

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:
"VERNICE POLIMERICA CONDUTTIVA PIEZORESISTIVA A BASE
ACQUOSA CONTENENTE GRAFENE PER APPLICAZIONI
ELETTROMAGNETICHE E DI SENSORISTICA" a nome:
UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "LA SAPIENZA" di
nazionalità italiana con sede a P.le Aldo Moro 5,
00185 Roma.

Inventori designati: Maria Sabrina SARTO, Alessio
TAMBURRANO, Alessandro PROIETTI, Andrea RINALDI e
Licia PALIOTTA.

Descrizione

Campo dell'invenzione

La presente invenzione si colloca nell'ambito
delle nanotecnologie e più specificatamente si
riferisce alla realizzazione di nuovi materiali nano
strutturati e a base grafene, dotati di proprietà
elettriche, elettromagnetiche, elettromeccaniche
controllate.

In particolare la presente invenzione riguarda
la formulazione e l'ottenimento di una vernice
polimerica a base acquosa, che presenta proprietà
elettriche ovvero piezoresistive ovvero
elettromagnetiche controllate, partendo da una
vernice polimerica a base acquosa commerciale ovvero
da una soluzione liquida polimerica a base acquosa

caricata con nanoplacchette di grafene (GNP), ottenute mediante esfoliazione di grafite espansa. Tale vernice è utilizzabile in applicazioni di schermatura elettromagnetica (ad esempio per la realizzazione di materiali con proprietà radar assorbenti (RAM)) ovvero per la realizzazione di dispositivi antistatici o di rivestimenti piezoresistivi per il monitoraggio distribuito dello stato di deformazione di una struttura.

Oltre alle suddette caratteristiche elettriche, piezoresistive ed elettromagnetiche, i rivestimenti così ottenuti risultano leggeri, facilmente lavorabili, e adatti per essere deposti su qualsiasi substrato.

Tutti gli scopi del trovato sono stati raggiunti attraverso il processo secondo le rivendicazioni da 1 a 13.

Il processo messo a punto per la produzione di detta vernice è semplice, economico, rapido ed adatto per una produzione di massa a basso costo. Inoltre fa uso di miscele alcool-acqua come solvente.

Esso prevede le seguenti fasi:

- a) sottoporre ad espansione termica della grafite intercalata (GIC) commerciale per ottenere strutture note come TEGO, WEG o grafite espansa

- (EG), ovvero utilizzare EG di tipo commerciale;
- b) disperdere e frantumare dette strutture TEGO, WEG o EG in vernice/polimero a base acquosa eventualmente diluito con miscela alcool-acqua, in concentrazioni variabili secondo le proprietà finali desiderate;
- c) sottoporre la sospensione ad una ultrasonificazione, in cui i parametri del ciclo di sonicazione come la temperatura della sospensione, l'energia rilasciata e la durata sono definiti in base alle proprietà del materiale che si desidera ottenere.

La vernice può essere deposta con molteplici tecniche come, a titolo esemplificativo e non limitativo, deposizione spray, dip coating (immersione) ed ink jet (getto di inchiostro).

Vantaggiosamente, secondo il trovato, è possibile controllare le proprietà elettriche, piezoresistive ed elettromagnetiche del rivestimento realizzato con detta vernice tramite:

1. la quantità di GNP dispersa all'interno della matrice,
2. l'opportuna definizione e concentrazione della miscela alcool-acqua utilizzata come solvente,
3. il controllo della dispersione dei GNP

all'interno della vernice,
dove tale controllo è ottenuto attraverso l'azione sequenziale di un agitatore meccanico ad asta, che ha la funzione di frantumare la grafite espansa in sospensione, e di un sonicatore con punta ad ultrasuoni, che ha la funzione di esfoliare e disperdere la grafite espansa precedentemente frantumata.

2. Descrizione

Stato dell'arte

Il sempre più diffuso utilizzo di materiali compositi in campo aerospaziale, militare, automobilistico etc. sta portando allo sviluppo di materiali compositi elettricamente conduttivi al fine di realizzare soluzioni per il sensing distribuito, la schermatura elettromagnetica e la soppressione delle interferenze elettromagnetiche, facilmente integrabili nella catena produttiva di un materiale composito.

Un notevole interesse esiste pertanto nello sviluppo di nuove tecnologie e nuovi materiali compositi a matrice polimerica ed elettricamente conduttori. Questi materiali compositi possono essere realizzati sia utilizzando matrici isolanti, sia utilizzando matrici elettricamente conduttive. Alcuni

tra i filler più studiati sono le nano strutture di carbonio, siano esse sotto forma di ossido di grafite ridotto (rGO), sia sotto forma di grafene/grafene funzionalizzato (FGS), sia sotto forma di nano placchette di grafite/grafene (GNP), sia sotto forma di nanotubi di carbonio (CNT). Uno degli aspetti più investigati, riguarda la possibilità di realizzare rivestimenti conduttivi.

Vengono qui brevemente analizzati e commentati una serie di brevetti e articoli scientifici contraddistinti dal loro numero d'ordine nella lista di riferimenti bibliografici che si trova al termine della presente descrizione.

I brevetti [1] [2] [3] [4] riguardano lo sviluppo di nanostrutture a base grafene, come nano placchette di grafite e nanosheet di grafene e la fabbricazione di nano compositi polimerici che contengono tali nanostrutture come filler.

Il brevetto US 7658901 [1] "Thermally exfoliated graphite oxide" descrive il metodo per la produzione di TEGO (Thermally Exfoliated Graphite Oxide) a partire da metodo Staudenmaier ed espansioni fino a 3000°C con rate fino e oltre a 2000°C/min e per la fabbricazione dei relativi nano compositi, che vengono peraltro caratterizzati in termini di

conducibilità elettrica DC e AC.

Differentemente, nella presente invenzione il materiale di partenza è low-cost e di facile reperibilità come, a titolo esemplificativo e non limitativo, Graphite Intercalation Compound (GIC) di tipo commerciale, oppure può essere prodotto a partire da grafite naturale o kish; la fase di espansione avviene in aria (e non in atmosfera controllata) e con rate anche molto superiore a 2000°C/min. Per esempio, nel caso dei GIC espansi a 1150°C per 5 sec, il rate è di ben 13800°C/min.

Il brevetto WO 2014140324 A1 [3] "A scalable process for producing exfoliated defect-free, non-oxidised 2-dimensional materials in large quantities" descrive l'esfoliazione in fase liquida di nanostrutture di varia natura, compreso il grafene, mediante processo esclusivamente di natura meccanica.

La presente invenzione si differenzia in quanto il processo di esfoliazione dei GNP è basato su di una frantumazione in liquido della grafite espansa e sulla successiva esfoliazione mediante sonicazione con sonda ad ultrasuoni. La frantumazione in liquido è effettuata mediante l'utilizzo combinato di un agitatore meccanico ad asta e/o di un miscelatore ad elevato sforzo di taglio (high shear mixer). La fase

di frantumazione è inoltre ottimizzata in termini di durata e velocità rotazionali dell'agitatore o dell'high shear mixer. L'obiettivo della suddetta fase non è l'esfoliazione a livello nanometrico della grafite espansa, ma una sua frantumazione su scala micrometrica (con la produzione di particelle di dimensioni comprese tra 1 μm e 500 μm) in modo tale da aumentare notevolmente la superficie di interfaccia tra grafite espansa e fase liquida, così da facilitare la successiva fase di sonicazione mediante sonda ad ultrasuoni (ultrasonicazione).

La procedura ivi proposta riprende solo in parte la procedura sviluppata nel brevetto [4] WO 2014061048 A2 "Gnp-based polymeric nanocomposites for reducing electromagnetic interferences" in quanto nel sopracitato brevetto manca la fase di frantumazione meccanica e si ha la sonicazione della grafite espansa in un opportuno solvente, la miscelazione con il polimero in fase liquida, e successivamente un'unica fase finale di evaporazione totale del solvente in cui la miscela polimero/nanostrutture/solvente viene mantenuta in agitazione mediante un agitatore meccanico o magnetico.

In letteratura sono presenti alcuni esempi di

film conduttivi a base di poly(vinyl alcohol) con filler a base carbonio. Chen Lu et Al. in [5] producono un nanocomposito partendo da PVA e grafite naturale. La grafite naturale viene ossidata attraverso il metodo di Hummer e miscelata al PVA, preventivamente disciolto in acqua. La soluzione di PVA e ossido di grafene (GO) viene miscelata per tre giorni e poi colata per ottenere un film. Il film di PVA e ossido di grafene ridotto (rGO) viene prodotto utilizzando una strategia simile al caso PVA/GO, ma dopo il secondo giorno di miscelazione viene aggiunta idrazina per ridurre il GO ad rGO. I compositi finali mostrano una bassa conducibilità elettrica, di circa 10^{-9} S/m nel caso del rGO.

Horacio et Al. in [6] producono un nanocomposito con matrice in PVA e rGO utilizzando il 2-propanolo come coagulante, per far precipitare il nanocomposito. Anche per concentrazioni elevate di filler, 10% in peso, la conducibilità elettrica resta nell'ordine di 0.1 S/m. Un approccio simile è utilizzato nella presente invenzione in cui si utilizza 1-propanolo sia per migliorare l'esfoliazione della grafite espansa, come dimostrato in [7], sia per far precipitare il nanocomposito.

Sriya et Al. in [8] realizzano una sospensione

acquosa di nanoplacchette di grafene resa stabile con l'ausilio di un agente stabilizzante (C10). Aggiungendo, poi, PVA ottengono un nanocomposito conduttivo con conducibilità dell'ordine di 10^{-4} S/m per concentrazioni del 3% in volume.

T. N. Zhou *et Al.* in [9] ottengono un nanocomposito PVA/rGO con conducibilità dell'ordine di 10^{-3} S/m. Il procedimento proposto è molto semplice e consiste di 3 steps. Nel primo si realizza la produzione di rGO, che viene mescolato in sospensione acquosa con il PVA nel secondo step, mentre nell'ultimo step si procede alla filtrazione del nanocomposito.

I brevetti [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20] investigano diverse strategie con cui si può realizzare un materiale polimerico, eventualmente a base acquosa ed elettricamente conduttivo.

Nel Brevetto US 5286415 [10] "Water-based polymer thick film conductive ink" viene presentato un processo di produzione per realizzare un film spesso di polimero termoplastico conduttivo, tra cui PVA, caricato con grafite, micro particelle di argento o Carbon Black fino al 40% in peso con l'aggiunta di un agente ritardante di

polimerizzazione. Il brevetto discute l'ottenimento di un film elettricamente conduttivo (sheet resistance minore di 20 m Ω) ottenuto mediante inclusione di filler micrometrici dispersi nella matrice mediante agitatore meccanico. Differentemente nella presente invenzione si realizza una vernice polimerica a base acquosa elettricamente conduttiva incorporando all'interno della stessa delle nanoplacchette di grafene.

Il Brevetto US 20080171824 [11] "Polymers filled with highly expanded graphite" sviluppa un polimero conduttivo caricato con grafite espansa, partendo da grafite intercalata. Sono indicati diversi polimeri tra cui PVA. Il metodo di dispersione viene descritto come un processo termo chimico in soluzione, senza l'ausilio di sonicazione. Tra i migliori risultati riportati si segnala una resistività di volume dell'ordine di 10^2 Ωcm per resine epossidiche caricate al 4% in peso. Il brevetto non esamina la possibilità di esfoliare la grafite espansa per ottenere una migliore distribuzione del filler all'interno della matrice così da migliorarne le prestazioni.

Il Brevetto CN 101671466A [12] "Conductive polyvinyl alcohol and preparation method thereof"

presenta un processo produttivo per ottenere un film conduttivo di PVA caricato con grafite espansa.

Il processo esposto implica diversi passi di agitazione a temperature differenti, con più sonicazioni della durata di molte ore. La conducibilità elettrica raggiunta non supera i 10^{-4} S/m, anche se il materiale mostra ottime caratteristiche meccaniche in termini di allungamento a rottura (fino a 340%).

Il Brevetto CN 102516829A [13] "Ultrasonic-assisted method for preparing polymer functionalized graphene" descrive come funzionalizzare del grafene con dei polimeri (tra cui il PVA) mediante un processo di ultrasonificazione. Tale brevetto non descrive la preparazione di un nanocomposito ma un processo fisico-chimico in cui si funzionalizza il grafene con un polimero.

Nel brevetto CN 103131232A [15] "High-performance aqueous graphene paint and preparation method thereof" è presentato un metodo di preparazione di una vernice a base acquosa caricata con rGO prodotti mediante il metodo di Hummer. Durante il processo di realizzazione vengono utilizzati vari additivi, tra cui agenti neutralizzanti, antifoaming, dispersanti etc. Il

processo risulta quindi essere complesso dal punto di vista chimico, richiedendo una gran varietà di reagenti.

Il brevetto EP 2262727 A2 [16] "Graphite nanoplatelets and compositions" mostra la realizzazione di polimeri conduttivi, tra cui quelli a base poliuretana, utilizzando come filler i GNP. I GNP vengono dispersi direttamente nel polimero tramite ultrasonificazione, senza passare per le fasi di frantumazione e sonicazione in solvente, che invece caratterizzano la presente invenzione. Per questo motivo, sebbene il processo di fabbricazione sia estremamente semplice, le resistenze superficiali raggiunte dal film realizzato non scendono sotto 1.4 kOhm/sq.

Nel brevetto WO 20130074712 A1 [17] "Graphene containing composition" si realizza un inchiostro o un coating a base grafene ed almeno un acido. Questi componenti vengono aggiunti ad un polimero che può essere il Polivinilbutirrale ovvero il Polyvinyl formal ovvero Poliacrilati (solubile in acqua). Diversamente nella presente invenzione non si fa uso di acidi.

Nel brevetto US 201302067294 A1 [18] "Conductive paint composition and method for manufacturing

conductive film using the same" si difende la realizzazione e la composizione di una vernice polimerica (eventualmente anche a base acquosa) resa elettricamente conduttiva mediante l'inclusione di nanostrutture di carbonio. Uno dei passi chiave del processo difeso dal suddetto brevetto è un trattamento ossidativo della superficie delle nanostrutture realizzato ponendole in acqua in condizioni supercritiche o subcritiche ed utilizzando uno o più ossidanti scelti tra ossigeno, perossido di idrogeno, aria, ozono e loro miscele. Nella presente domanda di brevetto le nanostrutture di carbonio non subiscono nessun trattamento ossidativo volto a modificarne la superficie.

Nel brevetto US 20130001462 A1 [19] "Method for manufacturing polyurethane nanocomposite comprising expanded graphite and composition thereof" si difende il processo produttivo di un nanocomposito a matrice polimerica (anche poliuretano) realizzato partendo da grafite espansa (EG), dispersa in un solvente organico come il dimethylformamide, il methyl ethyl ketone, toluene ed acetone; in seguito la miscela EG-solvente viene aggiunta ad un prepolimero e la successiva reazione di policondensazione porta all'esfoliazione della grafite espansa ed alla

formazione del nanocomposito. Diversamente nella presente invenzione il solvente utilizzato è una miscela alcool-acqua, e l'esfoliazione della grafite espansa avviene mediante punta ad ultrasuoni.

Altri metodi per rendere conduttivo un film polimerico a base acquosa sono presentati nei Brevetti US 20050181206 [14] "Conductive polyvinyl alcohol fiber" e WO 2011008227 A1 [20] "Transparent conductive film comprising water soluble binders", che utilizzano copolimeri intrinsecamente conduttivi o particelle metalliche. Diversamente nella presente invenzione non si utilizzano né filler metallici né polimeri intrinsecamente conduttivi.

Per applicazioni di schermatura elettromagnetica esiste una moltitudine di materiali compositi in letteratura che utilizzano filler conduttivi metallici o a base carbonio. Tra i brevetti più attinenti al tema della presente invenzione si citano quelli riportati in [21], [22], [23],[24].

I brevetti [21], [22], [23] realizzano dei compositi polimerici caricati con varie nanostrutture di carbonio e/o filler metallici. Differentemente dal presente brevetto non realizzano delle vernici.

Nel brevetto CN 1450137 [24] "Aqueous emulsion type electromagnetic wave shielded coating and

preparation process thereof" viene illustrata la possibilità di realizzare film conduttivi di polimeri a base acquosa per applicazioni di schermatura elettromagnetica. Tali film vengono realizzati utilizzando resine di vario tipo disciolte in acqua, caricate con filler conduttivi a base metallica in quantità elevate, variabili tra il 20% e il 60 % in peso. Differentemente nella presente invenzione non è previsto l'uso di particelle metalliche.

L'utilizzo di compositi conduttivi a matrice polimerica come sensori di deformazione è di grande interesse grazie alla possibilità di integrazione degli stessi in strutture leggere in materiale composito. In letteratura si trovano esempi di resine termoplastiche o termoindurenti, caricate con filler a base carbonio per applicazioni di strain sensing. I brevetti più attinenti al tema della presente invenzione che descrivono la realizzazione di film piezoresistivi per il monitoraggio delle deformazioni sono il [20], [25], [26], [27]. In particolare, presentano la possibilità di realizzare polimeri piezoresistivi caricati con nanotubi di carbonio, nanofibre di carbonio, carbon black o carbonio amorfo da impiegare come sensori di deformazione. Differentemente dai brevetti sopracitati, nella

presente invenzione, si utilizzano i GNP come filler conduttivo.

Loh et Al. in [28] presentano la realizzazione di un film conduttivo a base PVA caricato con nanotubi di carbonio da impiegare come sensore per la rilevazione distribuita su una superficie di deformazioni e di danni o difetti. La rilevazione della deformazione o del danno viene effettuata attraverso la tecnica della tomografia di impedenza elettrica (EIT). I sensori sviluppati hanno una sensibilità fino a circa 6. Differentemente nella presente invenzione non si utilizzano come filler del polimero i nanotubi di carbonio ma i GNP, ottenendo pertanto sensori che presentano sensibilità superiore a 10 e fino a a titolo esemplificativo e non limitativo fino a 55.

Le applicazioni di polimeri conduttivi per realizzare strutture radar assorbenti sono sempre più diffuse. Alcuni brevetti di riferimento sono di seguito menzionati.

Il brevetto WO 2010109174 A1 [29] "Electromagnetic field absorbing composition" sviluppa un composito caricato con strutture micrometriche a base carbonio per applicazioni RAM. Differentemente nella presente invenzione si

utilizzano come filler i GNP.

Il brevetto WO 2014061048A2 [4] "GNP-based polymeric nanocomposites for reducing electromagnetic interferences" sviluppa un composito a matrice termoindurente caricato con GNP per applicazioni RAM. Gli autori rivendicano anche un processo di produzione di nanostrutture basato su di una ultrasonificazione. Differentemente brevetto dalla presente invenzione non realizzano una vernice ed il processo descritto non prevede la fase di frantumazione meccanica né l'utilizzo come solvente di miscele alcool-acqua.

L'elenco potrebbe essere molto più ampio, ma una caratteristica fondamentale di questi brevetti è che il polimero caricato conduttivo è comunque un termoindurente od un termoplastico ad elevata viscosità e comunque non adatto per la realizzazione di una vernice conduttiva in grado di produrre in modo semplice rivestimenti con spessore di qualche micron o decina di micron, dotati di resistenza superficiale di valore desiderato, comunque variabile da decine o centinaia di chilo-Ohm al centinaio di Ohm. Tale aspetto rappresenta, insieme con la fase di frantumazione meccanica e l'utilizzo di miscele alcool-acqua come solvente, la principale

caratteristica distintiva della presente domanda di brevetto rispetto alla precedente domanda di brevetto presentata dalla stessa richiedente nel 2012 dal titolo : "Nanocompositi polimerici a base di GNP per la riduzione di interferenze elettromagnetiche".

Descrizione dell'invenzione

La presente invenzione si riferisce alla produzione di una vernice polimerica a base acquosa conduttiva per la realizzazione di rivestimenti sottili conduttivi, antistatici ed eventualmente piezoresistivi, partendo da un polimero liquido a base acquosa ovvero da una vernice polimerica a base acquosa (a titolo esemplificativo nella presente invenzione è stato utilizzato alcool polivinilico (PVA), ovvero una vernice poliuretana) caricata con nano placchette di grafene (GNP).

Secondo il trovato, partendo da grafite intercalata (GIC) commerciale (Grafguard 160-50N) si ottengono, tramite espansione termica, secondo tecnica nota, strutture dette Thermally expanded graphite oxide (TEGO) o Worm-like expanded graphite (WEG) o semplicemente grafite espansa (EG). Alternativamente, si può utilizzare grafite espansa di tipo commerciale.

La suddetta EG viene dispersa e frantumata in

liquido (tipicamente miscela alcool-acqua ovvero vernice/polimero a base acquosa eventualmente diluito con una miscela di alcool-acqua), tramite l'ausilio di un agitatore meccanico ad asta e/o un high shear mixer. La composizione della fase liquida nella quale effettuare la dispersione e la frantumazione della EG è individuata con l'obiettivo di massimizzare la bagnabilità della grafite espansa nella stessa. Le fasi di processo che seguono sono diverse in relazione alla diversa composizione della fase liquida.

Nel caso di miscela alcool-acqua, il processo che segue la fase di dispersione e frantumazione in liquido consiste in:

- i. Sonicazione con sonda ad ultrasuoni come di seguito descritto;
- ii. Evaporazione parziale della miscela alcool-acqua (dal 90% al 99% del suo volume totale);
- iii. Miscelazione con polimero e/o vernice a base acquosa mediante mescolamento meccanico e/o sonicazione;
- iv. Eventuale aggiunta di un agente reticolazione;
- v. Deposizione su substrato;
- vi. Cura

Nel caso di polimero o vernice a base acquosa

eventualmente diluita in una miscela alcool-acqua, il processo che segue la fase di dispersione e frantumazione in liquido consiste in:

- i. Sonicazione con sonda ad ultrasuoni come di seguito descritto;
- ii. Eventuale evaporazione totale del solvente;
- iii. Aggiunta di un agente di reticolazione laddove richiesto
- iv. Deposizione su substrato;
- v. Cura.

I parametri del ciclo di sonicazione come, temperatura della soluzione, energia rilasciata, durata etc. vengono settati in base materiale di partenza e alle proprietà del materiale che si desiderano ottenere. Prima della fase finale di cura la sospensione ottenuta risulta, così, essere pronta per la deposizione su qualunque substrato attraverso varie tecniche, tra cui dip casting, spin coating, spruzzatura, ink jet.

La durata totale del processo di preparazione della vernice conduttiva caricata è di circa 30-40 minuti fino ad un massimo di circa 120 minuti; risulta quindi notevolmente inferiore alla durata dei processi descritti nei sopra menzionati brevetti (tipicamente di numerose ore).

Il processo illustrato presenta notevoli vantaggi rispetto a quelli noti in letteratura o descritti in altri brevetti in termini di semplicità, rapidità, economicità e scalabilità. Inoltre, permette di disperdere nella matrice polimerica concentrazioni elevate di GNP, al fine di ottenere prestazioni superiori a qualunque composito precedentemente prodotto in questa categoria, in particolare nei termini di conducibilità elettrica e di risposta piezoresistiva.

Esempio n°1 del processo di realizzazione:

Vernice a base di PVA

Il processo di realizzazione della vernice a base PVA oggetto della presente invenzione consiste delle seguenti fasi:

a) PRODUZIONE DI GRAFITE ESPANSA (EG): questa fase utilizza come materiale di partenza grafite intercalata (GIC) di tipo commerciale (Grafguard 160-50N). Attraverso un riscaldamento in forno ad una temperatura di 1150°C per un tempo di 5 secondi con velocità fino a 13800°C/min, gli acidi intercalanti del GIC subiscono una rapida espansione, allontanando tra loro i piani di grafite. Le strutture ottenute, che prendono il nome di WEG, hanno un volume di circa 200-300 volte superiore ai GIC e risultano idonee ad

essere disperse in solvente.

b)DISPERSIONE E FRANTUMAZIONE: La EG viene dispersa e frantumata in una opportuna quantità di PVA liquido (10-250 ml) con l'ausilio di un agitatore meccanico ad asta e/o utilizzando un high shear mixer, in percentuale in peso variabili tra 0.01% e 20%. Per facilitare la dispersione dei GNP (e poi la successiva fase di esfoliazione), si aggiunge al PVA 1-propanolo o di miscela alcool-acqua in quantità compresa tra 1 ml/mg e 30 ml/mg in relazione alla quantità di EG dispersa. Inoltre, per abbassare la viscosità della sospensione, viene eventualmente aggiunta acqua demineralizzata in quantità proporzionale al contenuto di EG e comunque in quantità compresa tra 0.001 ml/mg e 0.060 ml/mg.

c)ULTRASONICAZIONE ED ESFOLIAZIONE: Successivamente, la sospensione viene sottoposta ad ultrasonificazione con ciclo pulsato 1:1 con potenza compresa tra i 40 We i 50 W per un tempo totale tra 20 e 60 minuti. La soluzione viene mantenuta a una temperatura costante tra i 5°C e i 15°C per evitare l'evaporazione del solvente e mantenere inalterate le condizioni di sonicazione.

Al termine del processo di sonicazione, la sospensione possiede una viscosità adatta ad essere

depositata sulla superficie di interesse in diversi modi, tra cui dip casting, spin coating o spruzzatura.

Il film di nanocomposito si ottiene facendo evaporare il solvente presente in forno ad una temperatura compresa tra i 60°C ed i 70°C per circa 10 minuti.

In Figura 1 è riportata un'immagine acquisita con un microscopio elettronico a scansione (SEM) del bordo di frattura in azoto liquido di un film di composito caricato all'1%.

**Esempio n°2 del processo di realizzazione:
Vernice a base poliuretano**

Il processo di realizzazione della vernice a base poliuretano, oggetto della presente invenzione, consiste delle seguenti fasi:

- a) PRODUZIONE DI GRAFITE ESPANSA (EG) come al punto a) dell'esempio n°1;
- b) DISPERSIONE E FRANTUMAZIONE: La EG viene dispersa e frantumata in una opportuna quantità di 1-Propanolo (10 ml - 250 ml) con l'ausilio di un agitatore meccanico ad asta e/o utilizzando un high shear mixer, in percentuale in peso variabili tra 0.01% e 20%.
- c) ULTRASONICAZIONE ED ESFOLIAZIONE:

Successivamente, la sospensione viene sottoposta ad ultrasonificazione con ciclo pulsato 1:1 con potenza compresa tra i 40 W e i 50 W per un tempo totale tra i 20 e 60 minuti. La soluzione viene mantenuta a una temperatura costante tra i 5°C e i 15°C per evitare l'evaporazione del solvente e mantenere inalterate le condizioni di sonicazione.

d) EVAPORAZIONE: La sospensione viene sottoposta a mescolamento mediante stirring magnetico alla temperatura di ebollizione, così da rimuovere buona parte del solvente (dal 80% al 90% del volume totale).

e) OMOGENIZZAZIONE: I GNP così prodotti vengono aggiunti alla vernice a base poliuretano e miscelati tramite l'ausilio di un high shear mixer per un tempo tra i 2 ed i 10 minuti, ad una velocità di rotazione compresa tra i 10000 rpm ed i 20000 rpm. La sospensione viene mantenuta ad una temperatura tra i 5°C ed i 15°C per evitare la degradazione delle proprietà fisico-chimiche della vernice.

f) ULTRASONICAZIONE: Successivamente, la sospensione viene sottoposta ad ultrasonificazione con ciclo pulsato 1:1 con potenza media di 4 W,

per un tempo totale tra i 5 minuti ed i 20 minuti.

g) INDURENTE: Al termine del processo di sonicazione viene aggiunto un agente polimerizzante, come da specifiche del produttore della vernice.

Al termine del processo, la sospensione possiede una viscosità adatta ad essere depositata sulla superficie di interesse in diversi modi, tra cui dip casting, spin coating o spruzzatura. Il film di nanocomposito si ottiene facendo evaporare il solvente residuo presente in forno ad una temperatura di 70°C per circa 60 minuti.

In Figura 2 è riportata un'immagine acquisita con un microscopio elettronico a scansione (SEM) del bordo di frattura in azoto liquido di un film di composito caricato al 2%.

Proprietà e prestazioni

Esempio 1

Film polimerico (a base di PVA) conduttivo antistatico con proprietà elettriche controllate

Misurando la resistenza superficiale del film realizzato a varie concentrazioni di filler, è possibile costruire la curva della resistenza elettrica in funzione della concentrazione di GNP del

nanocomposito. Il metodo di misura fa uso di una sonda a 4 punte controllata da un generatore di corrente AC/DC Keithley 6221 ed un nanovoltmetro Keithley 2182A. I campioni vengono realizzati isolando una porzione circolare di film del diametro di 22 mm, e la resistenza superficiale (R_s) viene calcolata secondo la formula ,

$$R_s = R \cdot k$$

dove R è la resistenza misurata e k un fattore correttivo che dipende dalla geometria del campione (per la geometria utilizzata il valore di k è pari a 4.44).

In Figura 2 è riportato l'andamento della resistenza superficiale in funzione della concentrazione di GNP.

Esempio 2

Film polimerico (vernice poliuretanic) conduttivo antistatico con proprietà elettriche controllate

Misurando la resistenza superficiale del film realizzato a varie concentrazioni di filler, è possibile costruire la curva della resistenza elettrica in funzione della concentrazione di GNP del nanocomposito. Il metodo di misura fa uso di una sonda a 4 punte controllata da un generatore di

corrente AC/DC Keithley 6221 ed un nanovoltmetro Keithley 2182A. I campioni vengono realizzati isolando una porzione circolare di film del diametro di 22 mm, e la resistenza superficiale (R_s) viene calcolata secondo la formula ,

$$R_s = R \cdot k$$

dove R è la resistenza misurata e k un fattore correttivo che dipende dalla geometria del campione (per la geometria utilizzata il valore di k è pari a 4.44). In seguito si procede a misurare lo spessore della vernice conduttiva attraverso un profilometro. Conoscendo lo spessore è possibile risalire alla conducibilità elettrica della vernice, la quale risulta essere compresa tra 2 S/m e 14 S/m per una vernice caricata con GNP tra il 2% wt. ed il 4% wt.

Esempio 3

Film polimerico piezoresistivo come sensore di deformazione

Per dimostrare l'utilizzabilità del composito realizzato come sensore di deformazione, uno strato di film conduttivo caricato all'1% è stato applicato al centro di una bacchetta di policarbonato a sezione rettangolare (24 mm x 6 mm) e lunghezza di 120 mm, su un'area di dimensioni circa 40 mm x 24 mm. La bacchetta così sensore rizzata è stata sottoposta a

prova di flessione a tre punti. Il sensore realizzato con il film polimerico depositato è stato contattato agli estremi con della vernice conduttiva a base argento per la connessione della strumentazione di misura. Anche in questo caso, per monitorare la variazione di resistenza, sono stati utilizzati un generatore di corrente Keithley 6221 ed un nanovoltmetro Keithley 2182A. La prova meccanica è stata condotta con una macchina a trazione Instron 3366 con un setup a flessione a tre punti.

Durante la prova a flessione è stata monitorata la variazione di resistenza del film, dalla quale sono stati ricavati la caratteristica elettromeccanica del sensore (Fig. 3) ed il gauge factor (Fig. 4)).

Esempio 4

Pannello RAM a nido d'ape rivestito con il polimero nanocomposito

Per dimostrare l'utilizzabilità del composito realizzato come materiale RAM, si è rivestito un pannello a nido d'ape (Hexcel Honeycomb HRH-10-3/16-6.0) con la vernice a base PVA caricata al 3% wt. di GNP. La concentrazione prescelta permette di ottenere una vernice con una conducibilità elettrica pari a circa 60 S/m. Si è scelto di lavorare su di un

pannello a nido d'ape in quanto è una struttura che combina una elevata leggerezza e resistenza meccanica. Si riporta in figura 5a ed in figura 5b un dettaglio del pannello rispettivamente prima e dopo il processo di ricopertura.

A partire dalle misure di conducibilità elettrica e dalle proprietà geometriche della struttura si riporta, in Figura 6, il coefficiente di riflessione del pannello a nido d'ape cortocircuitato su di un piano metallico nella banda di frequenza 100 kHz -18 GHz.

CARATTERISTICHE INNOVATIVE DELL'INVENZIONE

La presente invenzione permette di produrre una vernice polimerica a base acquosa caricata con nanoplacchette di grafene (GNP), attraverso un metodo rapido, economico e facilmente scalabile a livello industriale per la realizzazione di rivestimenti sottili conduttivi, antistatici, piezoresistivi. Il materiale ivi sviluppato presenta caratteristiche elettriche, elettromagnetiche e piezoresistive nettamente superiori agli equivalenti disponibili sul mercato.

AREE DI APPLICAZIONE PRINCIPALI

Materiali schermanti e radar assorbenti,
Nanotecnologie, Compatibilità Elettromagnetica,

Ingegneria Elettrica, Sensori di deformazione,
Monitoraggio Strutturale

Riferimenti bibliografici

[1] «Thermally exfoliated graphite oxide». Brevetto US7658901, 9 February 2010.

[2] «Graphite nanoplatelets for thermal and electrical applications». Brevetto US2004/0140792 A1, 10 June 2010.

[3] «A scalable process for producing exfoliated defect-free, non-oxidised 2-dimensional materials in large quantities». Brevetto WO2014140324A1, 14 March 2014.

[4] «Gnp-based polymeric nanocomposites for reducing electromagnetic interferences». Brevetto WO2014061048A2, 10 June 2014.

[5] C. Bao, Y. Guo, L. Song e Y. Hu, «Poly(vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene and graphite oxide: a comparative investigation of property and mechanism,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 13942-13950, 2011.

[6] H. J. Salvagione, G. Martinez e M. A. Gomez, «Synthesis of poly(vinyl alcohol) reduced graphite oxide nanocomposites with improved thermal and electrical properties,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 5027-5032, 2009.

[7] A. Rinaldi, A. Proietti, A. Tamburrano, G. D. Bellis, M. Mulattieri e M. Sarto, «Multilayer Graphenebased films for strain sensing,» in *Proceedings of the 14th Ieee international conference on nanotechnology*, Toronto, 2014.

[8] S. Das e e. al, «Non-covalent functionalization of pristine few-layer graphene using triphenylene derivatives for conductive poly(vinyl alcohol) composites,» *Polymer*, vol. 53, pp. 2485-2494, 2012.

[9] T. Zhou, X. Qi e Q. Fu, «The preparation of the poly(vinyl alcohol)graphene nanocomposites with low percolation threshold and high electrical conductivity by using the large-area reduced graphene oxide sheets,» *express polymer letters*, vol. 7, n. 9, pp. 747-755, 2013.

[10] «Water-based polymer thick film conductive ink». Brevetto US 5286415, 15 February 1994.

[11] «Polymers filled with highly expanded graphite». Brevetto US 20080171824, 17 July 2008.

[12] «Conductive polyvinyl alcohol and preparation method thereof». 17 March 2010.

[13] «Ultrasonic-assisted method for preparing polymer functionalized graphene». Brevetto CN 102516829 A, 27 June 2012.

[14] «Conductive polyvinyl alcohol fiber». Brevetto US 20050181206 A1, 18 August 2005.

[15] «High-performance aqueous graphene paint and preparation method thereof». Brevetto CN 103131232, 05 June 2013

[16] «Graphite nanoplatelets and compositions». Brevetto EP 2262727 A2, 22 December 2010.

[17] «Graphene containing composition». Brevetto WO 20130074712 A1, 23 May 2013

[18] «Conductive paint composition and method for manufacturing conductive film using the same». Brevetto US 201302067294 A1, 15 August 2013

[19] «Method for manufacturing polyurethane nanocomposite comprising expanded graphite and composition thereof». Brevetto US 20130001462 A1, 03 January 2013.

[20] «Transparent conductive film comprising water soluble binders». Brevetto WO 2011008227 A1, 28 August 2012.

[21] «Resin composition for emi shielding, comprising carbon hydride composite». Brevetto WO 20131057 A1, 18 Luglio 2013.

[22] «Thermoplastic resin composition with EMI shielding properties». Brevetto US 20140238736 A1, 28 August 2014.

[23] «Emi Shielding material». Brevetto US 20060247352 A1, 2 November 2006.

[24] «Aqueous emulsion type electromagnetic wave shielded coating and preparation process thereof». Brevetto CN 1450137, 22 October 2003.

[25] «Smart materials: strain sensing and stress determination by means of nanotube sensing systems, composites and devices». Brevetto US 20060253942, 9 November 2006.

[26] «Sensing system for monitoring the structural health of composite structures». Brevetto WO 2006004733 A1, 12 January 2006.

[27] «Structural health monitoring using sprayable paint formulations». Brevetto WO 2012038720 A1, 29 March 2012.

[28] K. Loh, T. Lynch e N. Kotov, «Carbon Nanotube Sensing Skins for Spatial Strain and Impact Damage Identification,» *Journal of nondestructive evaluation*, vol. 28, pp. 9-25, 2009.

[29] «Electromagnetic field absorbing composition». Brevetto WO 20100109174 A1, 30 September 2010.