

Nanocompositi polimerici a base di poliolefine/grafene

Francesco Furlanetto

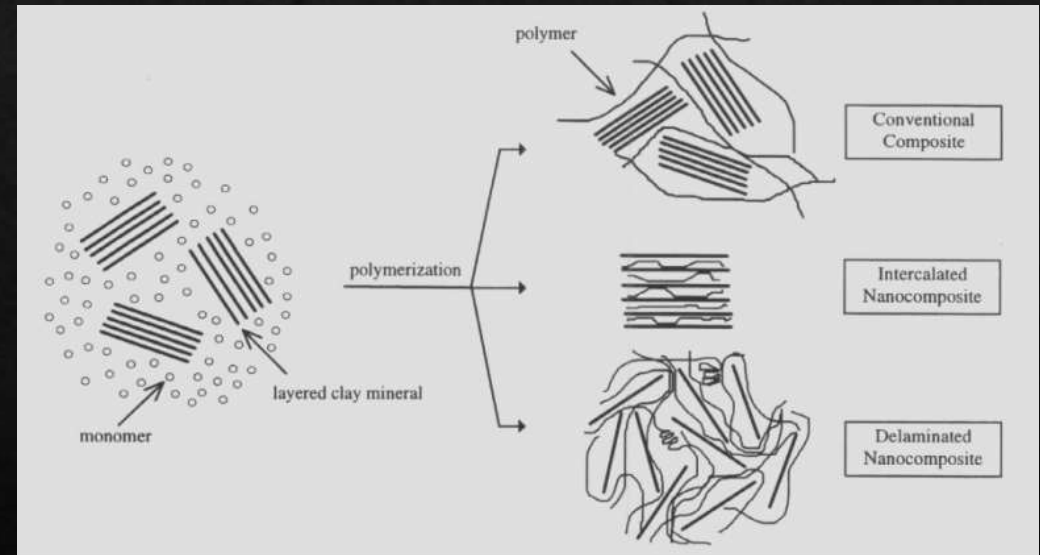
A.A. 2022/2023

Relatore: Antonella Glisenti

I nanocompositi

I nanocompositi polimerici sono una classe di materiali costituiti da una **matrice polimerica** e da **nanofiller**.

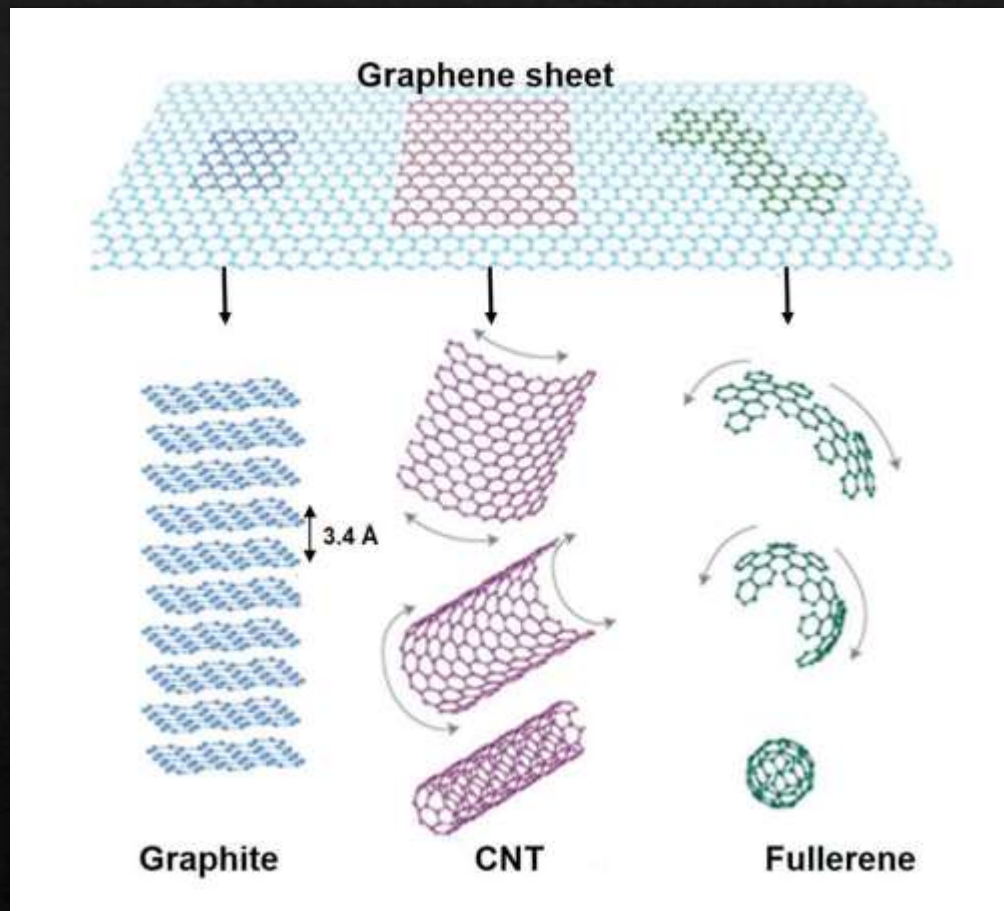
L'aggiunta nanocariche alla matrice conferisce una **miglioria delle proprietà** della stessa, principalmente grazie alle interazioni tra i nanofiller e la matrice.



Perché il grafene?

Il grafene è un materiale costituito da uno strato monoatomico di atomi di carbonio ibridati sp^2 che formano un reticolo esagonale a nido d'ape.

E' un materiale estremamente versatile. Può essere avvolto in fullereni 0D, arrotolato in nanotubi 1D e impilato in grafite 3D.



Le proprietà del grafene

Proprietà Meccaniche

$$FMR = 1 \text{ TPa}$$

$$R_m = 130 \text{ GPa}$$

Proprietà Elettriche

$$\mu = 200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\sigma \approx 6000 \text{ S cm}^{-1}$$

Proprietà Termiche

$$TC = 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

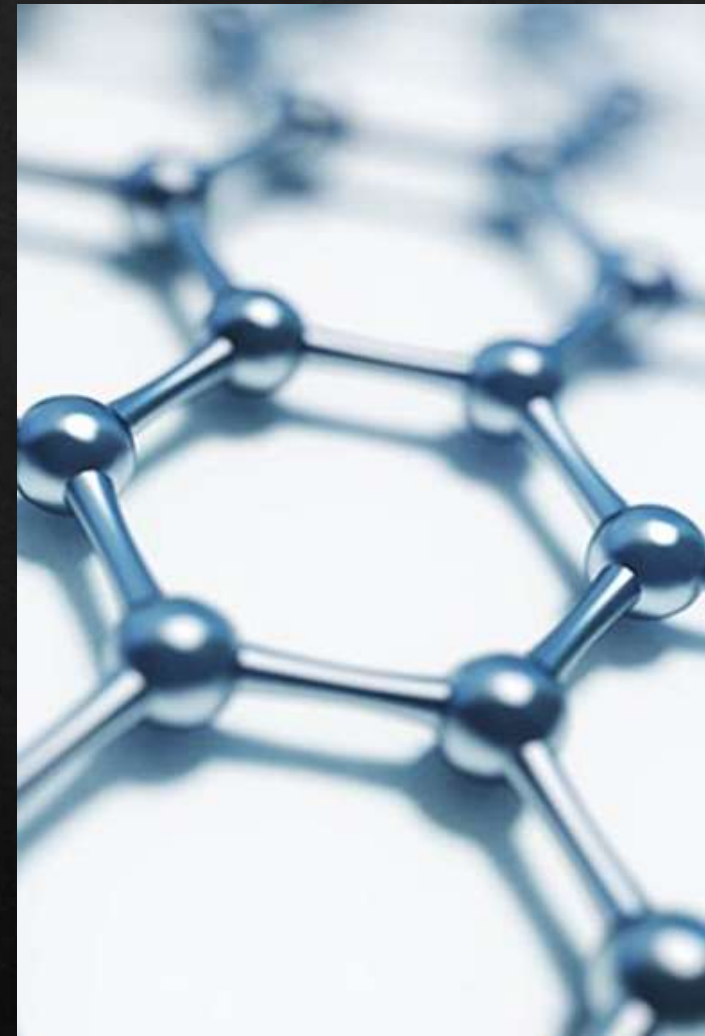
Altre proprietà

$$d = 0,77 \text{ mg m}^{-2}$$

$$ASA = 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

Impermeabilità ai gas

Trasparenza



La funzionalizzazione del grafene

Si ricorre ai derivati del grafene come l'ossido di grafene, dove viene funzionalizzata la superficie dello stesso, in modo da essere più facilmente maneggiabile.

La funzionalizzazione ha lo scopo di aumentare la lipofilia del grafene.

La funzionalizzazione del grafene tuttavia influisce negativamente sulle proprietà dello stesso.



Le Poliolefine



E' una classe di polimeri composti di monomeri di olefine (o alcheni).

La classe delle poliolefine generalmente include il polietilene (PE), come il polietilene a bassa densità (LDPE), il polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) e il polietilene ad alta densità (HDPE), il polipropilene (PP) ed altri.

Poliolfine: alcuni dati

Il mercato mondiale della plastica è dominato dalle poliolefine, grazie alle loro caratteristiche versatili che le rendono adatte per un ampio spettro di applicazioni.

La domanda mondiale di poliolefine si è attestata attorno a 146.99 milioni di tonnellate nel 2020 e si prevede che raggiungerà **250.43 milioni di tonnellate** entro il 2030, con una dimensione del mercato che raggiungerà i **355.59 miliardi di dollari** entro il 2028.

Il mercato delle poliolefine è dominato dal settore dell'**imballaggio**, mentre per tipo le poliolefine più prodotte sono il **PE** seguito dal **PP**.

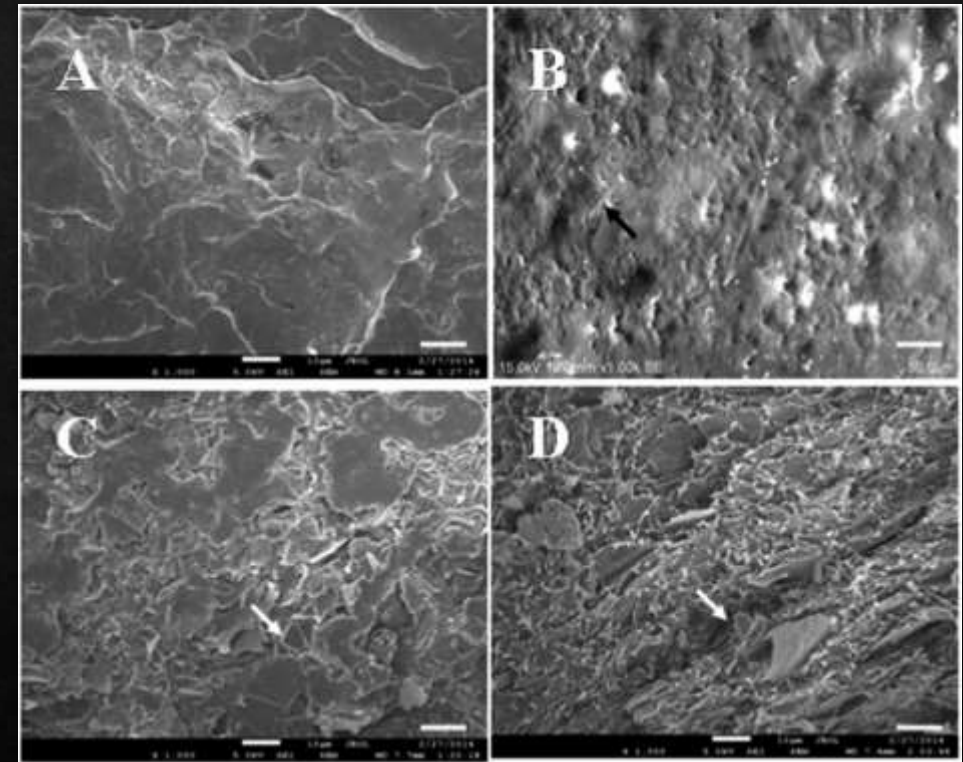


Nanocompositi a base di poliolefine/grafene

L'incorporazione di grafene in una matrice poliolefinica permette un significativo aumento delle **proprietà meccaniche**, di **gas barrier**, della **conducibilità termica e elettrica** e molte altre proprietà del polimero di partenza.

Il miglioramento delle proprietà dipende da diversi fattori come la tecnica di lavorazione, il tipo di grafene, la dispersione e la concentrazione del grafene nella matrice.

E' essenziale ottimizzare le diverse variabili al fine di ottenere il nanocomposito con le proprietà desiderate.



Immagini SEM di nanocompositi: (A) puro polipropilene, (B) polipropilene/5% grafene, (C) polipropilene/20% grafene, (D) polipropilene/30% grafene

Proprietà meccaniche

Cause

- ◇ Riduzione della mobilità delle catene della matrice polimerica
- ◇ Aumento del trasferimento del carico tra matrice polimerica e filler (grande area superficiale)
- ◇ Meccanismi di indurimento estrinseci ed intrinseci come pinning, micro cracking, deflessione e rottura delle particelle di grafene

Variabili

- ◇ Distribuzione del filler nella matrice polimerica (buona dispersione a livello molecolare)
- ◇ Giusta concentrazione di filler (rischio agglomerazione particelle)
- ◇ Orientazione del filler nella matrice polimerica (miglioramento massimo del modulo di elasticità per particelle allineate)
- ◇ Funzionalizzazione del grafene

Polymer matrix	Graphene ^a (wt%)	Method of preparation	Tensile modulus (MPa)		Tensile strength (MPa) % increase	Strain at break (%)
			Virgin polymer	Composite (% increase)		
LLDPE	DA-f-G (8.0)	Solution	1046 ^b	1582 ^b (51)	NA	NA
LLDPE-g-Py	TRG (3.0)	Melt	90	155 (72)	NA	~20
HDPE	GNS (1.0)	Solution	200	450 (125)	NA	NA
UHMWPE	GNS (10.0)	<i>In situ</i>	420	991 (135)	39	NA
UHMWPE	GNS (0.5)	Solution	401	550 (37)	No change	NA
iPP	GNS (17.4)	<i>In situ</i>	1280	1920 (50)	No change	30
PP	EGP-PP latex (1.0)	Melt	1002	1760 (75)	75	NA
PP	GNS (3.0)	Melt	1155	2315 (100)	81	NA
iPP	TRG (10.0)	Melt	980	1500 (53)	NA	-99

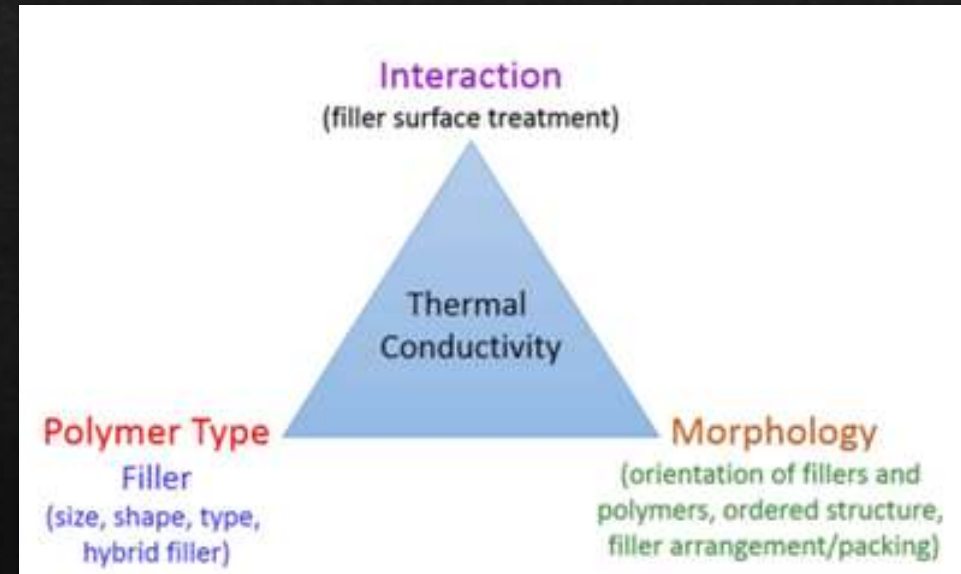
^a Graphene wt% at which maximum mechanical property achieved. ^b Obtained from dynamic mechanical analysis.

Conducibilità Termica

Cause

- ◇ Vibrazioni del reticolo cristallino e interazioni di elettroni liberi tra le due o più superfici a contatto
- ◇ Necessaria una forte interazione interfacciale tra il filler e la matrice polimerica

Variabili



Polymer matrix	Graphene ^a (wt%)	Method of preparation	TC ($W m^{-1} K^{-1}$)	
			Virgin polymer	Composite (% increase)
HDPE	GNP (8.0)	Melt	0.42	0.64 (52%)
LLDPE	TRG (3.0)	Melt	0.20	0.52 (160%)
PP	GNP (50.0)	Melt	0.22	1.20 (>400)

Conducibilità termica di alcuni nanocompositi a base di poliolefine/grafene

L'incorporazione di grafene nella matrice polimerica permette il miglioramento anche di altre proprietà termiche come il coefficiente di espansione termica e la temperatura di fusione.

Conducibilità elettrica

Cause

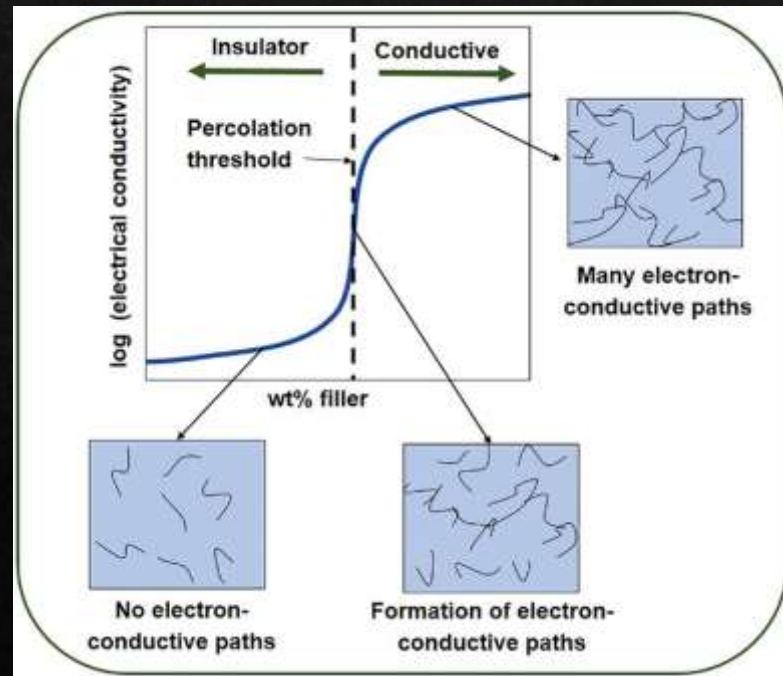
Riconducibili alle eccezionali proprietà elettriche del grafene:

- ◇ Reticolo cristallino 2D (bassa densità di difetti)
- ◇ Alta mobilità elettronica
- ◇ Conduzione ambipolare

Variabili

- ◇ Distribuzione del filler nella matrice polimerica (buona dispersione a livello molecolare)
- ◇ Giusta concentrazione di filler (rischio agglomerazione particelle)
- ◇ Orientazione del filler nella matrice polimerica (miglioramento massimo della conducibilità per particelle allineate)
- ◇ Funzionalizzazione del grafene

Electrical percolation threshold concentration



La conducibilità elettrica del nanocomposito aumenta con l'aumentare della concentrazione di filler fino a un valore di concentrazione critica, dove si osserva un forte aumento di conducibilità.

A questa concentrazione il filler inizia la formazione di un reticolo conduttivo tridimensionale con la matrice.

UHMWPE/grafene: basso valore di electrical percolation threshold concentration

PP/grafene: alto valore di electrical percolation threshold concentration

Polymer matrix	Graphene ^a (wt%)	Method of preparation	PTC (wt%)	Electrical conductivity (S cm ⁻¹)
LLDPE- <i>g</i> -Py	TRG (4.0)	Melt	1.3–2.2	~10 ⁻⁴
HDPE	GNS (7.0)	Solution	2.2	~10 ⁻⁵
UHMWPE	RGO (4.0)	Solution	0.3	7.1 × 10 ⁻²
UHMWPE	GNS (2.0)	Solution	~0.25	~10 ⁻⁴
UHMWPE	GNS (10.0)	<i>In situ</i>	2.5	10 ⁻³
UHMWPE	GNS (7.0)	Electrostatic adsorption	0.25	10 ⁻²
UHMWPE	GNS (1.5)	Solution	0.17	~10 ⁻³
UHMWPE	RGO (1.0)	Solution	0.06	~10 ⁻²
PP	GO (4.9)	<i>In situ</i>	1.52	3 × 10 ⁻³
PP	ODA-f-G (1.25)	Melt	0.63	~10 ⁻⁵
PP	GnP (15.0)	Solution	12	~10 ⁻³
iPP	TRG (10.0)	Melt	<5	~10 ⁻³

^a Graphene wt% at which maximum electrical conductivity is achieved.

Conducibilità elettrica di alcuni nanocompositi a base di poliolefine/grafene

Gas barrier

Il filler blocca la diffusione dei gas nel nanocomposito, creando un percorso tortuoso che rende difficoltoso il passaggio delle molecole attraverso il polimero, riducendo la permeabilità dello stesso

Polymer matrix	Graphene ^a (wt%)	Method of preparation	Gas	Gas permeability (%) in fm Pa ⁻¹ s ⁻¹
LLDPE	DA-f-G (1.0)	Solution	Nitrogen	11.9 to 5.7 (52)
			Oxygen	36.8 to 19.5 (47)
PP	RGO (1.0)	Melt	Oxygen	179.8 to 58.2 (~68)
PP	GNP (6.5)	Melt	Oxygen	220 to 202 (~20)

Permeabilità ai gas di alcuni nanocompositi a base di poliolefine/grafene

Tecniche di produzione

In ordine di raggiungere una buona dispersione del grafene nella matrice polimerica, necessaria per un'ottimizzazione delle proprietà del nanocomposito, sono usate principalmente tre tecniche di produzione per i nanocompositi a base di poliolefine/grafene:

- ◇ Polimerizzazione in situ
- ◇ Solution blending
- ◇ Melt blending

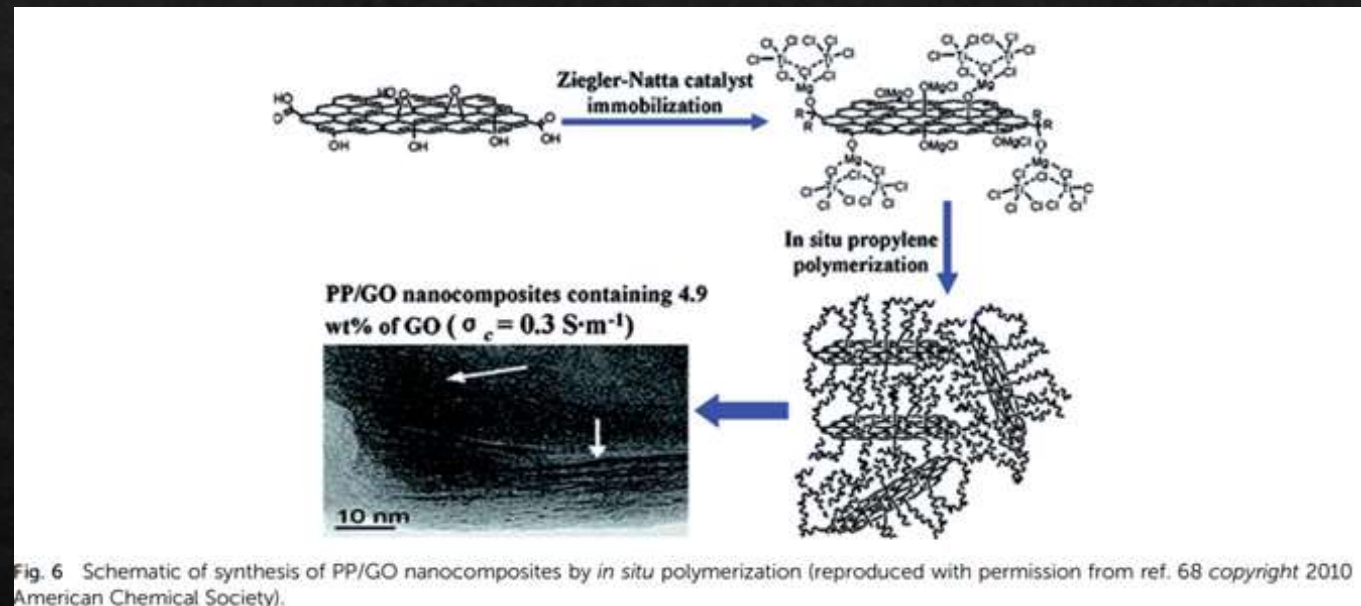
Polimerizzazione in situ

Incorporazione del grafene durante la polimerizzazione del monomero.

Ottimale per derivati del grafene come GO, RGO o TRG.

Unico metodo per polimeri insolubili e termicamente instabili.

Usato per la preparazione di nanocomposite a base di UHMWPE/grafene.



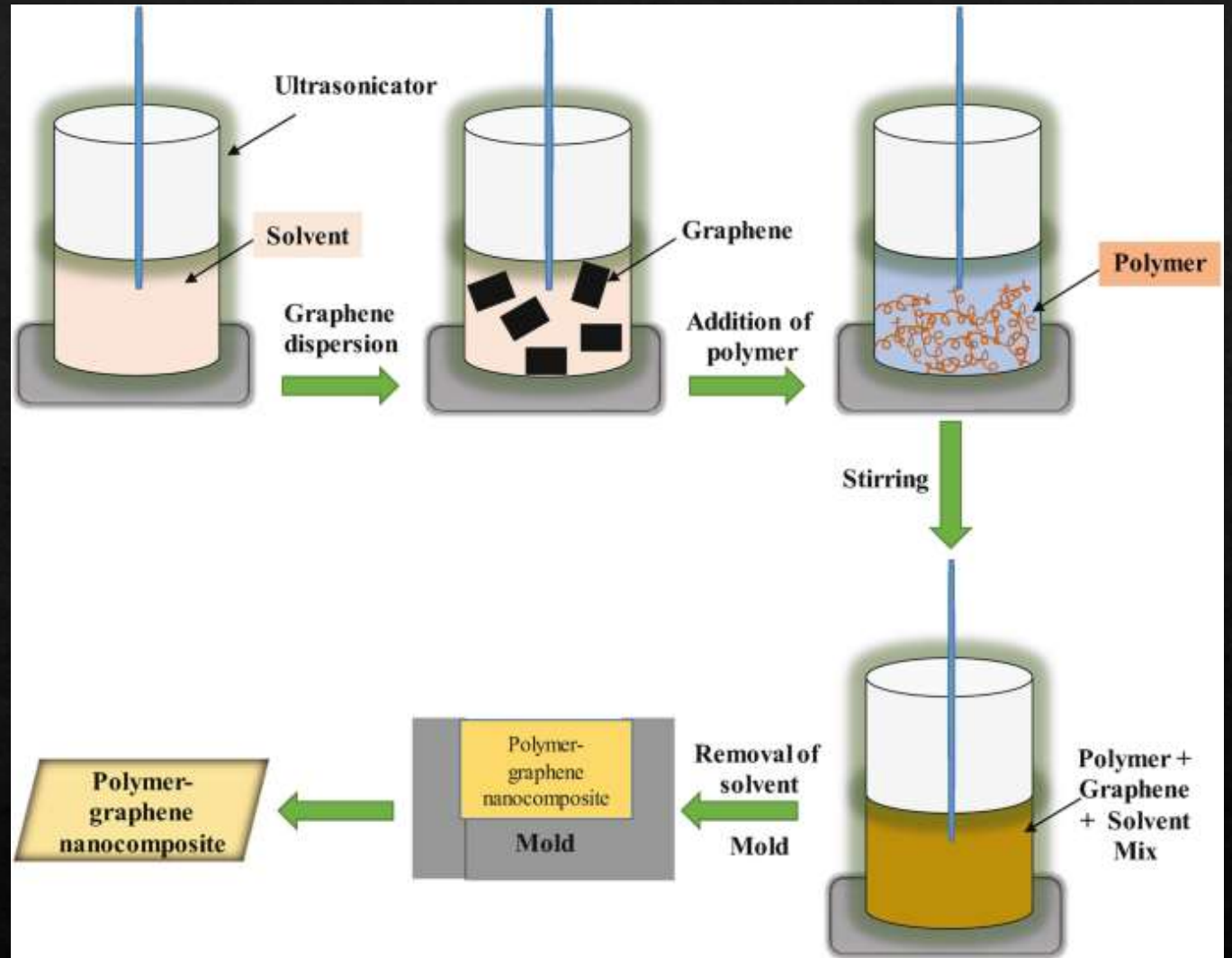
Solution blending

Miscelazione del grafene e della matrice polimerica in un solvente adatto.

Metodo più comune per la produzione di nanocompositi polimerici a base di grafene, soprattutto per i polimeri con alto peso molecolare.

Bassa viscosità che favorisce una miscelazione uniforme e una buona dispersione del filler.

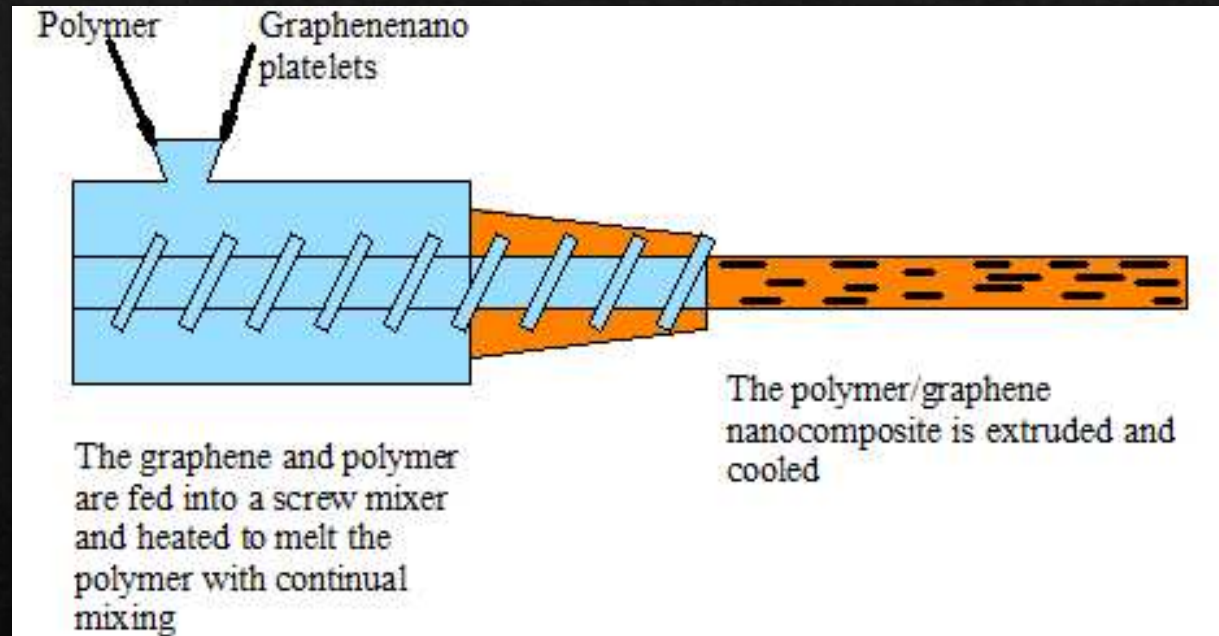
Uso di grandi quantità di solvente e sua evaporazione.



Melt blending

Fusione del polimero sotto forma di pellet a formare un liquido viscoso e successivo uso di una forte forza di taglio (estrusore bivate) per la dispersione del filler.

Tecnica più comune, economica e eco-friendly per la produzione di nanocompositi polimerici.



Alcune applicazioni

L'incorporazione del grafene in matrici poliolefiniche permette la creazione di materiali che possono essere usati per applicazioni di ingegneria ad alte prestazioni come vernici conduttive, schermatura EMI, materiali con scariche elettrostatiche e come gas barrier per applicazioni nel packaging.

Film sottili di grafene nella plastica potrebbero essere usati anche come compositi trasparenti conduttivi.

L'elevata resistenza meccanica potrebbe essere usata per realizzare alcuni articoli sportivi di fascia alta come racchette da tennis, baseball, mazze, ecc. o parti di automobili allo stesso tempo leggere.

La ottima stabilità termica potrebbe invece essere usata per la produzione di materiali ritardanti di fiamma o più in generale per l'isolamento termico.

Bibliografia

- ◇ Sandeep N. Tripathi, G. S. Srinivasa Rao, Ajit B. Mathurb and Rakshvir Jasrab, *Polyolefin/graphene nanocomposites: a review* in “RSC Adv.”, 2017, 7, 23615
- ◇ A. Kumar, K. Sharma and A. Rai Dixit, *A review of the mechanical and thermal properties of graphene and its hybrid polymer nanocomposites for structural applications* in “J Mater Sci”, 2019, 54:5992–6026
- ◇ Polyolefin Market By Technology (Polyethylene, Polypropylene, Ethylene Vinyl Acetate, and Others), By Application (Film and sheet, Injection molding, Blow molding, and Others), and By Region Forecast To 2030, www.emergenresearch.com, <https://www.emergenresearch.com/industry-report/polyolefin-market>