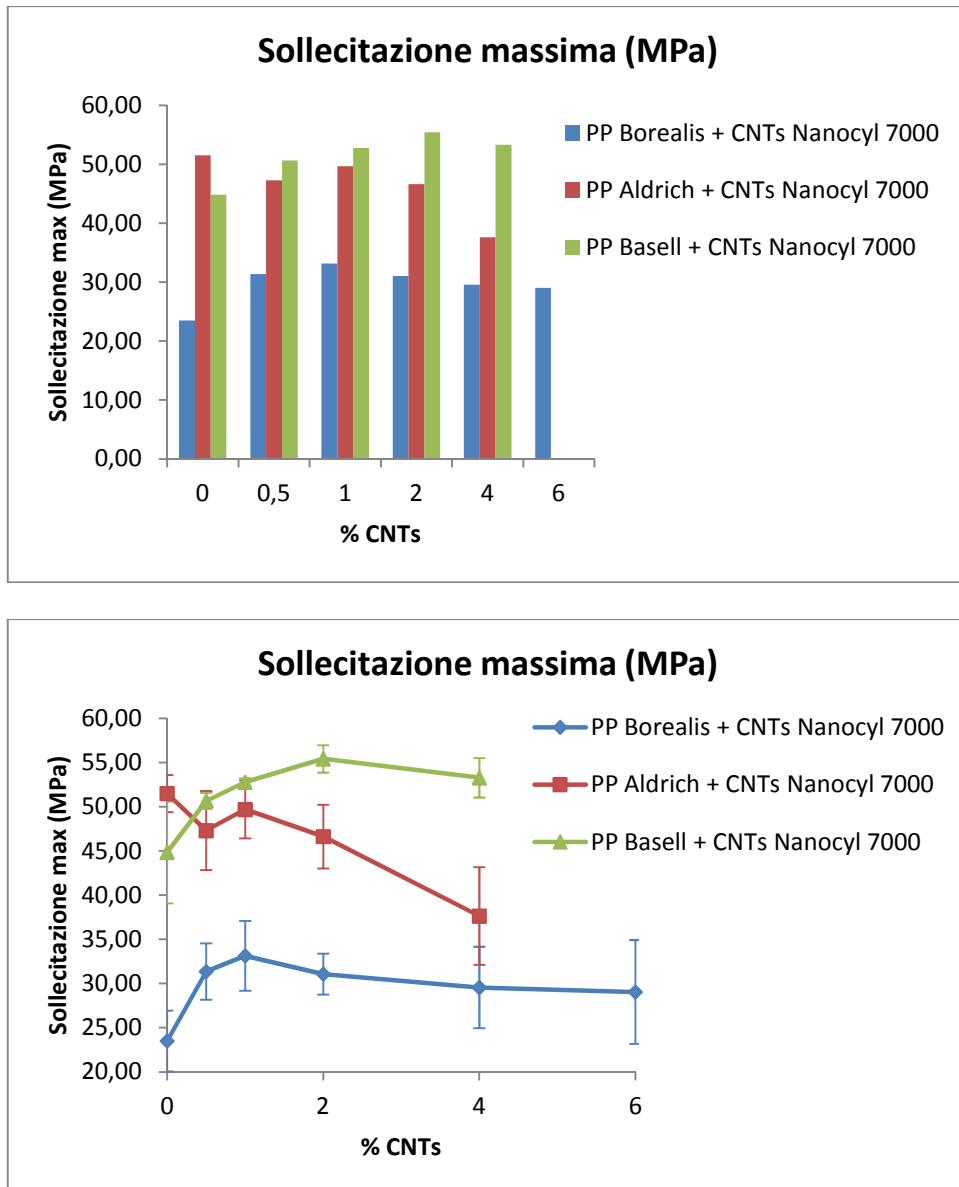


Figura 8.2 Sollecitazione massima a flessione in funzione della quantità di nanocariche.

Micusik e colleghi [32] hanno osservato in sistemi PP-MWCNTs una notevole diminuzione della deformazione a rottura all'aumentare del contenuto di nanotubi, senza un corrispondente aumento di resistenza, e un considerevole aumento del modulo elastico. Secondo gli autori, questo rappresenta una insufficiente interazione interfacciale tra i componenti.

Per il calcolo del modulo elastico, il software ha permesso di tracciare la retta tangente alle curve stress-strain nel tratto di deformazione lineare, dalla cui pendenza è stato calcolato il modulo elastico.

L'influenza della cariche si osserva in figura 8.3: i nanotubi aumentano sensibilmente il modulo elastico. Idealmente, cioè supponendo un'assoluta adesione interfacciale tra carica e matrice, il valore del modulo elastico del materiale dovrebbe essere dato dalla cosiddetta *regola delle fasi* [37]:

$$E_{composito} = E_{matrice} \cdot V_{matrice} + E_{cariche} \cdot V_{cariche} \quad (8.1)$$

dove E e V sono rispettivamente i moduli elastici e le frazioni volumetriche dei diversi componenti.

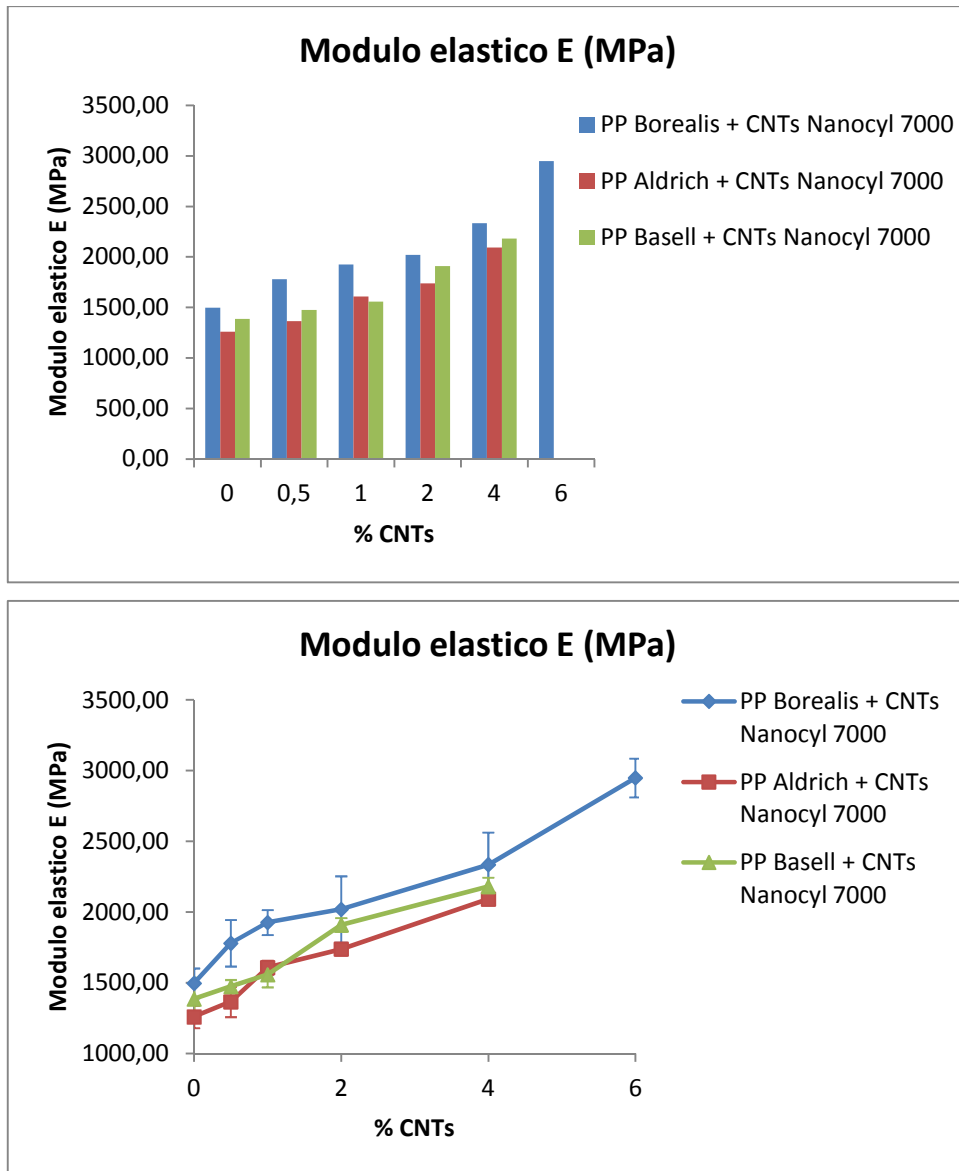


Figura 8.3 Modulo elastico a flessione in funzione della quantità di nanocariche.

Nel calcolo del modulo elastico, per maggiore correttezza, andrebbero considerati i contributi al modulo elastico dovuti alla presenza nel composto stesso sia dei nanotubi, sia del PP Metocene a MFI 1800, con cui è stato prodotto il master iniziale (8% in nanotubi). Tale dipendenza è stata determinata per i composti con PP a differenti MFI; i risultati sono riportati in figura 8.4.

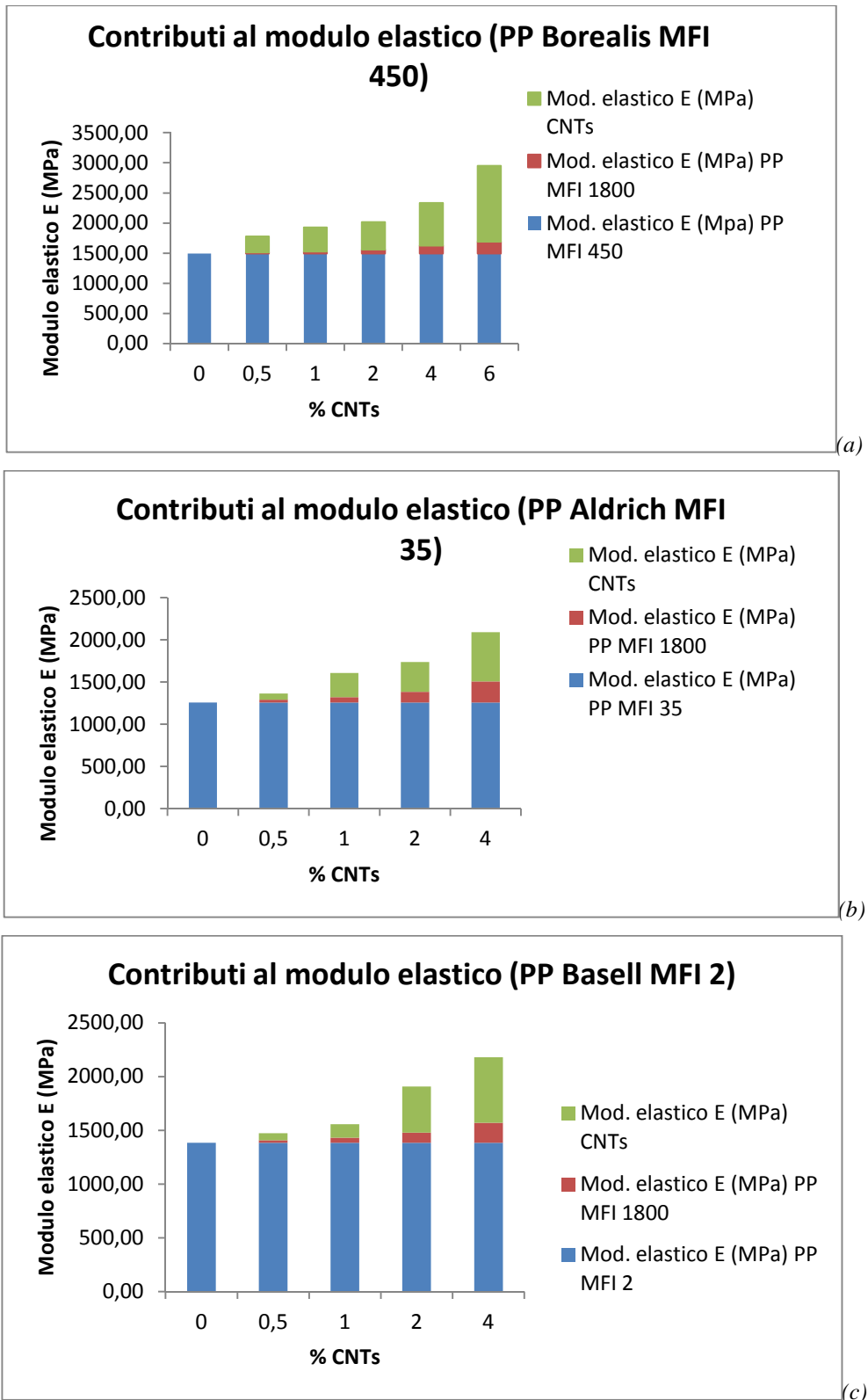


Figura 8.4 Contributi al modulo elastico a flessione in funzione della quantità di nanocariche.

Si può osservare che il contributo al modulo elastico dovuto al PP a MFI 1800 (presente nel master) cresce limitatamente, mentre assume sempre maggiore importanza il contributo legato ai nanotubi di carbonio.

Concludendo, la presenza di nanotubi di carbonio determina:

- un peggioramento delle caratteristiche di deformazione a rottura: ciò è legato sia al passaggio da comportamento duttile a fragile (dovuto a aumento di rigidità) sia alla presenza di agglomerati residui di nanotubi che fungono da inneschi di frattura (per la bassa interazione interfacciale con la matrice);
- un aumento sensibile di rigidità (del 100% per il PP MFI 450 con il 6 % di CNTs);
- un aumento del modulo elastico.

8.2 Proprietà termiche

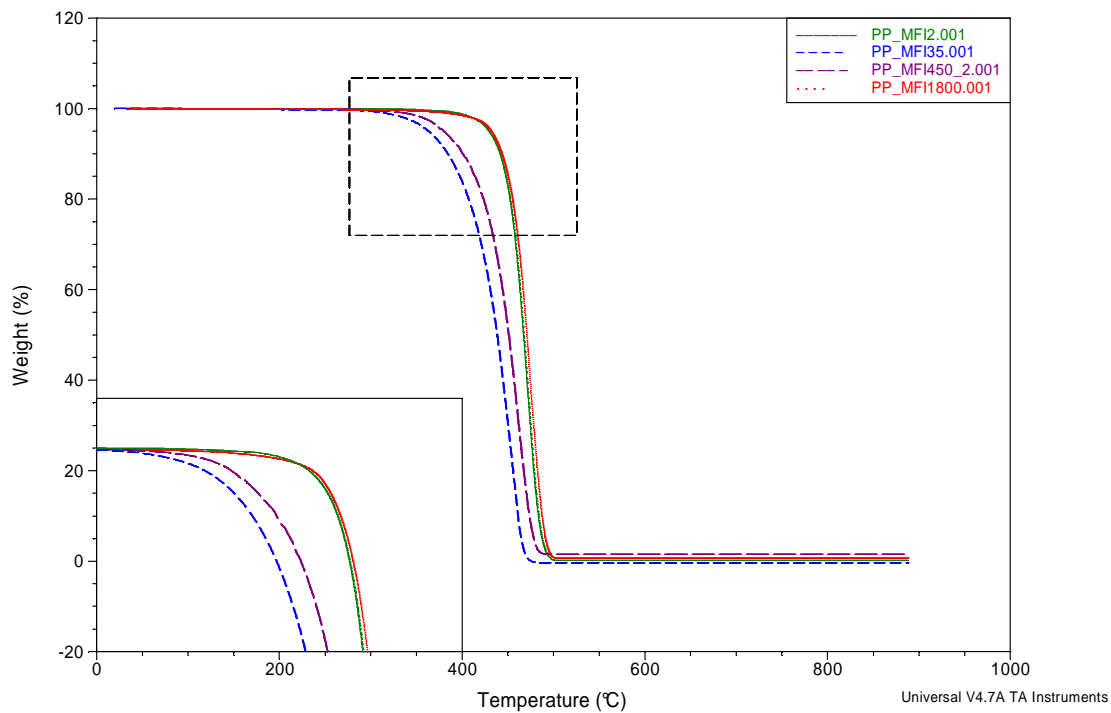
8.2.1 Analisi termo gravimetriche (TGA)

L'analisi termogravimetrica è utile per misurare il residuo in seguito ad un trattamento di decomposizione termica o termo-ossidativa del materiale. Da tale risultato è possibile risalire alla percentuale di carica presente prima dell'analisi, in modo da verificarne la vicinanza o meno al valore nominale. Inoltre, effettuando l'analisi su più campioni, è possibile osservare il grado di dispersione secondo la quantità di cariche, in modo da avere un'idea riguardo l'omogeneità dei campioni.

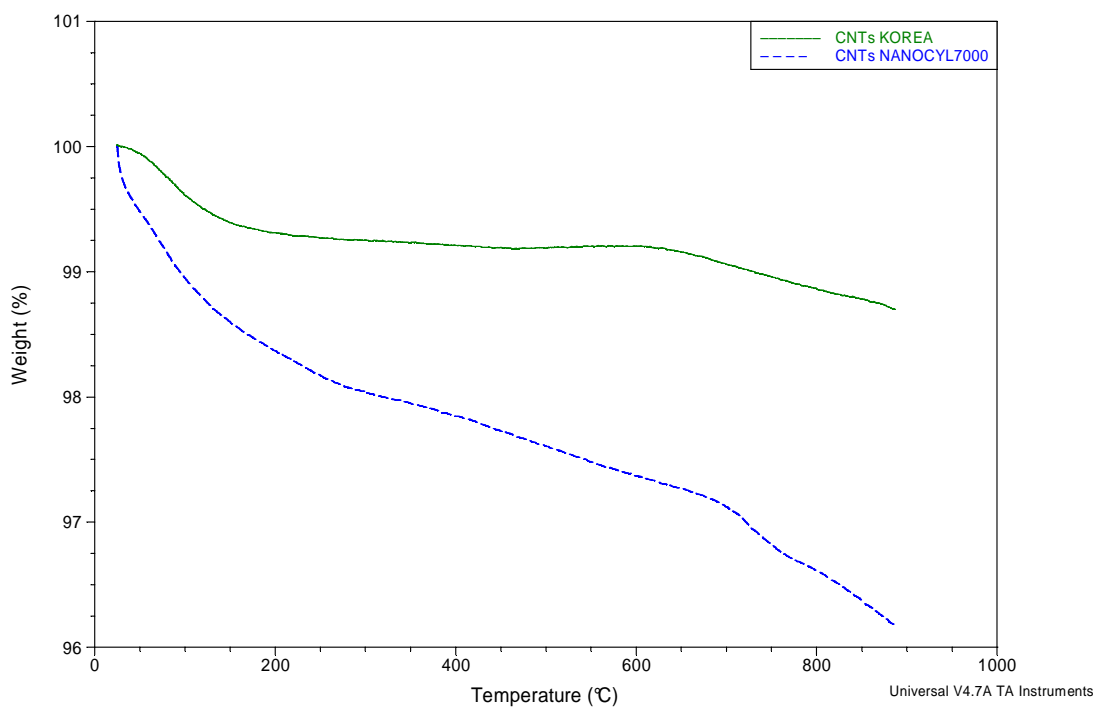
Altra informazione ottenibile da questa analisi è la temperatura di decomposizione termica o termo-ossidativa e la sua dipendenza dal contenuto di nanotubi. La temperatura alla quale avviene la massima velocità di perdita di peso è stata ottenuta rilevando il valore massimo della derivata prima.

Le analisi TGA sono state effettuate secondo rampe di temperatura fino a 900°C a 20°C/min in atmosfera inerte (azoto), con portata del flusso di 100 cm³/min, utilizzando portacampioni di allumina.

Nella figura seguente (fig. 8.5) si riportano le curve di degradazione dei singoli componenti (PP a MFI diversi, CNT N7000 e Korea).



(a)



(b)

Figura 8.5 Curve da analisi TGA in azoto dei PP (a) e dei MWCNTs (b).

- Figura 8.5a. Il PP degrada in condizioni inerti ad una temperatura compresa tra 430 e 470°C;
- Figura 8.5b. I nanotubi, in presenza di azoto, essendo ottimi conduttori termici risultano particolarmente stabili.

Queste analisi permettono di ottenere il grado di purezza dei nanotubi.

Il sistema a due equazioni e due incognite utilizzato per il calcolo dei residui, ad una temperatura prefissata, è il seguente:

$$\text{Bilancio totale:} \quad X_{MWCNT} + X_{PP} = 100 ; \quad (8.2)$$

$$\text{Bilancio in azoto:} \quad N_{MWCNT} \cdot X_{MWCNT} + N_{PP} \cdot X_{PP} = N_{tot} ; \quad (8.3)$$

dove:

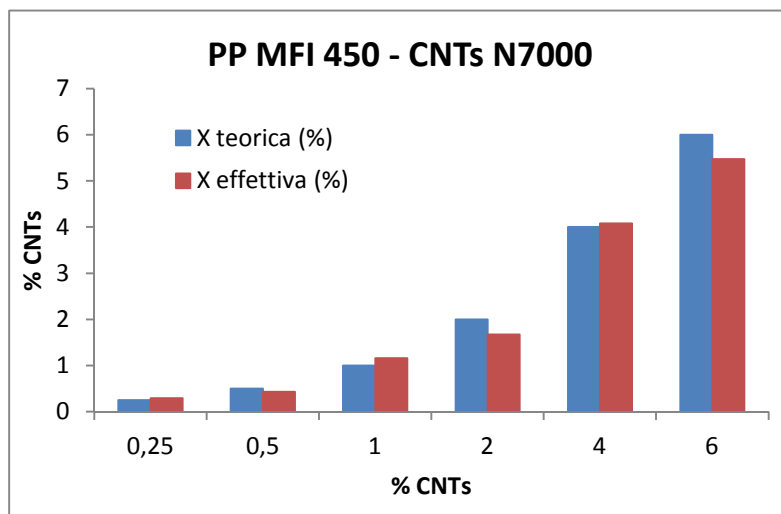
N_{MWCNT}, N_{PP} = residui % in azoto dei due componenti puri

N_{tot} = residui % in azoto dei composti (a differenti composizioni di NWCNT)

X_{MWCNT}, X_{PP} = frazioni ponderali % sperimentali dei due componenti puri in ciascun composto.

È stato possibile misurare il residuo in azoto sui campioni al variare di MWCNTs (figura 8.6).

I valori sperimentali si discostano limitatamente da quelli nominali, probabilmente per errori di tipo strumentale e sistematico.



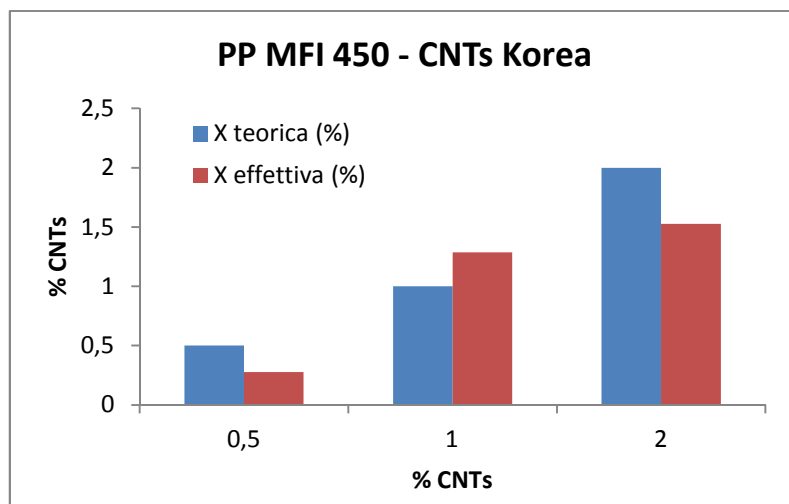
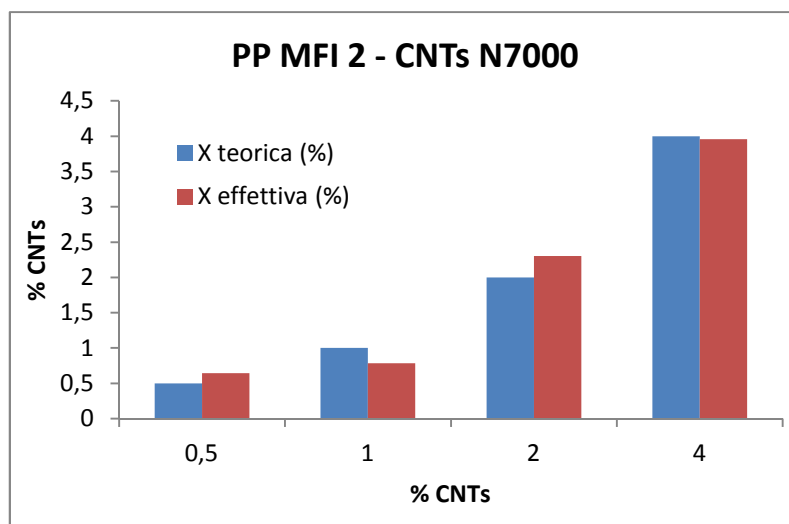
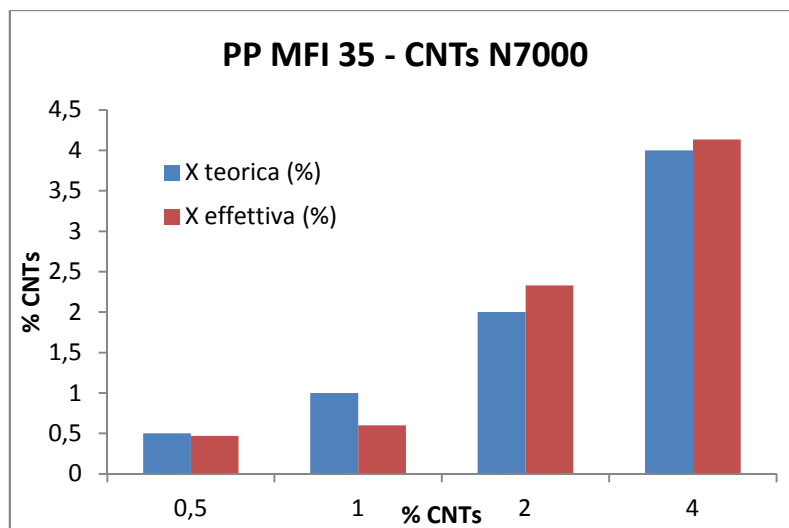
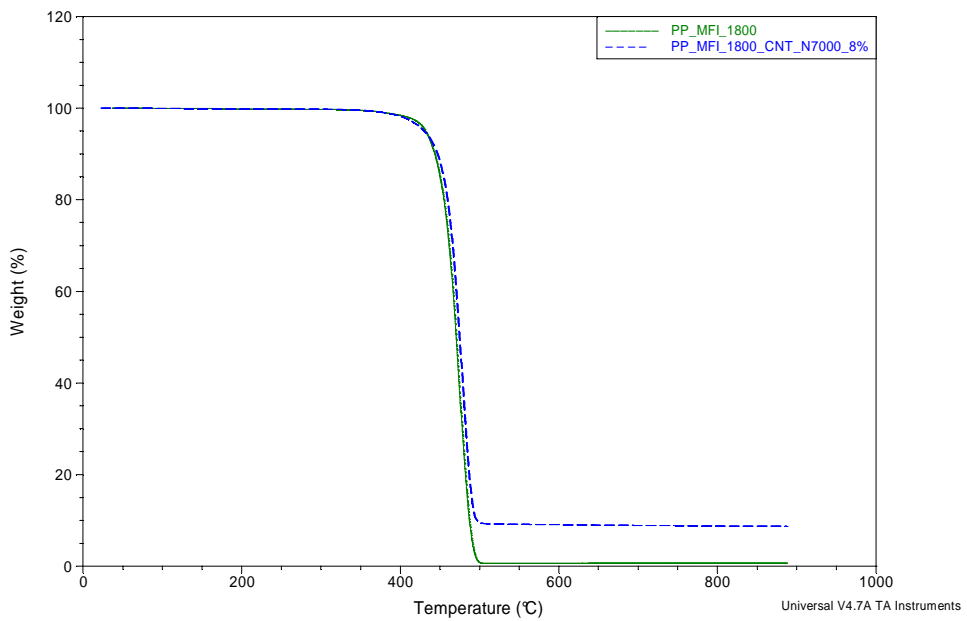
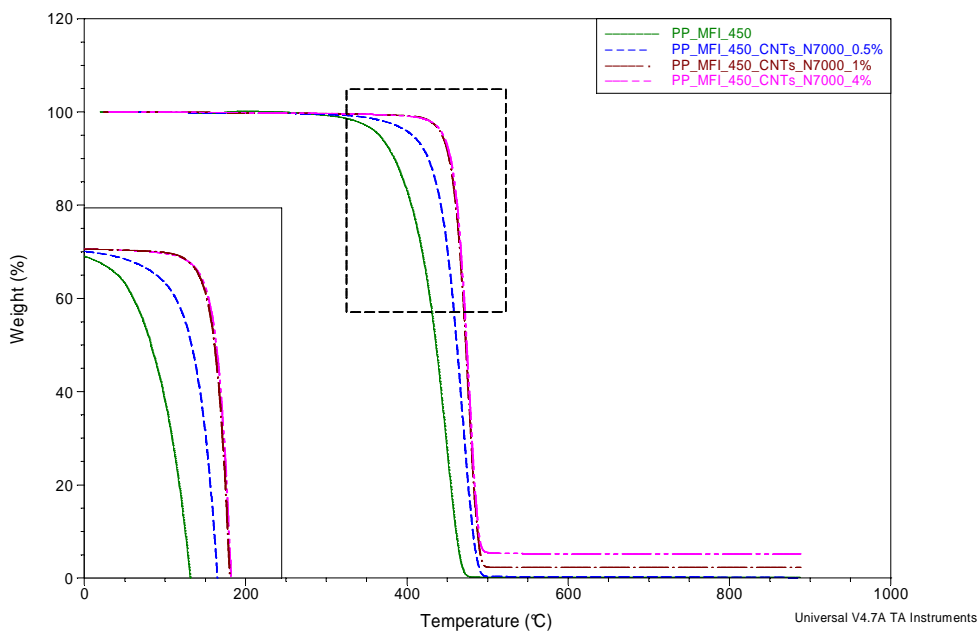


Figura 8.6 Confronto tra i valori sperimentali e quelli nominali del contenuto di MWCNTs.

Analizzando i campioni contenenti nanotubi di carbonio si nota un aumento della temperatura di degradazione (figure 8.7, 8.8). Facendo riferimento alla figura 8.7a, si può osservare come tale effetto sulla stabilità termica sia dovuto principalmente al PP MFI 1800 presente nel master (8%), piuttosto che alla presenza dei nanotubi. Infatti le curve determinate mediante analisi TGA del PP MFI 1800 e del master risultano quasi sovrapposte. Si nota inoltre che il residuo non degradato aumenta all'aumentare della carica.



(a)



(b)

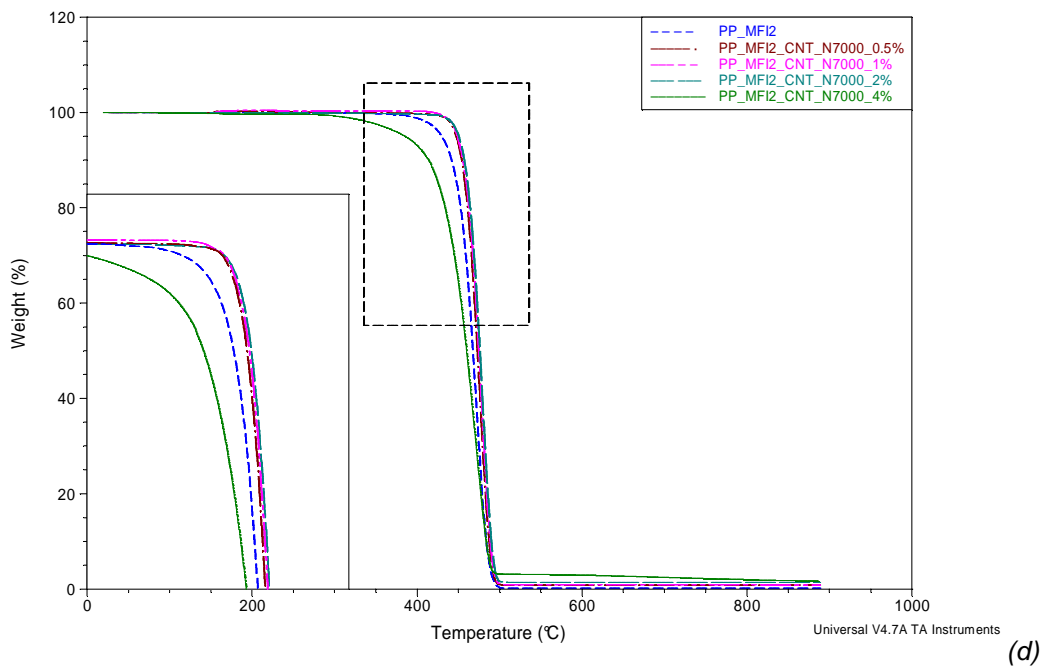
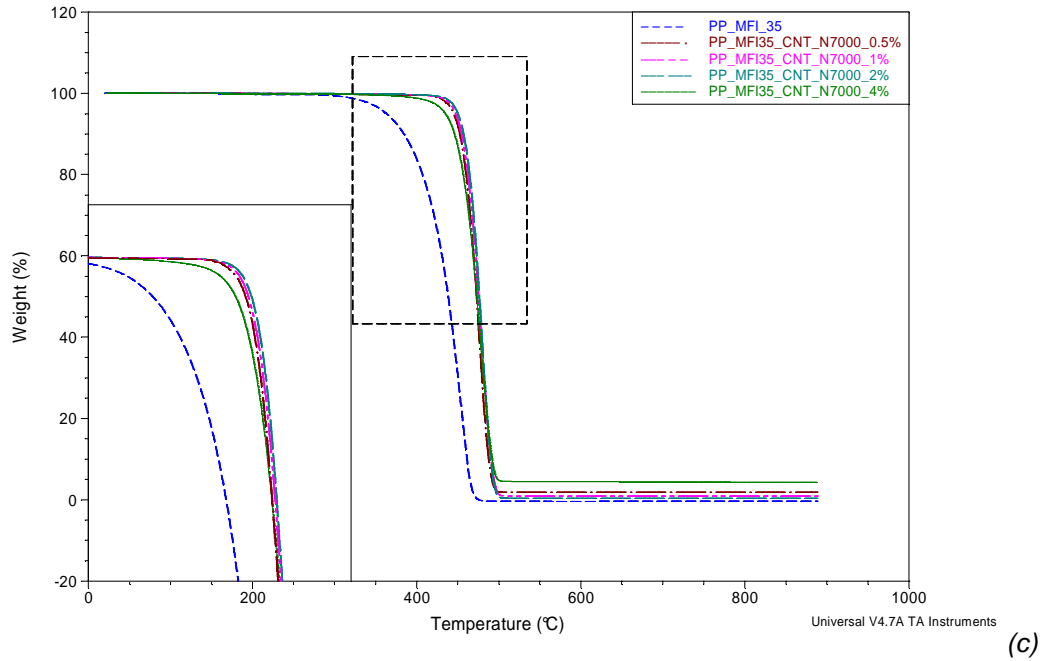


Figura 8.7 Curve da analisi TGA in azoto al variare del contenuto di MWCNTs N7000 nel PP MFI 1800 (master) (a), nel PP MFI 450 (b), nel PP MFI 35 (c), e nel PP MFI 2 (d).

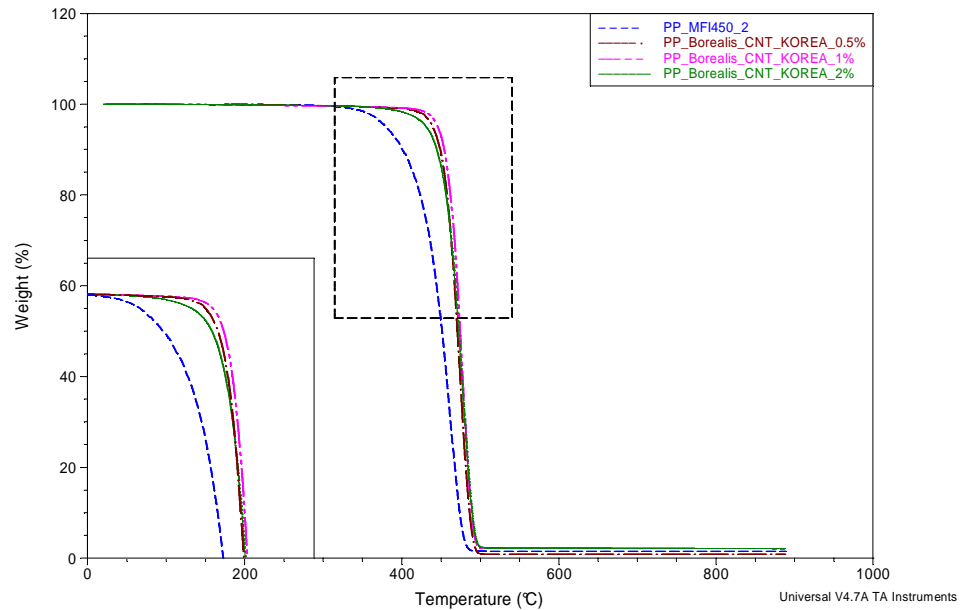


Figura 8.8 Curve da analisi TGA in azoto al variare del contenuto di MWCNTs Korea nel PP MFI 450.

L'effetto dei nanotubi osservato non risulta conforme a quanto riportato da molti articoli. Marosfi e colleghi [38] hanno osservato sensibili aumenti della temperatura di degradazione in sistemi PP-CNT prodotti per miscelazione del fuso. Secondo gli autori ciò è dovuto all'effetto barriera esercitato dai nanotubi e all'effetto stabilizzante dovuto alle interazioni con la matrice. Queste aumentano l'energia di attivazione della degradazione e la ritardano per la migliore distribuzione del calore superficiale all'interno del materiale, buon conduttore termico per via dei nanotubi. Nel caso in esame, invece, la maggiore stabilità dei nano composti è dovuta quasi esclusivamente dal PP a MFI 1800 presente nel master iniziale.

8.2.2 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale fornisce una misura delle temperature di transizione vetrosa, più precisa rispetto alle informazioni ottenibili dall'analisi dinamo-meccanica.

Le analisi DSC sono state condotte secondo cicli di riscaldamento-raffreddamento-riscaldamento in modo da annullare qualsiasi pretensionamento. L'intervallo di temperatura di prova è 20 - 220°C per poter rilevare le due transizioni desiderate. Il gradiente termico utilizzato è di 10°C/min, il flusso di azoto di 50 ml/min.

A tale scopo sono stati sottoposti alle analisi i campioni di PP tal quale (a MFI diversi) e con il 0.5 - 2 - 4% di CNT.

Si riportano in figura 8.9 i grafici relativi alle analisi DSC dei composti PP (a MFI 450, 35 e 2 rispettivamente) – CNTs a composizione 0% e 4% (figure da 8.8 a 8.10), e in figura 8.10 il grafico relativo all'analisi DSC del campione di PP MFI 1800.

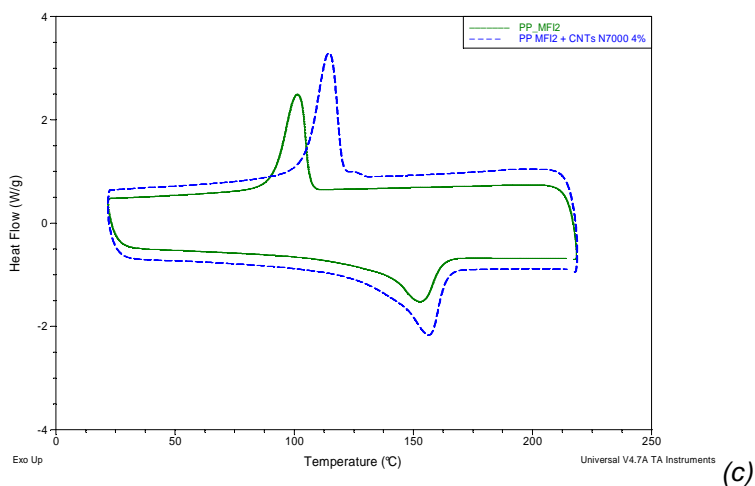
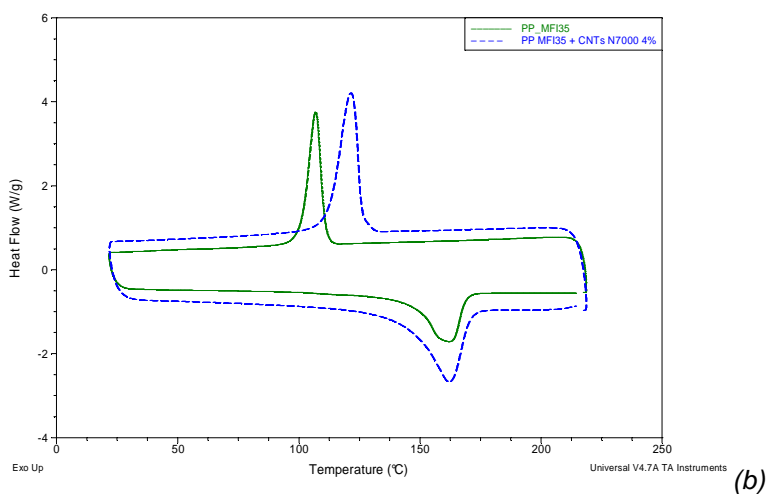
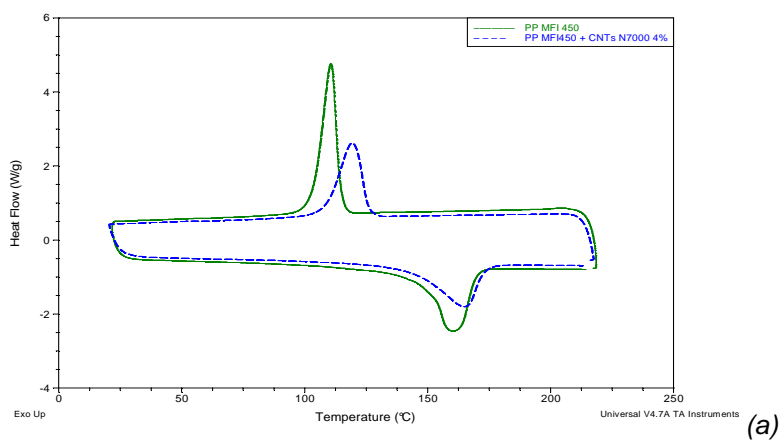


Figura 8.9 Curve da analisi DSC per i composti PP – CNTs (con PP MFI 450 (a), PP MFI 35 (b), PP MFI 2 (c)).

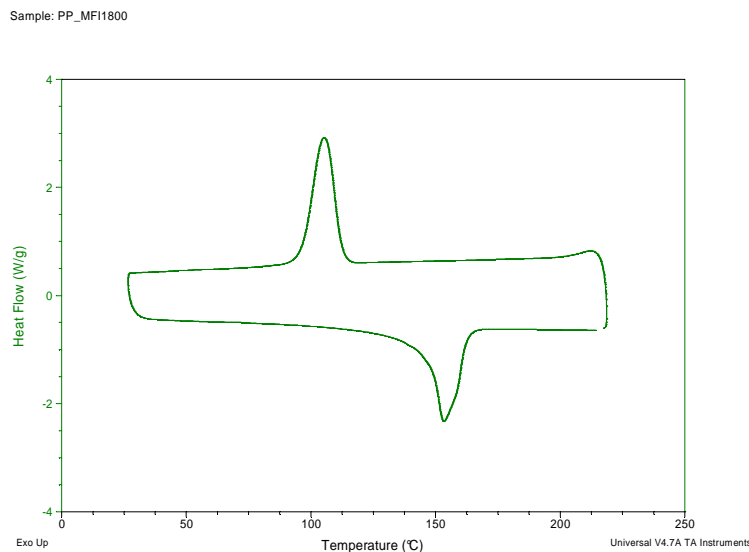


Figura 8.10 Curve da analisi DSC per il PP MFI 1800.

Si riportano di seguito i grafici relativi alle temperature di fusione e di cristallizzazione e entalpia di fusione, in funzione del contenuto di nanotubi relativi a composti con PP a diverso MFI (figure da 8.11 a 8.13). I valori di temperatura sono stati ottenuti considerando il picco di calore nel ciclo di riscaldamento (per la T di fusione), e considerando il picco di calore nel ciclo di raffreddamento (per la T di cristallizzazione). Il valore di entalpia di fusione è stato determinato integrando il picco di calore nel ciclo di riscaldamento.

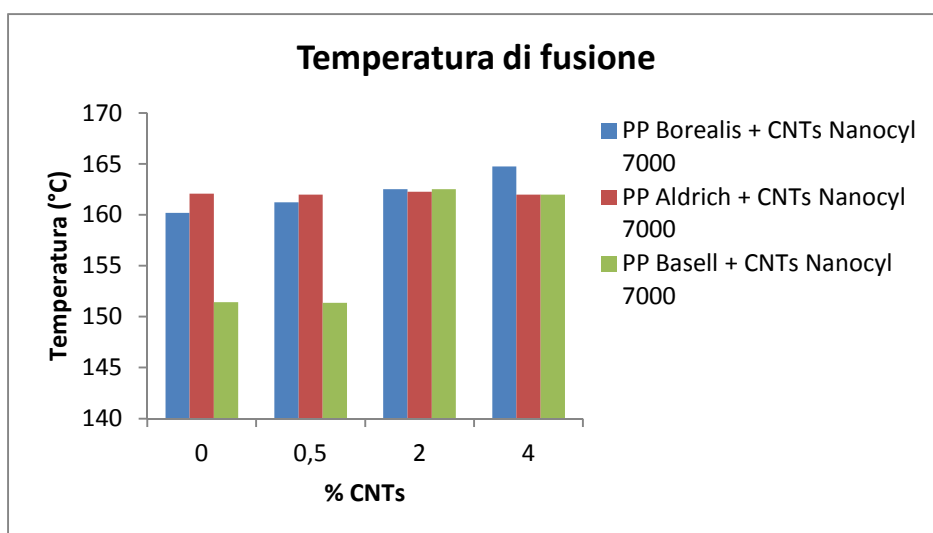


Figura 8.11 Temperatura di fusione.

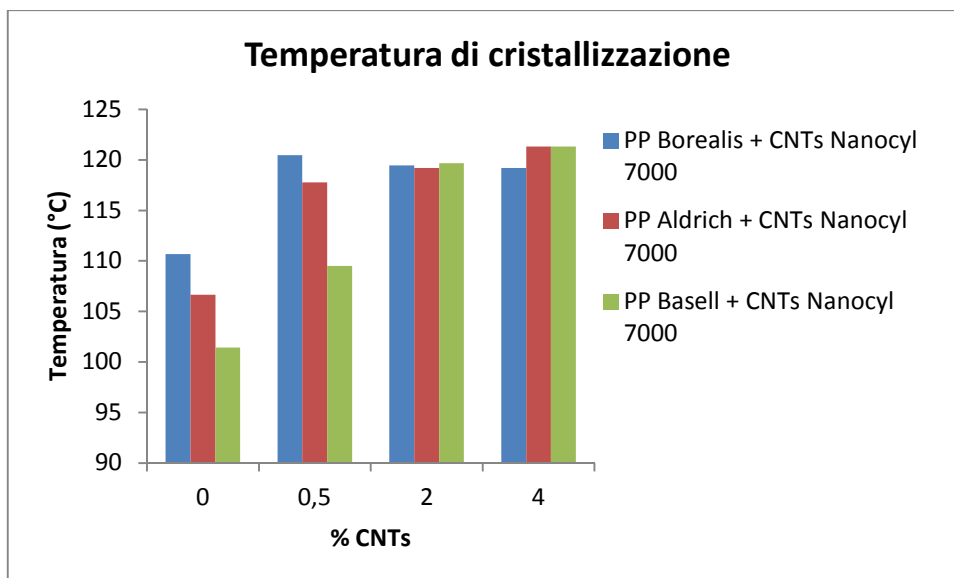


Figura 8.12 Temperatura di cristallizzazione.

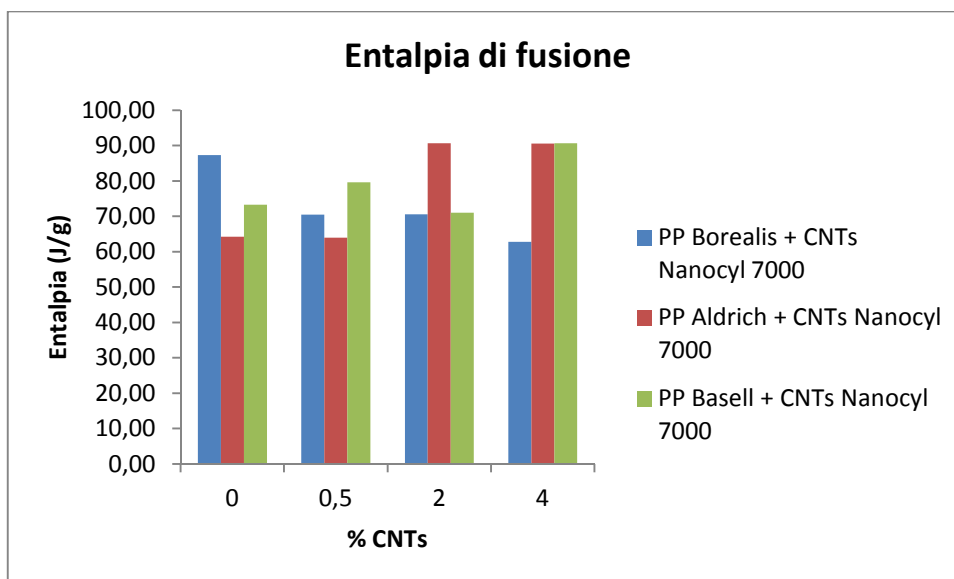


Figura 8.13 Entalpia di fusione.

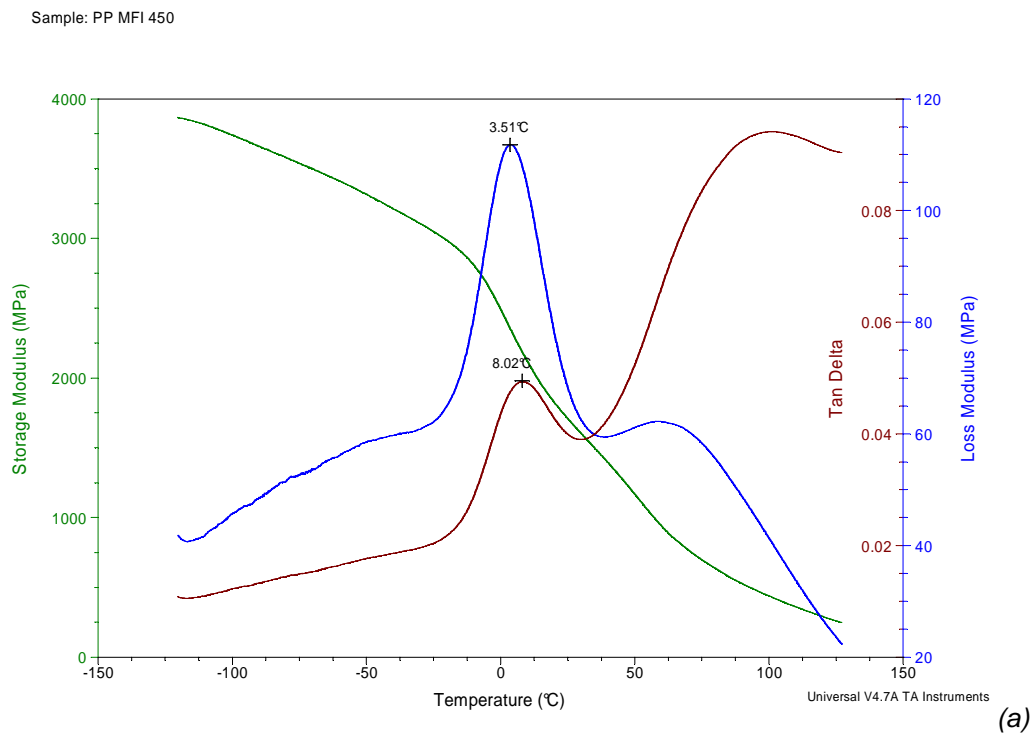
Dai grafici sopra riportati si può osservare che la temperatura di fusione del PP ($T=160-165^{\circ}\text{C}$) non subisce sostanziali variazioni in seguito all'aggiunta di nanotubi; si verifica un'eccezione per il PP MFI 2, che si suppone possa sentire maggiormente l'influenza del PP MFI 1800 presente nel master. La temperatura di cristallizzazione, al contrario, aumenta all'aumentare del contenuto di CNTs nei composti (a meno di errori sperimentali). Tale effetto, visibile nelle curve ottenute da analisi DSC come uno spostamento verso destra del picco superiore (relativo alla curva del ciclo di raffreddamento), può essere dovuto alla

nucleazione dei nanotubi stessi all'interno della matrice polimerica. Per il PP MFI 2 il brusco innalzamento di tale temperatura può risultare dall'effetto sinergico della nucleazione dei CNTs e dell'interazione tra la matrice di PP MFI 2 e quella di PP MFI 1800 (contenuto nel master).

8.2.3 Analisi dinamico meccaniche (DMA)

Le analisi dinamico meccaniche sono state condotte in modalità "single cantilever", alla frequenza di 1 Hz, mediante rampe di temperatura da -120°C a 100°C alla velocità di 3°C/min, in modo da rilevare la transizione del materiale ($T_{gPP} \cong 0^\circ\text{C}$). Sono stati utilizzati provini di sezione $12 \times 2 \text{ mm}^2$ con lunghezza utile di circa 17.5 mm.

In figura 8.14 sono rappresentati gli andamenti in funzione della temperatura del loss modulus, storage modulus e $\tan\delta$ relative ai PP a MFI diversi.



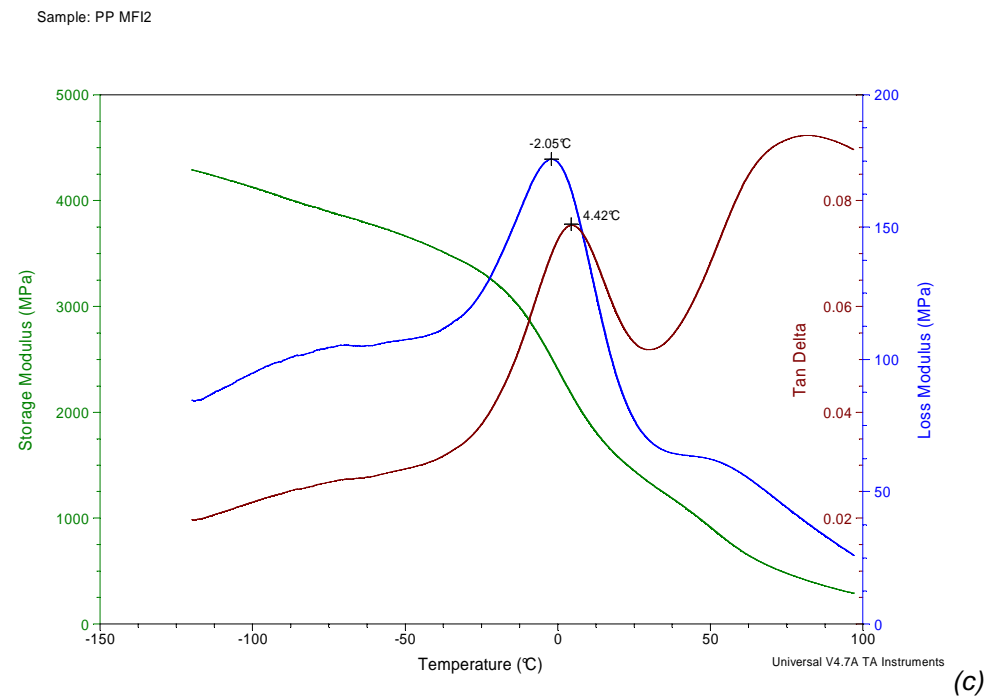
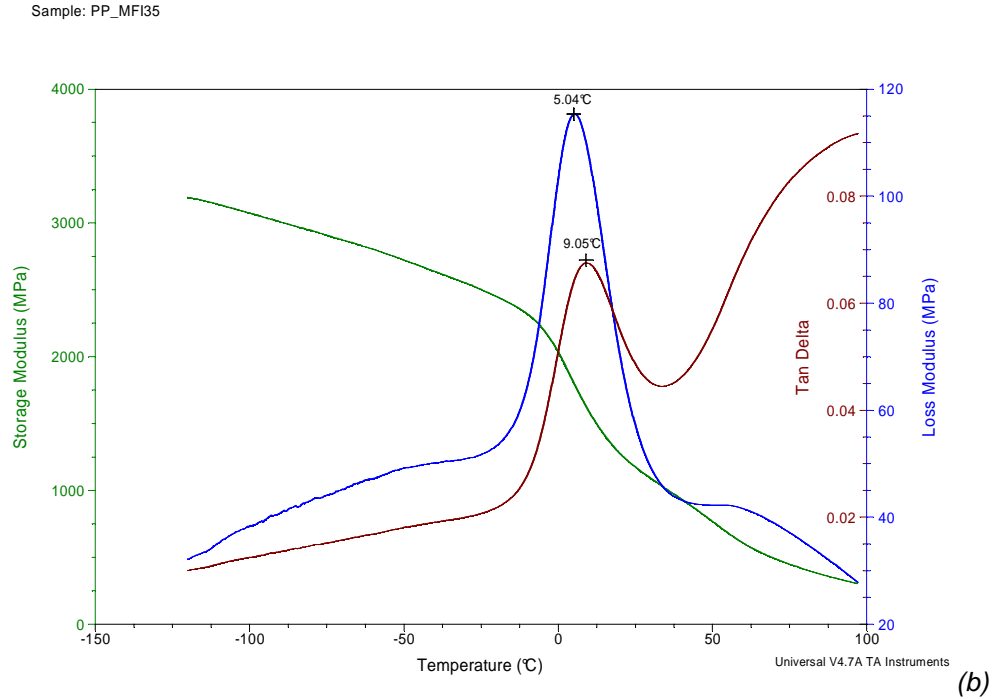
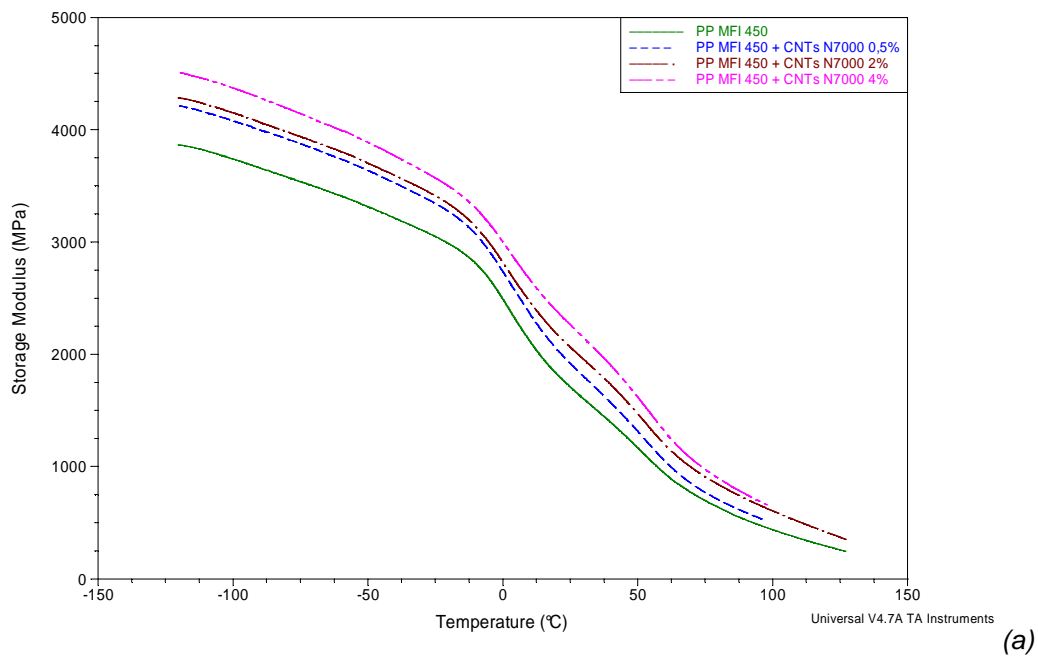


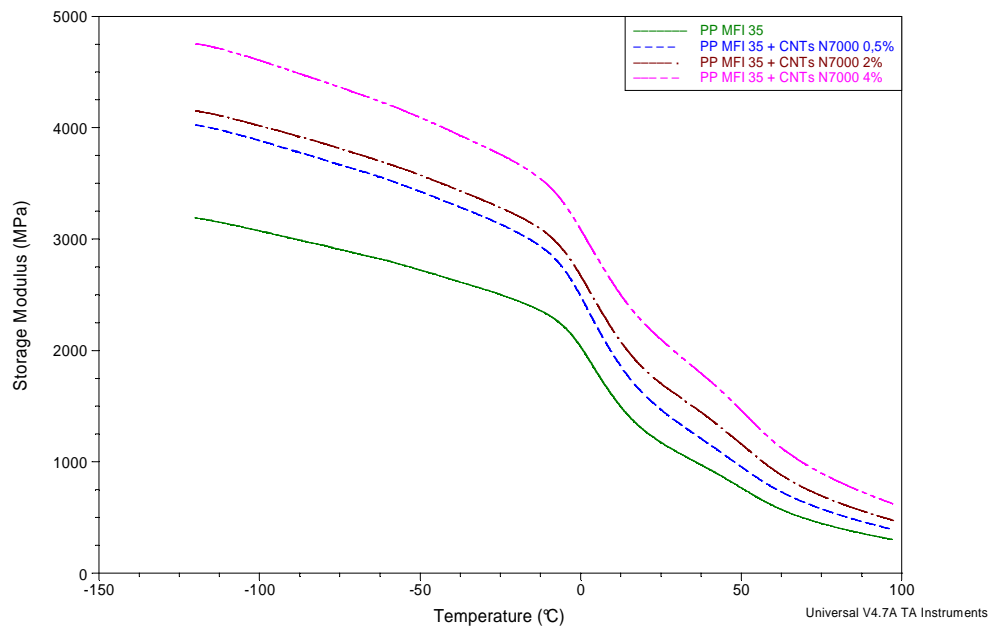
Figura 8.14 Grafici DMA relativi ai PP (a MFI 450 (a), MFI 35 (b), MFI 2 (c)).

Si osserva la temperatura di transizione vetrosa relativa al polipropilene in corrispondenza dei picchi della funzione “loss modulus” e si vede come oltre tale transizione vetrosa il materiale abbia perso quasi tutte le proprietà meccaniche (in termini di modulo).

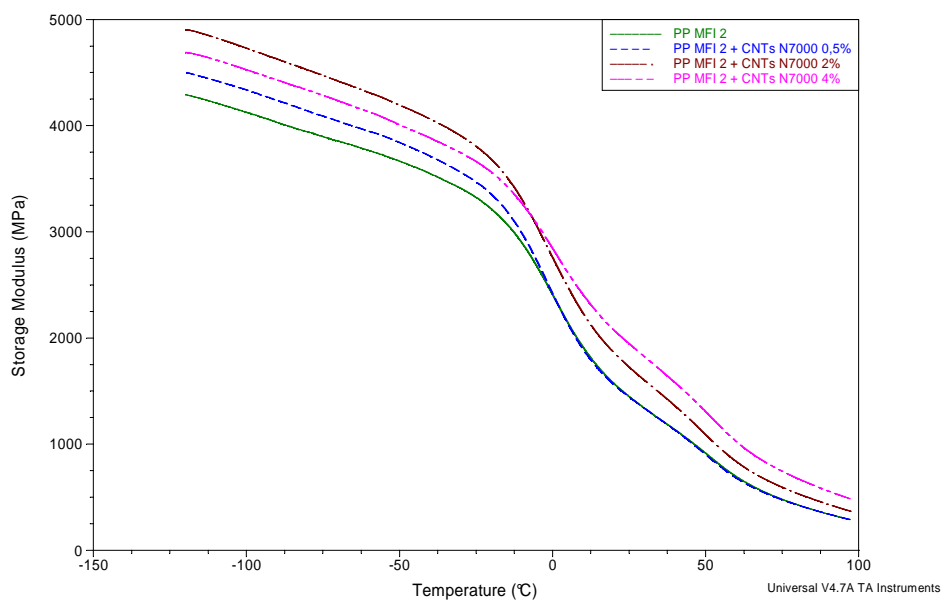
È interessante verificare come la presenza delle nanocariche influisce sulle proprietà meccaniche dinamiche e se condiziona la libertà rotazionale delle catene polimeriche, quindi variando la T_g .

Si riportano i grafici relativi all'andamento dello storage modulus in funzione della temperatura al variare del contenuto di nanotubi di carbonio, per i PP a MFI diversi in figura 8.15.





(b)



(c)

Figura 8.15 Storage Modulus da analisi DMA al variare della quantità di MWCNTs per PP MFI 450 (a), PP MFI 35 (b), PP MFI 2 (c).

Per maggiore chiarezza nella figura 8.16 si riportano i valori di “storage modulus” determinati a tre temperature diverse (sotto, sopra e molto sopra la T_g).

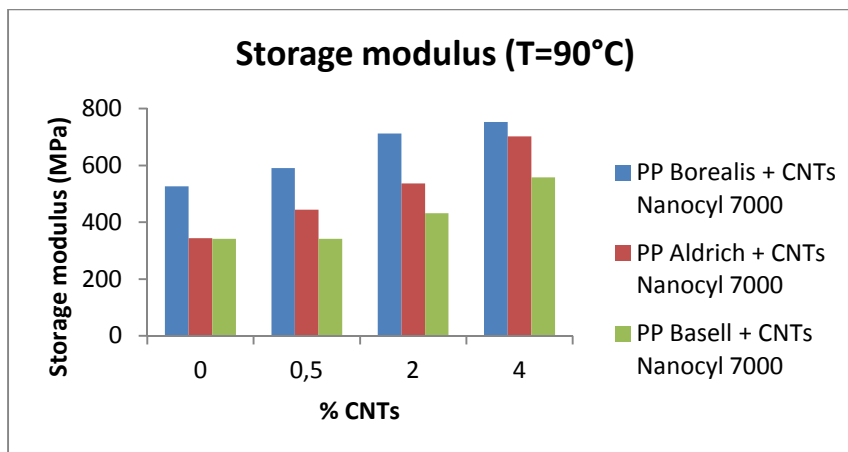
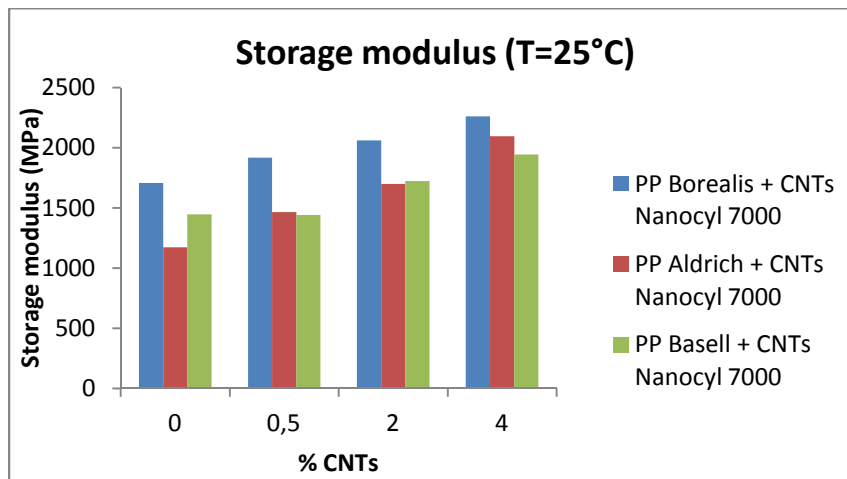
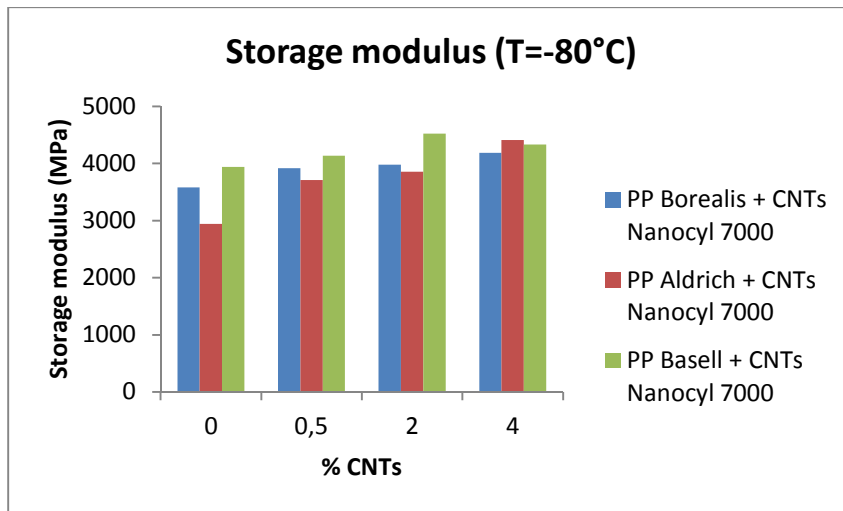


Figura 8.16 Storage Modulus da analisi DMA al variare della quantità di MWCNTs per diverse temperature.

Al variare della quantità di nanotubi il valore dello storage modulus aumenta in modo evidente in tutto l'intervallo di temperatura; si verifica quindi un aumento di rigidità.

Si riporta in figura 8.17 l'andamento della temperatura di transizione vetrosa in funzione del contenuto di nanotubi.

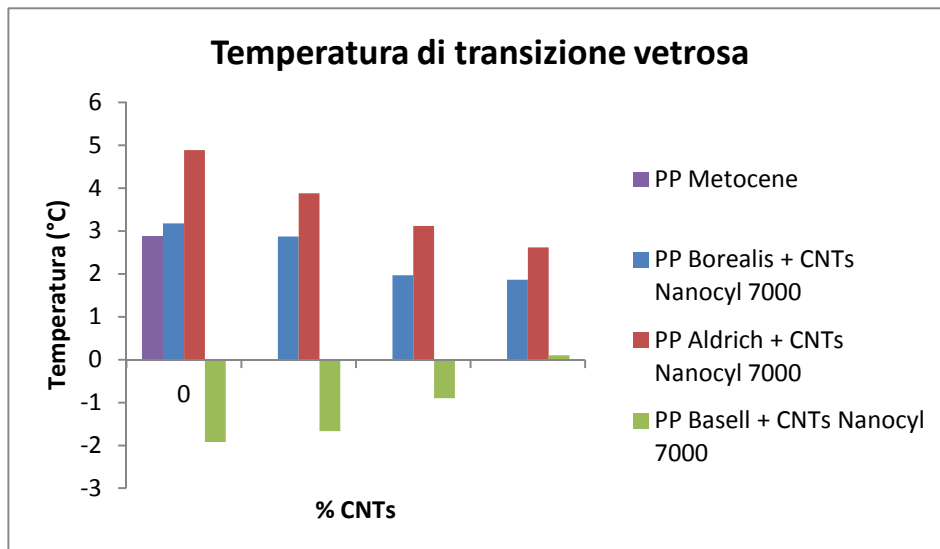


Figura 8.17 Temperatura di transizione vetrosa da analisi DMA al variare della quantità di MWCNTs.

La presenza dei nanotubi determina in generale una diminuzione della T_g all'aumentare del contenuto di CNTs. La T_g è determinata dalla media pesata di tutti i contributi; occorre pertanto considerare il contributo alla T_g dato dal PP Metocene MFI 1800 ($T_g=2.88^\circ\text{C}$). Facendo riferimento a tale contributo, si può osservare che anche per il PP MFI 2 la componente di T_g relativa ai CNTs diminuisce all'aumentare del loro contenuto (la parte negativa della T_g viene ridotta).

8.3 Proprietà elettriche

Le misure per le prove di determinazione delle proprietà elettriche sono state effettuate secondo due metodologie a seconda della conducibilità dei campioni. Per materiali isolanti

(resistività maggiore di $10^8 \Omega\text{cm}$) è stato utilizzato l'elettrometro Keithley, mentre per i campioni elettricamente semiconduttori è stato utilizzato il multimetro Keithley.

Per i materiali isolanti sono stati ottenuti dei campioni sottili a forma circolare, con spessore di 0.07 cm e diametro (7.5 cm) tale da coprire completamente la superficie dei due elettrodi della camera di misura (fig. 8.18).

Il metodo di misura a tensione costante prevede l'applicazione di un voltaggio costante in modulo al provino, mentre la corrente circolante in esso viene rilevata dal picoamperometro interno allo strumento. La tensione viene fornita dal generatore alternata in segno per annullare l'effetto di cariche superficiali che il materiale può accumulare sulla superficie. Le misure dell'intensità di corrente vengono effettuate periodicamente e ripetutamente nel tempo.

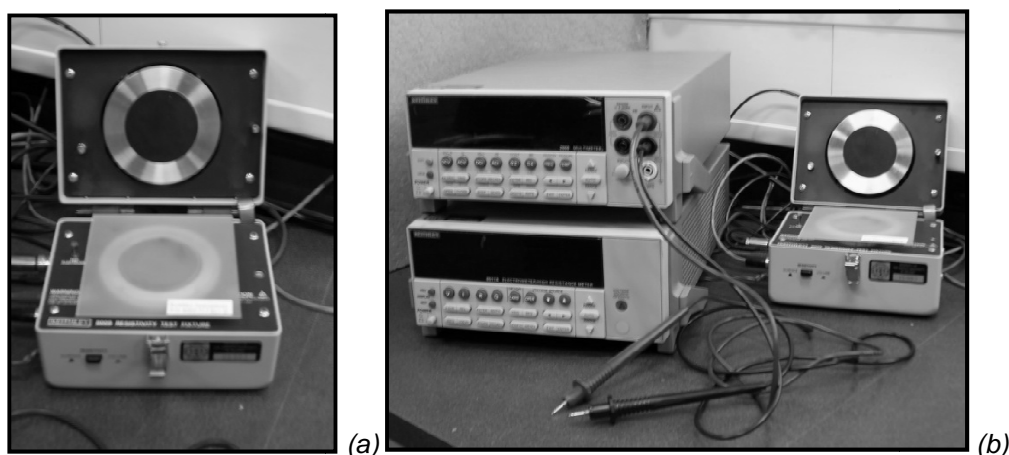


Figura 8.18 Sistema di posizionamento del provino tra gli elettrodi (a) e l'elettrometro Keithley (b).

Sono stati utilizzati diversi tipi di polipropilene a MFI diversi e, a parità di PP a MFI 450, due tipi diversi di nanotubi di carbonio (Nanocyl 7000 e Korea).

I parametri di prova sono riportati nella tabella 8.1.

Tabella 8.1 Parametri delle analisi elettriche all'elettrometro.

Tensione [V]	Toll. Corr. [pA]	s / val.	misure
500	20	60	50
250	20	60	50
100	20	60	50

Per i materiali semiconduttori sono stati ricavati dai campioni circolari dei provini rettangolari di 5 cm di lunghezza, 1 cm di larghezza, e 0.07 cm di spessore. Questi provini sono stati successivamente montati sui supporti metallici per film della DMA, e collegati ai morsetti del multimetro tramite contatti metallici fissati alle loro estremità (figura 8.19).

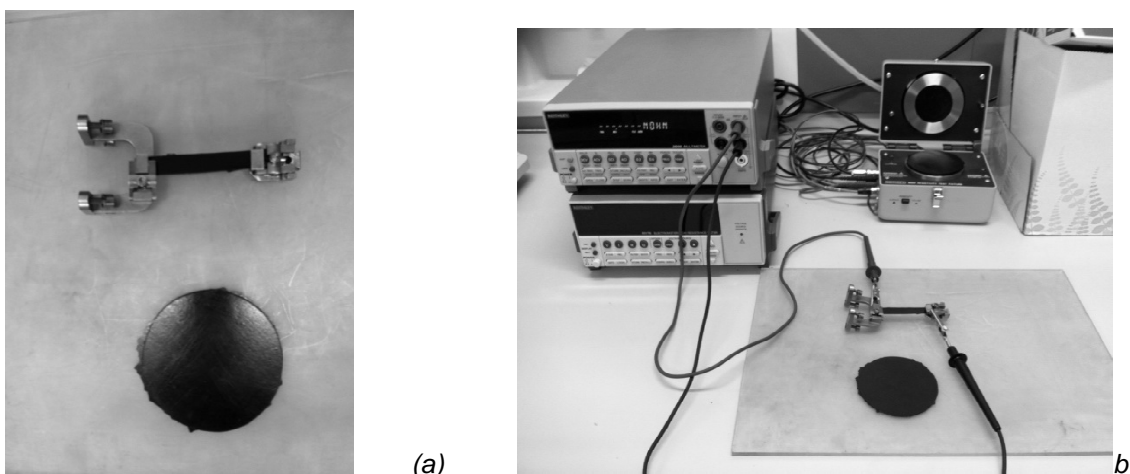


Figura 8.19 Predisposizione del provino (a) per le misure con il multimetro (b).

I valori di resistenza elettrica R (Ω) misurati sono stati convertiti in valori di resistività di volume ρ (Ωcm) utilizzando la seconda legge di Ohm:

$$\rho = \frac{RS}{l} \quad (8.4)$$

dove l è la distanza tra i punti tra i quali è misurata la tensione, S è l'area della sezione perpendicolare alla direzione della corrente e ρ è funzione della temperatura e umidità nelle condizioni di prova.

La tabella 8.2 racchiude i valori di resistività e deviazione standard percentuale.

Tabella 8.2 Valori sperimentali della resistività elettrica di volume dei diversi campioni.

%CNT N7000	Strumento utilizzato	PP MFI 450		PP MFI 35		PP MFI 2	
		Res.vol. [Ωcm]	Res.vol. STD%	Res.vol. [Ωcm]	Res.vol. STD%	Res.vol. [Ωcm]	Res.vol. STD%
0	Elettrometro	7.3E+17	3.7E+17	7,0E+17	2,7E+17	3,0E+17	9,0E+16
0,25		2.3E+16	8.5E+15	2,3E+17	8,9E+16	-	-
0,5						6,5E+16	9,3E+15
1						7,0E+15	5,9E+14
0,5	Multimetro	8.47E+05	5.65E+05	2,42E+05	2,18E+05		
1		4,71E+03	1,61E+03	3,34E+03	2,59E+02		
2		1,14E+03	1,74E+02	2,07E+03	4,57E+02	3,99E+03	9,14E+02
4		1,86E+02	6,77E+01	7,55E+02	1,59E+02	9,09E+02	8,35E+01
6		1,73E+02	9,76E+01	-	-	-	-
%CNT Korea	Strumento utilizzato	PP MFI 450					
		Res.vol. [Ωcm]	Res.vol. STD%				
0	Elettrometro	7,3E+17	3,7E+17				
0,5	Multimetro	1,55E+05	3,23E+04				
1		3,92E+03	2,80E+02				
2		1,20E+03	1,82E+02				

Si riportano di seguito (fig. 8.20, 8.21) i grafici dell'andamento della resistività di volume (in scala logaritmica) in funzione della percentuale di nanotubi per tutte le tipologie di polipropilene e nanotubi di carbonio.

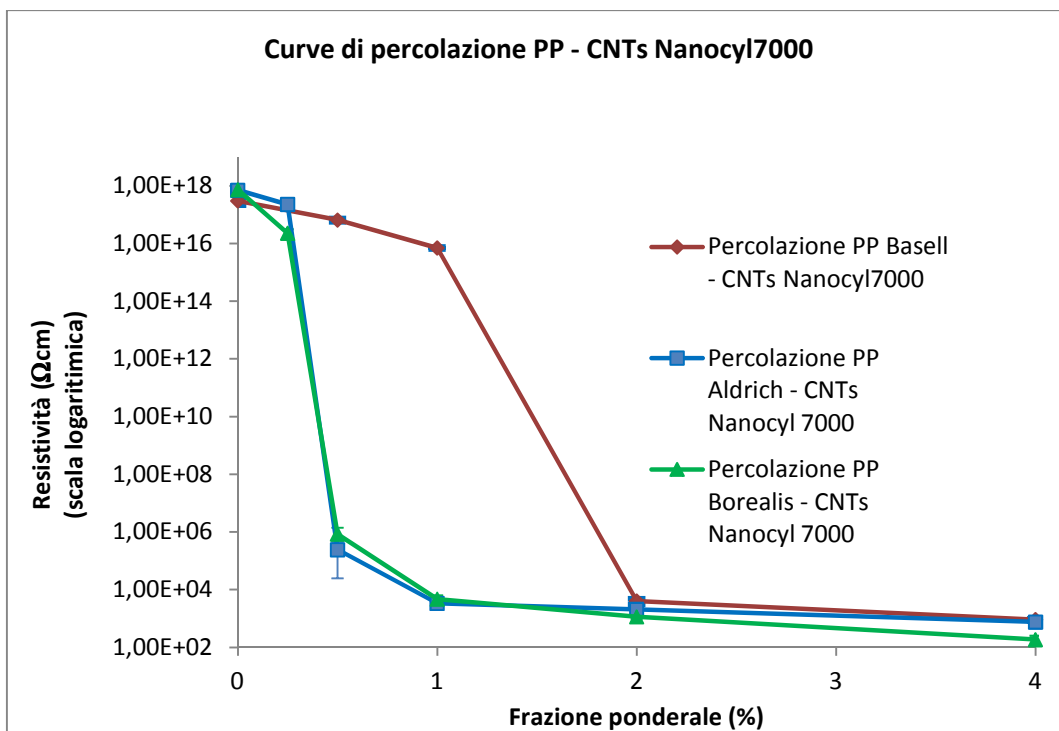


Figura 8.20 Logaritmo della resistività di volume dei diversi polipropileni in funzione del contenuto di nanotubi di carbonio.

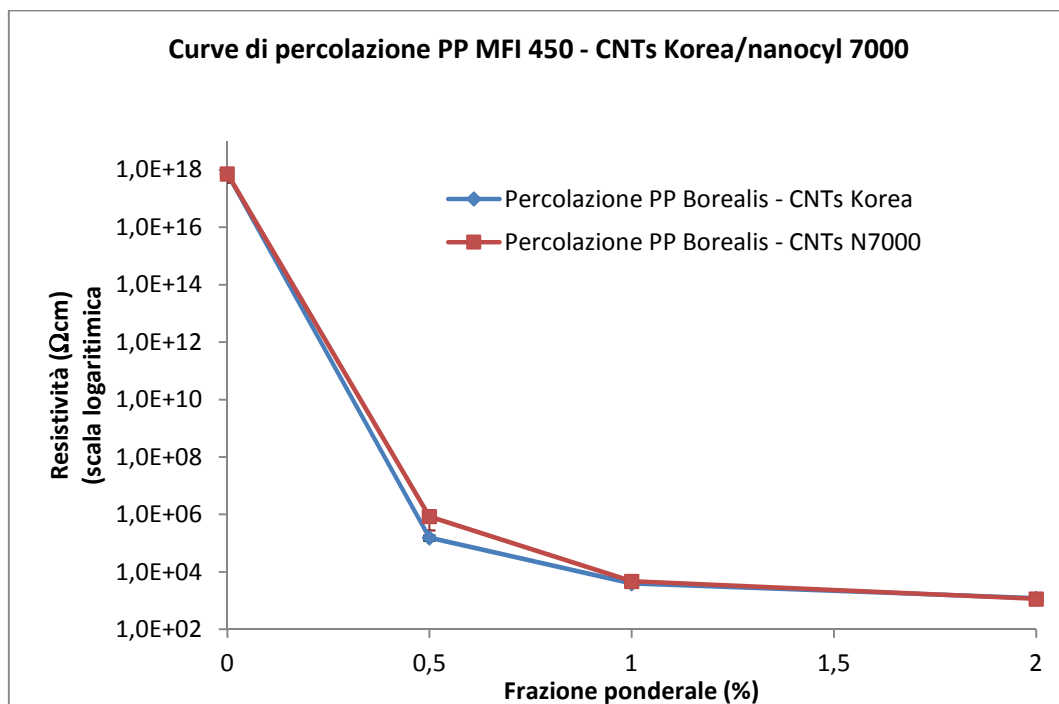


Figura 8.21 Logaritmo della resistività di volume del PP MFI 450 in funzione del contenuto di nanotubi di carbonio N7000 e Korea.

Osservando il grafico (figura 8.20), il valore critico percentuale di CNTs (o soglia di percolazione) è contenuto all'interno dell'intervallo 0.25-0.5% relativamente ai PP MFI 450 e

PP MFI 35, mentre tale valore critico risulta contenuto nell'intervallo 1-2%. Precedenti studi effettuati su PP-MWCNT prodotti per melt blending hanno riportato valori di soglia compresi tra 1 e 1.5% [32] in peso. Dal grafico in figura 8.21 si può osservare che la diversa tipologia di nanotubi utilizzati nei composti a base PP con MFI 450 non modifica sensibilmente la soglia di percolazione; le due curve corrispondenti ai due tipi di nanotubi risultano quasi sovrapposte. Questo risultato è in accordo con quanto osservato dalle immagini al SEM di entrambe le tipologie di nanotubi (§ 8.5.1).

La resistività dei campioni senza MWCNT è dell'ordine di grandezza di 10^{17} Ωcm . Poco più dello 0,5% di questi (valore alla soglia di percolazione, per PP a MFI superiori) è sufficiente per far perdere il comportamento isolante al materiale e renderlo semiconduttore, l'1% (network già formato) riduce la resistività di 13 ordini di grandezza, mentre il 4% la riduce ulteriormente di due ordini.

La possibilità di formazione del network dipende dalla miscelazione dei CNT (che nascono come agglomerati di dimensione micrometrica) nel fuso in fase di produzione.

La miscelazione è funzione essenzialmente della viscosità del polimero fuso, oltre che degli sforzi di taglio applicati:

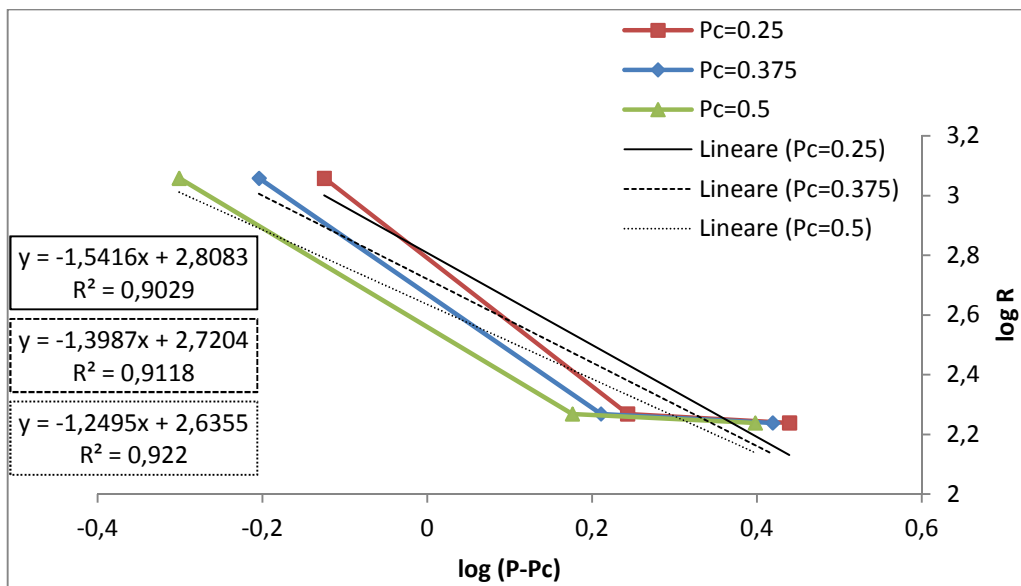
- Polimero viscoso → possibilità di trasmettere alti sforzi di taglio ai CNTs → disgregazione dei CNTs.
- Polimero troppo viscoso → i CNT fanno fatica a diffondere nel fuso dopo la disgregazione.
- Gli sforzi di taglio troppo elevati ed elementi di miscelazione troppo “aggressivi” all'interno dell'estrusore possono concorrere a frammentare i CNTs riducendone l'aspect ratio e quindi le proprietà.
- Sforzi di taglio troppo “leggeri” fanno sì che non si disgreghino gli agglomerati di nanotubi. → se i nanotubi non si disperdono quasi individualmente ne servono di più per riuscire a formare in cammino conduttivo → si alza la soglia di percolazione → il materiale rischia di infragilirsi troppo.

Si può analizzare ulteriormente la resistività elettrica al di sopra della soglia di percolazione (p_c), usando la legge [39]:

$$\sigma = \sigma_0(p - p_c)^t, p > p_c \quad (8.5)$$

dove σ_0 è una costante, p è la frazione in volume della carica. L'esponente critico di conducibilità t riflette la dimensionalità del sistema ed assume valori di circa 1.3 e 2.0 per 2 e 3 dimensioni rispettivamente [39]. Tale analisi è riportata in figura 8.22.

Per passare da concentrazione in peso a concentrazione in volume occorre la densità dei nanotubi ρ (1.8 g/cm^3); si può considerare l'approssimazione semplificata $\%_{\text{peso}} = 2\%_{\text{volume}}$ [32].



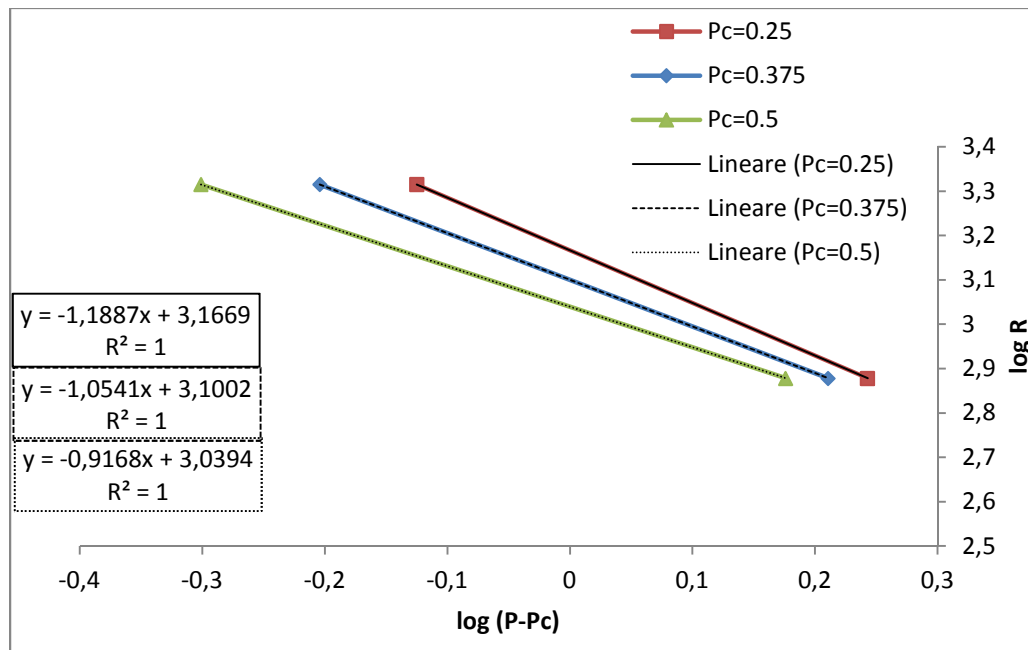


Figura 8.22 Punti sperimentali della resistività di volume vs $p-p_c$ su scala doppio-logaritmica. La pendenza delle rette interpolatrici determina l'esponente critico.

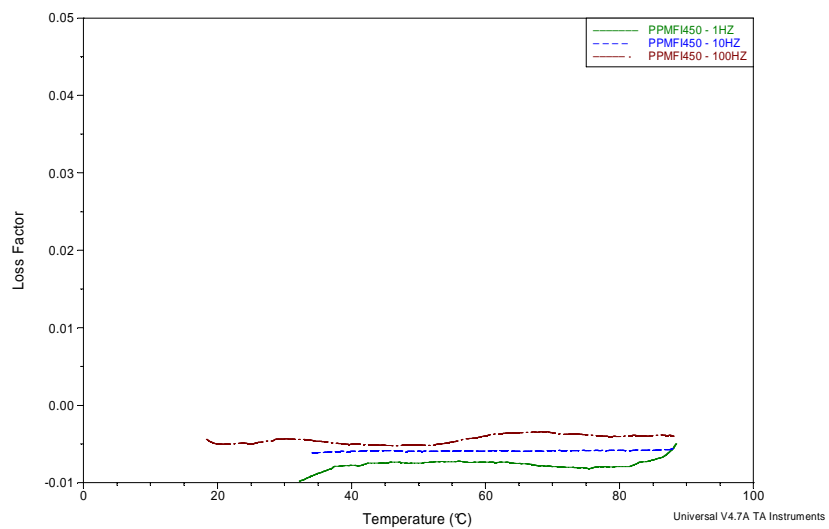
Si può osservare che come valori di p_c sono stati scelti due limiti inferiore e superiore, ed il valore medio tra i due, dato che il limitato numero di punti sperimentali non permette di individuare con precisione il suo reale valore. Questo potrebbe essere individuato interpolando la curva resistività in funzione della percentuale di MWCNTs con una funzione matematica ed andando ad identificare il flesso della funzione stessa con la derivata seconda. I punti ottenuti sperimentalmente sono stati interpolati con funzioni lineari i cui coefficienti angolari in valore assoluto rappresentano l'esponente t .

8.4 Proprietà dielettriche

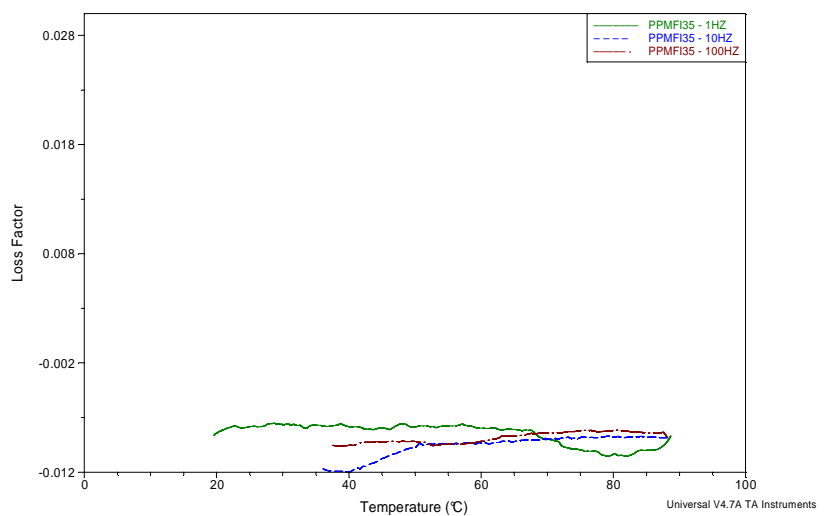
Le misure dielettriche sono state effettuate utilizzando uno strumento DEA (dielectric analyzer). I provini, di spessore circa 0.7 mm, sono stati stretti tra i due sensori ceramici piani di diametro 25 mm, in modo da coprire completamente la loro superficie. La forza esercitata su di essi è di 400 N in modo da assicurare un buon contatto tra provino ed elettrodi.

Le prove sono state effettuate in rampe di temperatura da 30-40°C a 90°C, mantenendo un flusso costante di azoto di 0.5 l/min. Per ogni campione sono state eseguite tre rampe, con frequenze 10^0 , 10^1 , 10^2 Hz a velocità di 3 °C/min. I campioni analizzati sono i composti PP MFI 450-CNTs N7000 (0, 0.25, 0.5, 1, 2%) e PP MFI 35-CNTs N7000 (0, 0.25, 2%).

Sono state ottenute le curve del fattore di perdita in funzione della temperatura in isofrequenze (figura 8.23).



(a)



(b)

Figura 8.23 Fattore di perdita in funzione della temperatura del PP MFI 450 (a), e PP MFI 35 (b).

Per il polipropilene tale grandezza dielettrica risulta essere circa pari a zero (i valori leggermente negativi ottenuti dalle analisi DEA vanno interpretati in questo modo, dal momento che valori negativi di loss factor non presentano significato fisico).

Ad alte frequenze i moti rotazionali delle molecole polari non sono sufficientemente rapidi da raggiungere un equilibrio con il campo, perciò la polarizzazione dipolare non risulta completa. La dipendenza inversa dalla frequenza della costante dielettrica e del fattore di perdita è evidenziata dalle formule di dispersione di Debye [40]:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (8.6)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (8.7)$$

La polarizzazione dei dipoli è favorita da una maggiore temperatura che porta ad una maggiore libertà di movimento, quindi rispondono più facilmente alla presenza di un campo elettrico alternato, orientandosi di conseguenza. Il tempo di rilassamento dipende dalla temperatura secondo una legge di tipo Arrhenius, tipica dei fenomeni energeticamente attivati [41]:

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp[E_a/RT] \quad (8.8)$$

Analizzando i campioni si nota che i nanotubi aumentano in maniera evidente il fattore di perdita: il 2% lo aumenta di 8 ordini di grandezza (figura 8.24). Questo perché ϵ'' è direttamente proporzionale alla conducibilità elettrica del materiale [42]:

$$\sigma = \epsilon'' \cdot 2\pi f \cdot \epsilon_0 \quad (8.9)$$

dove ϵ_0 è la costante dielettrica del vuoto (circa $8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m).

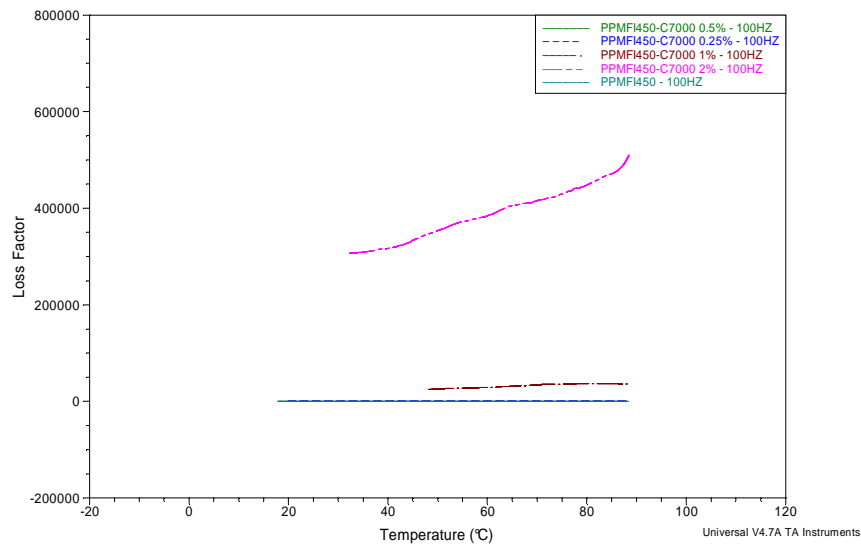


Figura 8.24 Fattore di perdita del PP MFI 450 in funzione della temperatura, per diversi contenuti di MWCNTs (100 Hz).

Perciò l'introduzione di nanotubi aumenta in modo evidente la conducibilità elettrica e la soglia di percolazione è compresa nell'intervallo 0.25-0.5% di MWCNTs. In particolare nella figura 8.24 si può notare che le curve relative al PP MFI 450 tal quale e al PP MFI 450 allo 0.25% di CNTs risultano essere quasi sovrapposte, confermando quindi l'esistenza di una soglia di percolazione, al di sopra della quale il loss factor aumenta sensibilmente.

L'effetto dei nanotubi risulta più evidente osservando i grafici del fattore di perdita in funzione della percentuali di nanotubi (ottenuti a temperatura costante, per il PP MFI 450). Per ogni frequenza l'intervallo entro cui si verifica la percolazione (0.25-0.5%) rimane invariato (figura 8.25).

Il fattore di perdita risulta dipendere dalla frequenza, in particolare per contenuti di nanotubi superiori alla soglia di percolazione.

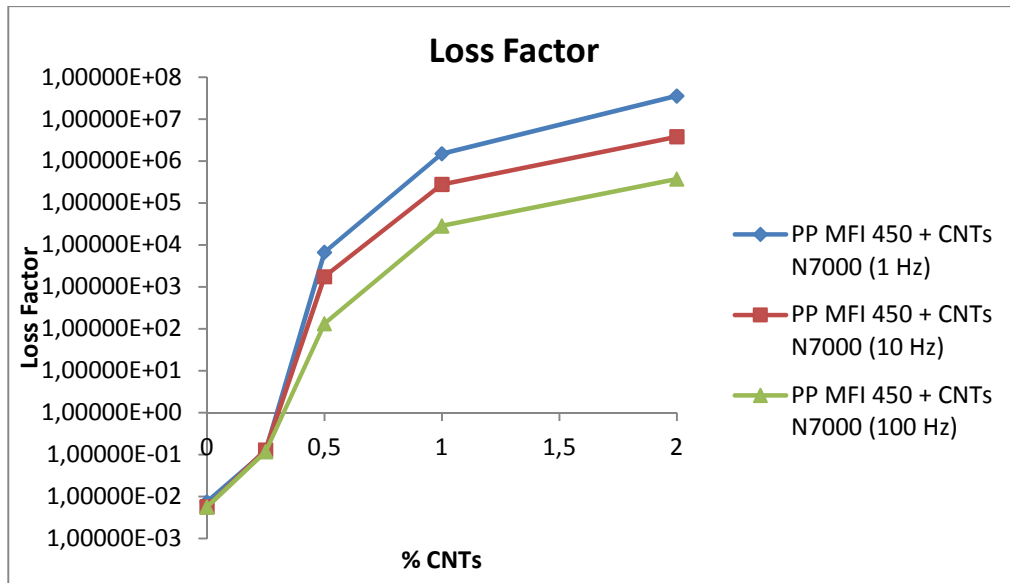


Figura 8.25 Loss Factor in funzione della percentuale di MWCNTs per il PP MFI 450 (60°C).

La presenza di un valore limite di percolazione risulta più evidente rappresentando la conducibilità in AC (figura 8.26), ottenuta utilizzando la relazione (8.9). Il limite di percolazione non sembra variare con la frequenza.

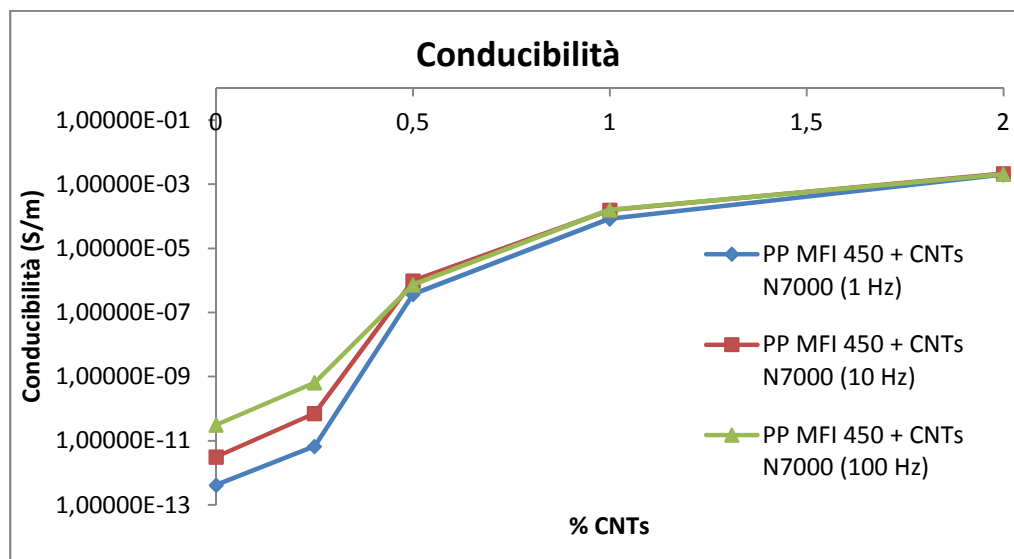


Figura 8.26 Conducibilità in funzione del contenuto di MWCNTs del PP MFI 450, per diverse frequenze (60°C).

Al momento della scrittura del presente lavoro non è stato possibile il completamento delle analisi dielettriche sui nanocompositi a base PP a MFI 35. Per tali composti si è scelto di rappresentare i punti disponibili (0, 0.25, 2%) sovrapponendoli alle curve di conducibilità del PP MFI 450 a ciascuna frequenza (figura 8.27).

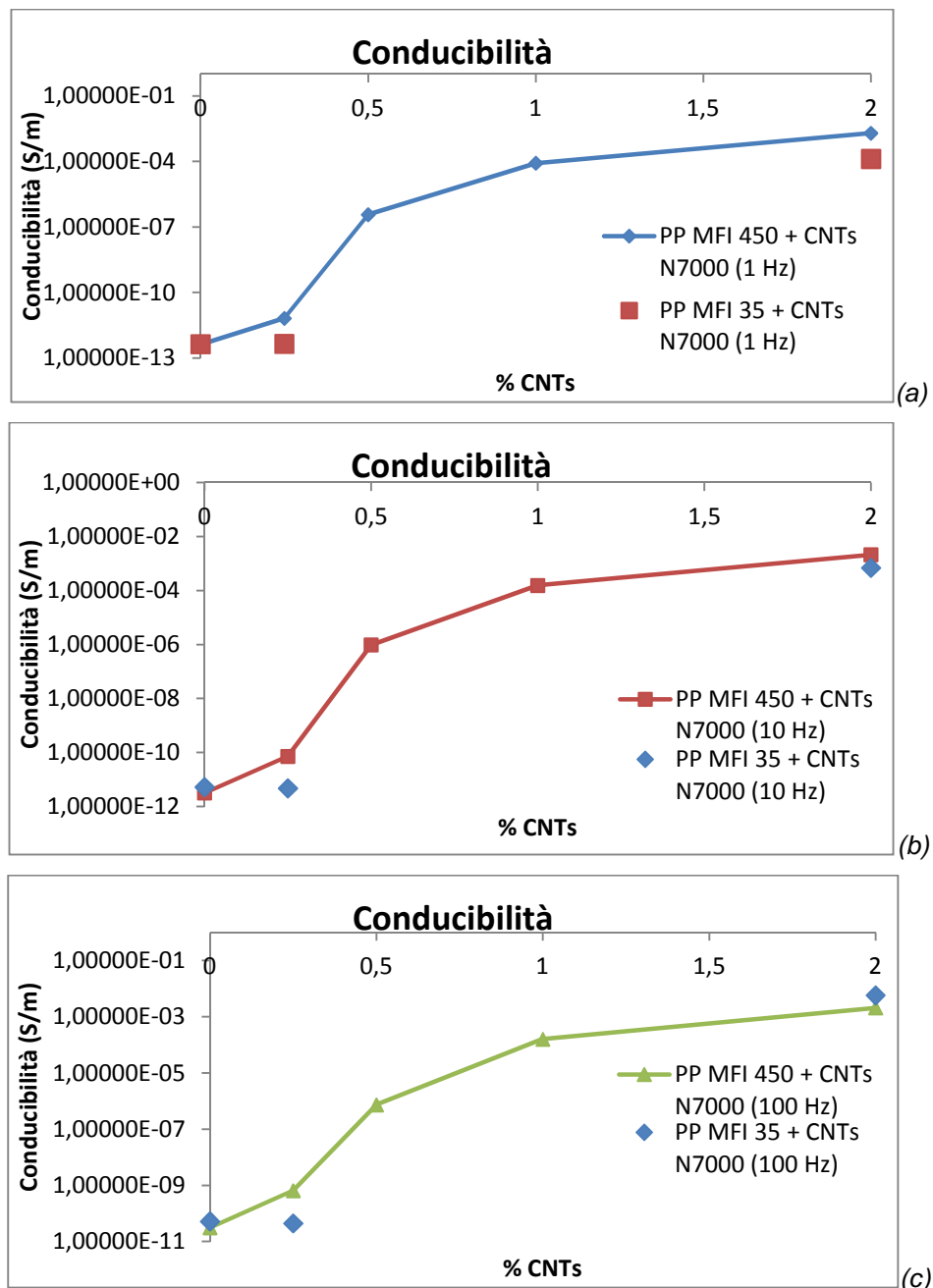


Figura 8.27 Confronto tra conducibilità (in funzione del contenuto di MWCNTs) del PP MFI 450 e PP MFI 35, per diverse frequenze (60°C).

Dal confronto dai dati di conducibilità si osservano valori leggermente inferiori (ad ogni frequenza) per il PP MFI 35; si può pensare che l'andamento della curva di conducibilità segua quello della curva relativa al PP MFI 450, e che la soglia di percolazione sia contenuta nello stesso intervallo.

Tali risultati sono in accordo con quelli ottenuti da misure elettriche, riportati nel paragrafo 8.4.

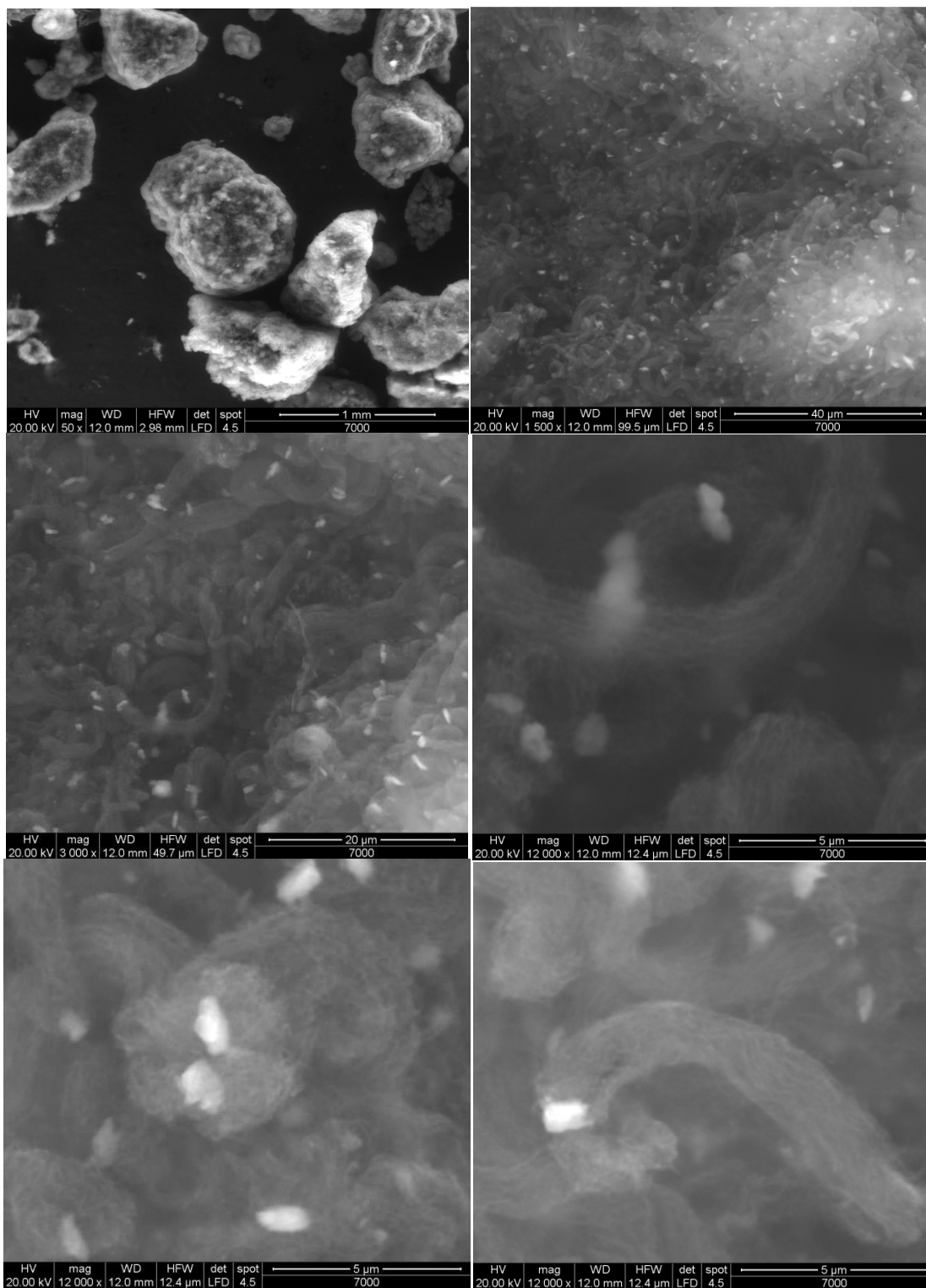
8.5 Proprietà morfologiche

La dispersione e l'allineamento dei nanotubi all'interno di una matrice polimerica determinano sensibili variazioni delle proprietà del composito rispetto a quelle della matrice pura: considerando le singole variabili morfologiche in gioco è possibile chiarire qualitativamente l'effetto dei fillers e della loro tipologia di dispersione su molte proprietà macroscopiche.

8.5.1 Micrografie SEM

Sono state eseguite diverse micrografie tramite microscopia a scansione elettronica dei diversi campioni, indagando sulle superfici di frattura. I provini utilizzati sono stati precedentemente sottoposti a rotture criogeniche, ossia in seguito ad immersione in azoto liquido in modo da ottenere superfici per quanto possibile esenti da fenomeni di deformazione plastica e formazione di fibrille e crazes.

Nelle figure 8.28 e 8.29 si riportano delle microfotografie relative rispettivamente ai nanotubi Nanocyl NC7000 e Korea.



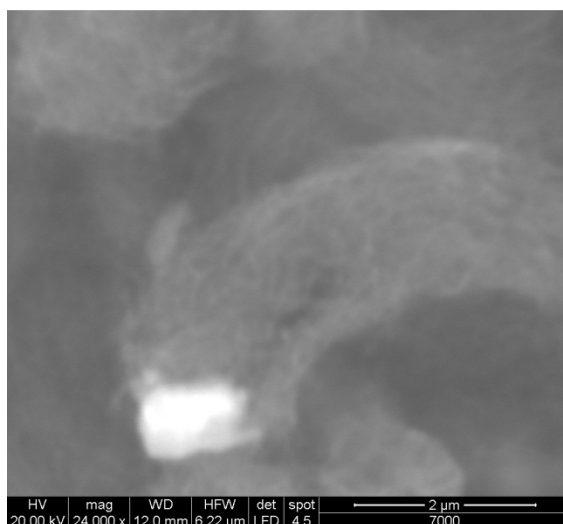
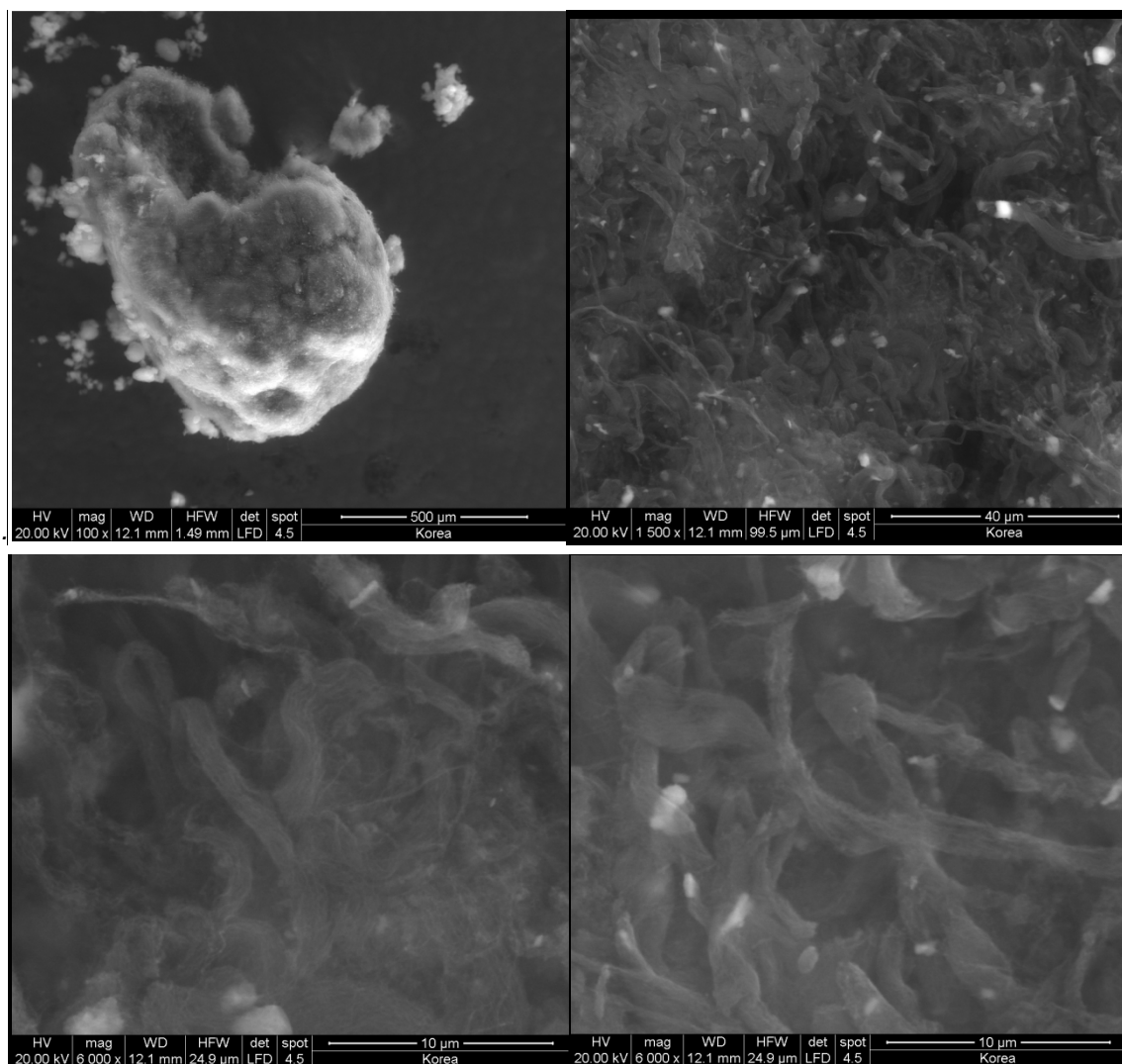


Figura 8.28 Immagini SEM dei nanotubi Nanocyl NC7000.



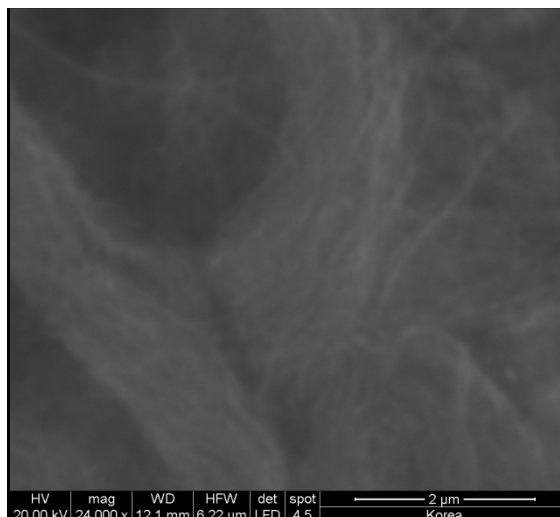


Figura 8.29 Immagini SEM dei nanotubi Korea.

Dalle figure precedenti si può osservare dapprima la particella di polvere contenente la massa dei nanotubi (1° figura); aumentando l'ingrandimento si notano le strutture allungate di fasci di nanotubi; salendo ancora con l'ingrandimento si possono distinguere i singoli nanotubi. Si possono altresì notare particelle di colore chiaro: queste rappresentano i catalizzatori metallici (ad es. Alluminio) da cui parte la formazione della struttura tubolare.

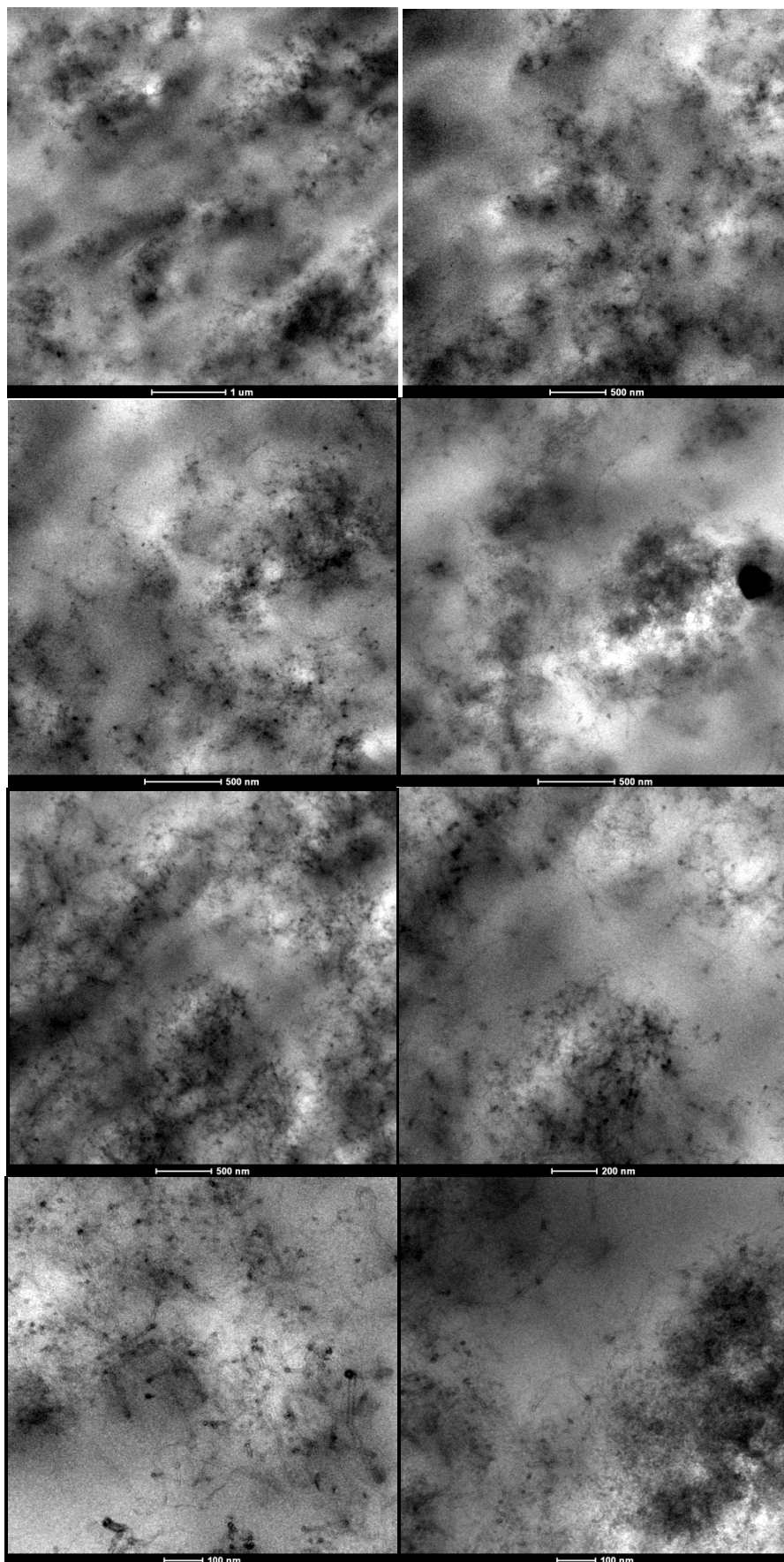
Dalle analisi SEM, inoltre, non sembrano risultare particolari differenze tra i due tipi di nanotubi utilizzati nel presente studio.

8.5.2 Micrografie TEM

Con l'ausilio del microscopio elettronico a trasmissione, è stato possibile osservare la struttura morfologica dei composti PP – CNTs, quindi il grado di intercalazione dei nanotubi all'interno della matrice polimerica. Si è voluto verificare in particolare che i risultati ottenuti dalle prove elettriche (in particolare la soglia di percolazione) siano compatibili con la struttura morfologica dei campioni stessi.

I campioni analizzati al TEM sono stati il master PP MFI 1800-CNTs all'8%, il PP MFI 35-CNTs (allo 0.25, 0.5, 2%) e il PP MFI 2-CNTs (allo 0.5%).

Le immagini del master PP MFI 1800-CNTs all'8% sono rappresentate in figura 8.30.



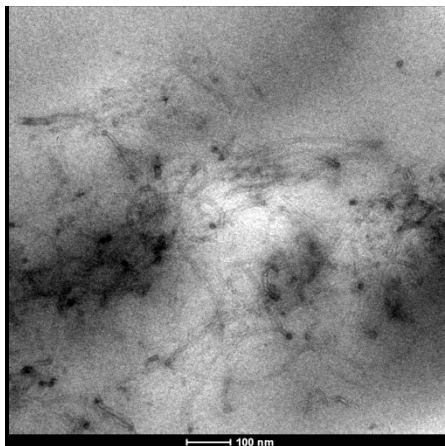


Figura 8.30 Immagine TEM del master (8% in CNTs).

In figura 8.30 è possibile osservare una buona dispersione dei nanotubi nella matrice polimerica; quest'ultima risulta quasi sovrasatura di nanotubi. In queste condizioni è favorita la formazione del network conduttivo che conferisce al materiale una bassa resistività elettrica, anche a basse percentuali di nanotubi. Inoltre, il fatto che i nanotubi si trovino isolati nella matrice mette a disposizione molta superficie di contatto polimero-CNT necessaria per una buona interazione che permetta il trasferimento delle sollecitazioni. Si possono notare delle zone bianche: queste indicano luoghi dove sono presenti solo nanotubi. Tali nanotubi risultano non dispersi nella matrice di PP; essi non sono coerenti con il polimero e per questa ragione nelle zone bianche si è formato una cavità.

In figura 8.31 e seguenti si riportano le immagini relative al composto PP MFI 35-CNTs alle varie composizioni.

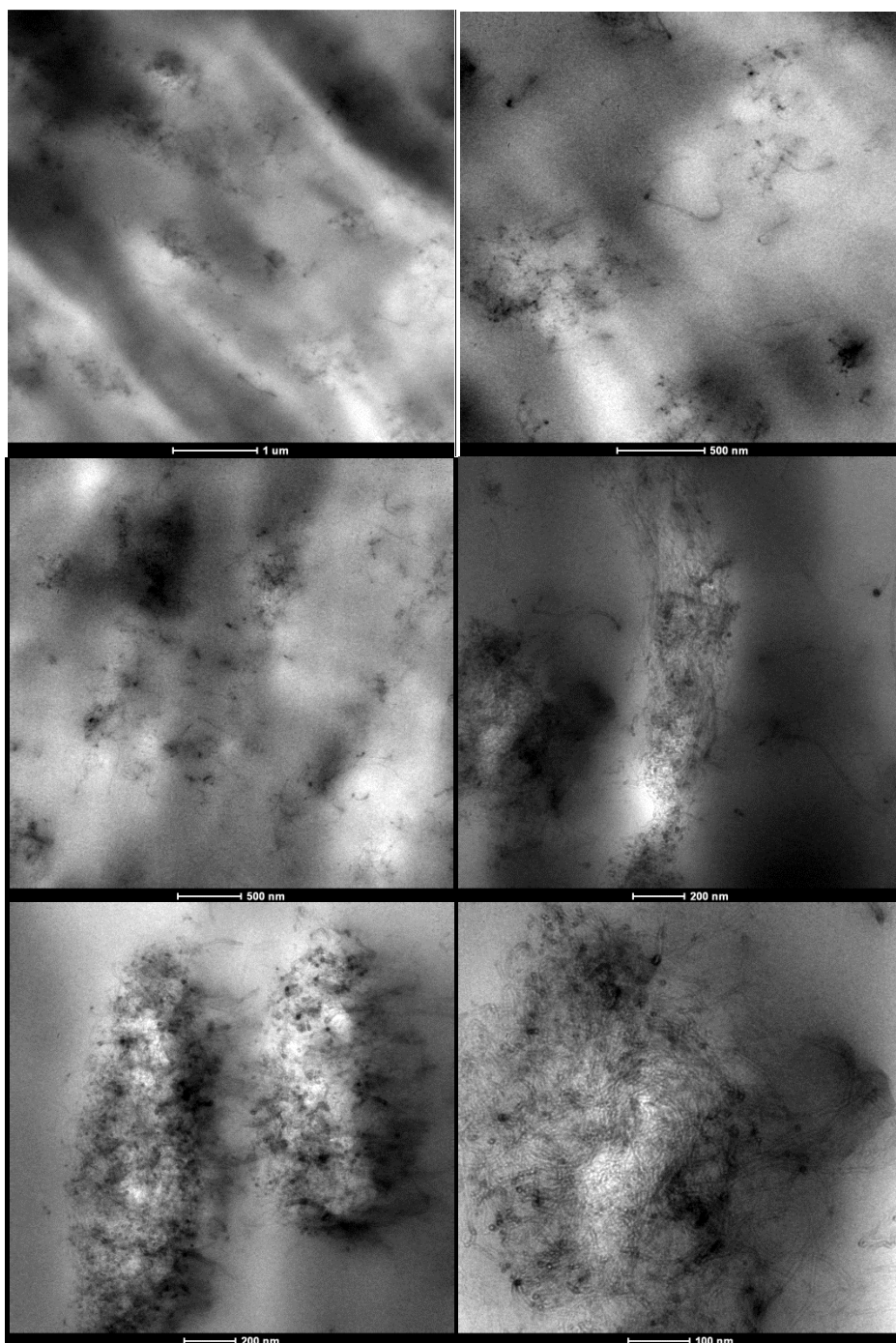


Figura 8.31 Immagini TEM del PP MFI 35 contenente 2% di MWCNTs.

In figura 8.31 sono evidenziati degli agglomerati di fasci di nanotubi dispersi nella matrice polimerica; tali agglomerati si toccano, rendendo quindi possibile la conducibilità elettrica, e confermando i risultati delle prove elettriche (§ 8.3), secondo cui al 2 % la percolazione è già avvenuta.

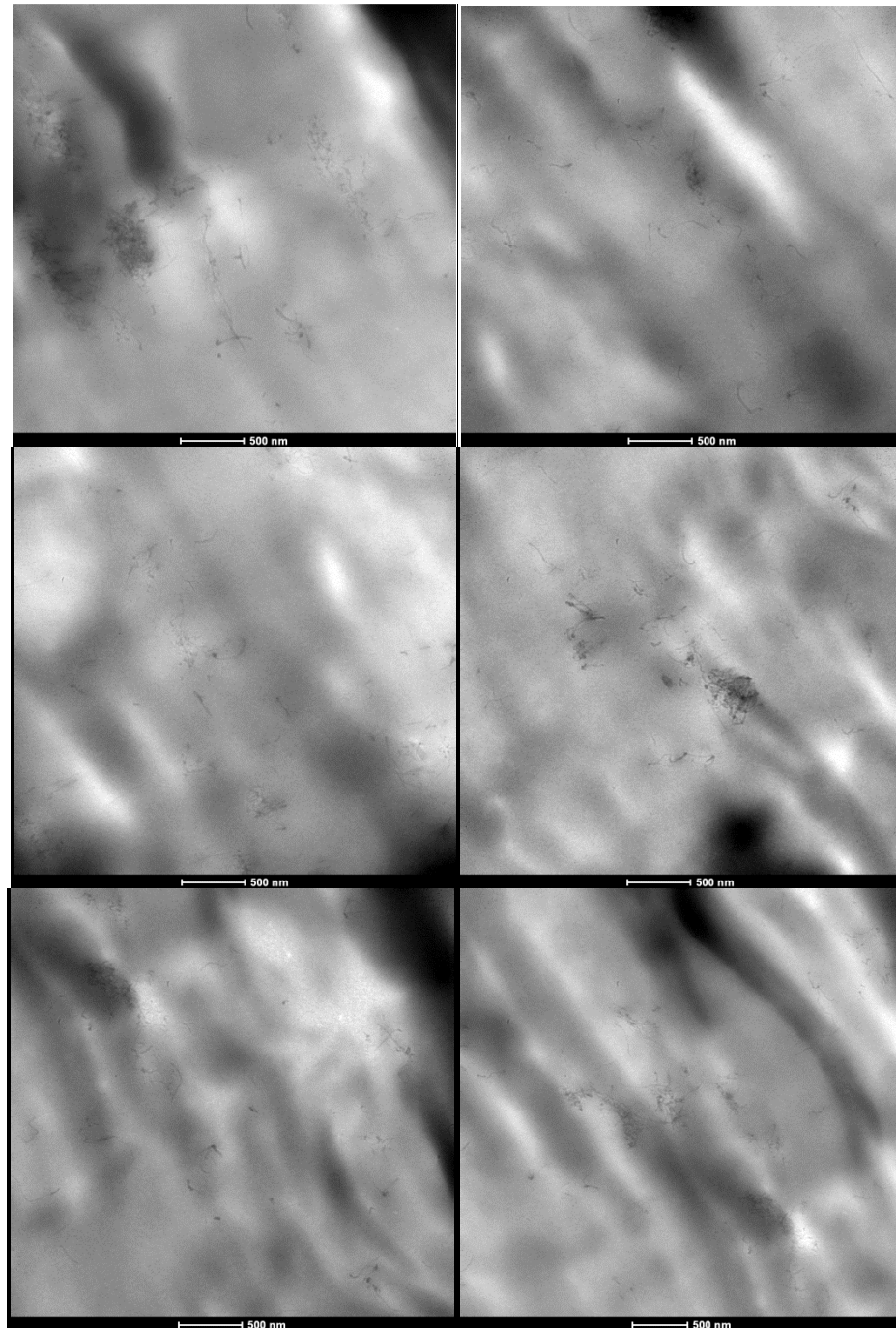


Figura 8.32 Immagini TEM del PP MFI 35 contenente 0.5% di MWCNTs.

Scendendo con la quantità % di nanotubi (figura 8.32), ma rimanendo al di sopra della soglia di percolazione, si può notare nei campioni analizzati la presenza di strutture di nanotubi ben disperse nella matrice di PP. Tali strutture risultano essere di dimensioni inferiori a quelle viste nelle figure precedenti, ma come queste ultime risultano collegate, in modo da formare un network conduttivo.

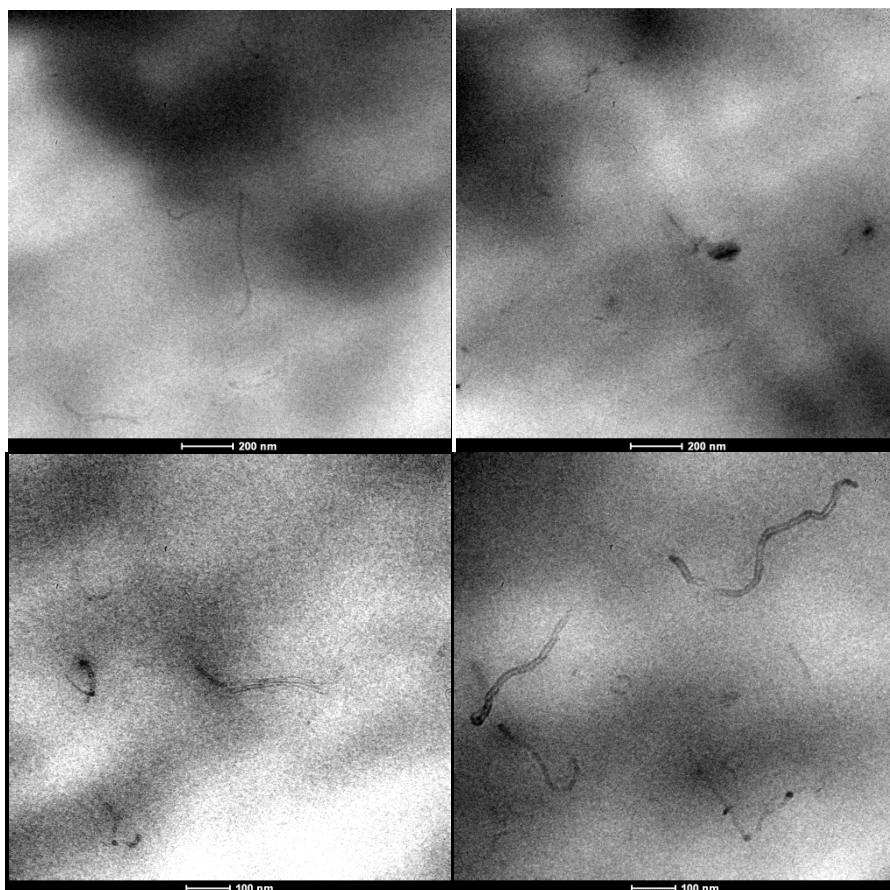


Figura 8.33 Immagini TEM del PP MFI 35 contenente 0.5% di MWCNTs.

Secondo i risultati delle misure elettriche, alla composizione di 0.25% di CNTs (figura 8.33) la percolazione non è ancora avvenuta. Infatti si nota dalle figure la presenza nella matrice polimerica di strutture di nanotubi isolate le une dalle altre, che non permettono quindi la formazione di un network.

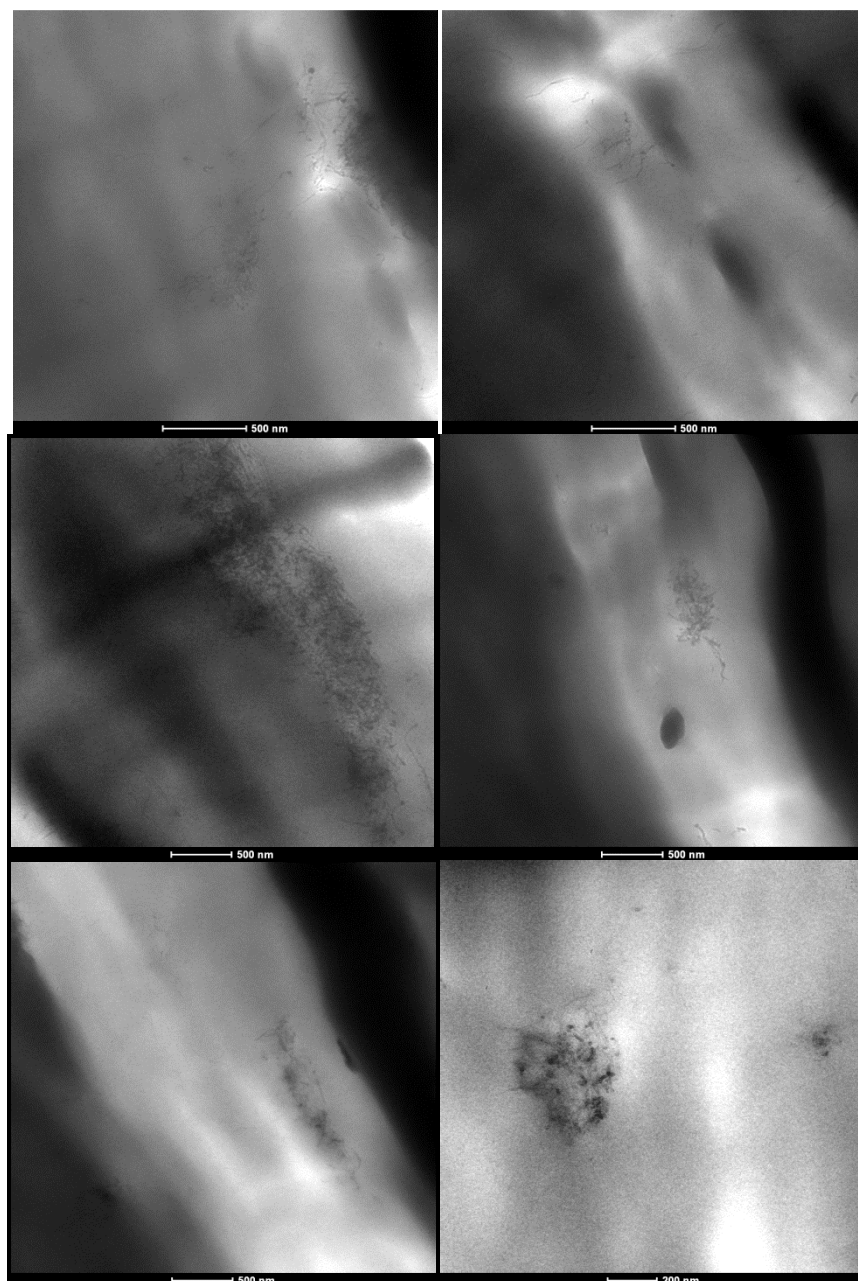


Figura 8.34 Immagini TEM del PP MFI 2 contenente 0.5% di MWCNTs.

A differenza dei composti contenenti PP MFI 35, nel composto a base PP MFI 2 allo 0.5% di CNTs (figura 8.34), si notano delle strutture di nanotubi non disperse nella matrice polimerica; tali strutture risultano distanti tra loro. Questi risultati confermano lo spostamento della soglia di percolazione a valori più elevati (sopra 1% in CNTs) che si è determinato dalle prove elettriche per il PP MFI 2. La presenza di strutture non collegate fra loro impedisce infatti la conducibilità elettrica.

Si è scelto di non analizzare i composti a base PP MFI 450; osservando che i risultati ottenuti dalle prove elettriche sono simili ai composti a base PP MFI 35, si ipotizza che la struttura morfologica possa essere anch'essa simile a tali composti.

Considerando le fotografie ottenute mediante SEM (figure 8.28 e 8.29), si può osservare come da strutture di dimensione di circa 2 μm (larghezza del fascio di nanotubi), si arriva a strutture efficacemente disperse nella matrice polimerica di dimensioni nanometriche: questo conferma la bontà del metodo di produzione mediante melt-blending in estrusore bivite utilizzato nello studio.

I bassi valori della soglia di percolazione delle proprietà elettriche trova riscontro con una buona dispersione dei nanotubi, nonostante la presenza di alcuni agglomerati. Questi difetti, piuttosto localizzati, aumentano la fragilità del materiale come visto nelle prove meccaniche.

I nanotubi come rinforzo meccanico non risultano efficaci, nonostante la loro buona dispersione.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è voluto valutare l'effetto della dispersione via melt-blending dei nanotubi di carbonio (MWCNTs) sulle proprietà fisico-meccaniche del PP a MFI diversi. In particolare si desidera valutare le proprietà conduttive del materiale (conferite dai nanotubi).

Considerando singolarmente le prove ed analisi fatte, è possibile capire come le proprietà del materiale varino con il contenuto delle cariche. Sulla base dei risultati ottenuti, si possono fare diverse ipotesi relativamente alle cause ed ai meccanismi in gioco, in particolare riguardo la dispersione delle cariche.

È possibile una visione globale della parte sperimentale sfruttando la complementarità dei risultati ottenuti. Svolgendo un'analisi incrociata dei diversi risultati, è possibile individuare con maggior precisione i fenomeni determinanti le caratteristiche struttura-proprietà del materiale.

L'analisi dei dati sperimentali raccolti ha portato alle seguenti considerazioni:

- Dalla caratterizzazione meccanica si è osservato come MWCNTs rendano il materiale più rigido (bensì via via più fragile all'aumentare della quantità di cariche). Tale comportamento è stato peraltro confermato dalle analisi dinamico-meccaniche (DMA).

I nanotubi ben dispersi aumentano il modulo elastico in presenza di un'efficiente interfaccia aderente polimero-CNT ma viene altresì evidenziata la presenza di numerosi agglomerati (analisi TEM) di particelle non disperse. In particolare questi ultimi rappresentano i probabili responsabili dell'allungamento a rottura perché fungerebbero da difetti per l'innescò della frattura. All'aumentare dell'MFI aumenta la deformazione a rottura mentre in generale diminuisce il modulo elastico.

- Le analisi DMA hanno segnalato una diminuzione della T_g per i PP a MFI più elevati (450 e 35), oltre come detto precedentemente un aumento dello storage modulus per tutti i MFI.

- Dalla caratterizzazione termica si osserva che la presenza di CNTs contribuisce ad aumentare la quantità di residuo dopo il primo stadio di degradazione. I nanotubi non sembrano influenzare la stabilità termica (analisi TGA) dei composti; il miglioramento osservabile nelle analisi sembra essere dovuto essenzialmente al PP MFI 1800 contenuto nel master.
- Dalle misure elettriche si è assistito a un comportamento tipico di un fenomeno percolativo. Il contenuto critico di MWCNTs necessario alla transizione di proprietà conduttive è piuttosto basso, indicando una buona ed omogenea dispersione dei nanotubi. La diminuzione di resistività di volume di oltre otto ordini di grandezza a percolazione avvenuta conferisce al materiale la conducibilità di un semiconduttore.
La soglia di percolazione si sposta notevolmente per il PP a MFI più basso (PP MFI 2).
- Dalle misure dielettriche (DEA), analogamente a quelle elettriche, si assiste ad un fenomeno percolativo e ciò è dovuto alla relazione che lega la conducibilità al fattore di perdita. Infatti quest'ultimo aumenta di sei ordini di grandezza a percolazione avvenuta. Il diverso valore di soglia è dovuto alle condizioni "dinamiche" in cui viene effettuata la misura, rispetto alle prove statiche.
- I nanotubi risultano ben visibili nelle immagini TEM, a percolazione avvenuta, e si osserva una loro dispersione omogenea e tridimensionale. Da questa deriva il basso contenuto critico necessario a conferire una buona conducibilità elettrica al materiale.

Dal punto di vista applicativo è interessante avere a disposizione un materiale plastico elettricamente conduttivo, che allo stesso tempo presenta i vantaggi dei nanocompositi. Un passo successivo potrebbe consistere nel valutare il miglior compromesso tra prestazioni e costo del materiale, fortemente condizionato dalle attuali quotazioni dei CNTs.

Alcune applicazioni previste per i polimeri contenenti nanotubi, in particolare per il tecnopolimero PC-ABS, riguardano il settore automotive. L'utilizzo di materiali plastici piuttosto che metallici risulta spesso vantaggioso ma si presenta il problema dell'estetica. Si

possono utilizzare alcuni metodi di finitura superficiale o verniciatura che sfruttano la conducibilità elettrica del materiale:

- *Verniciatura elettroforetica (ad immersione)*: in un bagno di vernice, il pezzo viene collegato alla corrente in modo catodico. Sotto tensione, le particelle di vernice vengono attratte dal pezzo distribuendosi su di esso in modo uniforme e insolubile.
- *Verniciatura elettrostatica (a spruzzo)*: l'effetto elettrostatico viene ottenuto sfruttando il principio fisico della ionizzazione. Un elettrodo posto sulla pistola a spruzzo, (coppa o disco) all'uscita della vernice crea un potenziale di corrente negativa che produce un campo elettrico con linee di campo convergenti verso il pezzo da verniciare messo a terra. La vernice nebulizzata, passando attraverso il campo di forze acquisisce il potenziale (si carica negativamente, si ionizza) venendo così attratta da pezzo da verniciature.
- *Trattamenti di superficie galvanici (es. cromatura)*: si effettuano in cella elettrolitica, ove avvengono le reazioni di ossidazione e riduzione. Quest'ultima comporta la deposizione dei cationi, passati allo stato metallico, sulla superficie catodica.

Un processo del genere, applicato sulle plastiche, necessita di un precedente trattamento di *metallizzazione*: si fa aderire meccanicamente un rivestimento metallico, rendendo la superficie microporosa con un trattamento preparatorio di intacco o mordenzatura. Dopodiché, i metodi tradizionali prevedono la deposizione catalitica del cosiddetto "nichel chimico", per produrre uno strato aderente e conduttivo necessario alle successive deposizioni elettrolitiche.

La presenza di nanotubi nel polimero renderebbe possibili i primi due processi di verniciatura (vantaggiosi perché minimizzano lo spreco di vernice) e permetterebbero di evitare la deposizione del nichel chimico nei processi di metallizzazione (eliminazione delle vasche dall'impianto e dei trattamenti successivi di pulizia).

Introducendo percentuali di nanotubi di poco differenti in parti in plastiche assemblate, è possibile conferire ad alcune di queste un buona conducibilità elettrica a differenza di altre. Individuando con precisione l'intervallo critico di percolazione elettrica si ottiene uno stretto

range di contenuto in CNTs all'interno del quale le proprietà elettriche variano di diversi ordini di grandezza, mentre le proprietà meccaniche subiscono variazioni più lievi. Analizzando quali siano i valori di conducibilità elettrica che impediscono/consentono la deposizione del rivestimento, risulterebbe quindi possibile ricoprire selettivamente un assemblato, dotato di componenti ad uguali caratteristiche meccaniche.

Bibliografia

- [1] Iijima S. *Nature* 1991;354:56-58.
- [2] Rao CNR, Seshadri R, Govindaraj A, Sen R. *Mater Sci Eng* 1995;15:209-262.
- [3] Lambert JM, Ajayan PM, Planeix JM. *Chem Phys Lett* 1994;226:364-371.
- [4] Sishen X, Wenzhi L, Zhengwei P, Baohe C, Lianfeng S. *J Phys Chem Solids* 2000;61:1153-1158.
- [5] Salvétat JP. *Adv Mater* 1999;11(2):161-166.
- [6] Popov VN. *Mater Sci Eng* 2004;43:61-102.
- [7] Jiang Ping L. *J Phys Chem Solids* 1997;58(11):1649-1652.
- [8] Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA. *Science* 2002;297: 787-792.
- [9] Whiteside GM. *Le Scienze* 1995;115:10-12.
- [10] Andrews R, Jacques D, Qian D, Rantell T. *Acc Chem Res* 2002;35:1008-1017.
- [11] Kingston KT, Simard B. *Anal Lett* 2003;36(15):3119-3145.
- [12] Journet C, Bernier P. *Appl Phys A* 1998;67:1-9.
- [13] Bandow S, Rao AM, Williams KA, Thess A, Smalley RE, Eklund PC. *J Phys Chem* 1997;101:8839-8842.
- [14] Shelimov KB, Esanaliev RO, Rinzler AG, Huffman CB, Smalley RE. *Chem Phys Lett* 1998;282:429-434.
- [15] Colomer JF, Piedigrosso P, Willems J et al. *J Chem Soc Faraday Trans* 1998;94:3753-3758.
- [16] Fonseca A, Hernadi K, Nagy JB. *J Mol Catal* 1996;107:159-168.
- [17] Fonseca A, Hernadi K, Piedigrosso P, Colomer JF et al. *Appl Phys A* 1998;67:11-22.
- [18] Lambert JM, Ajayan PM, Planeix JM et al. *Chem Phys Lett* 1994;226:364-371.
- [19] Ebbesen TW, Ajayan PM. *Nature* 1994;367:519.
- [20] Dagani R. *C&EN* 1999;1:31-34.
- [21] Subramoney S. *Adv Mater* 1998;10(15):1157-1171.
- [22] <http://www.physics.berkeley.edu/research/zetti/projects/TEMManip.html>

- [23] Pederson MR, Broughton JQ. *Phys Rev Lett* 1992;69:2689.
- [24] Tsang SC, Chen YK, Harris PJF. *Nature* 1994;372:159-162.
- [25] Brent A. *Plastics materials and processing*. Birmingham University, Predice-Hall (1996).
- [26] Menard KP. *Dynamic Mechanical Analysis-A practical Introduction*. CRS press (1999).
- [27] <http://www.psrc.usm.edu/italian/ziegler.htm>
- [28] Brückner S, Allegra G, Pegoraro M, La Manta FP. *Scienza e tecnologia dei materiali polimerici*. Edises (2001).
- [29] Tadmor Z, Gogos CG. *Principles of polymer processing*. J Wiley Inc (1979).
- [30] Mascia L., *Thermoplastics materials engineering*. Elsevier Publication. (1989).
- [31] Cocito M., *Microscopia ottica a scansione in Elettronica e telecomunicazioni* n.1, (1974).
- [32] Micusik M., Omastova M., Krupa I., Prokes J., Pissis P., Logakis E., Pandis C., Potschke P., Pionteck J. *J Appl Polym Sci* 2009;113:2536-2551.
- [33] Pan Y., Li L., Chan S. H., Zhao J. *Composites* 2010;part A 41:419–426
- [34] Tjong S. C., Liang G.D., Bao S.P. *Scripta Materialia* 2007;57:461–464
- [35] Müller M., Krause B., Kretschmar B., Pötschke P. *Composites Science and Technology* 2011;71:1535–1542
- [36] Xia H, Wang Q, Hu GH. *J Appl Polym Sci* 2004;93:378–386.
- [37] Li C, Xiu-Jiang P, Zuo-Long Y, *Mater Sci Eng A* 2007;457:287–291.
- [38] Marosfi BB, Szabó A, Marosi G, Tabuani D, Camino G, Pagliari S, *J Therm Anal Calor* 2006;86(3):669–673.
- [39] Stauffer D, Aharony A. *Introduction to percolation theory*. London, Taylor and Francis (1994).
- [40] Smyth CP. *Dielectric Behavior and Structure*. McGraw-Hill, New York (1955).
- [41] Zhang YH, Dang ZM, Fu SY, Xin JH, Deng JG, Wu J, Yang S, Li LF, Yan Q. *Chem Phys Lett* 2005;401:553–557.
- [42] <http://www.tainstruments.com>