

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

**SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI
NANOCOMPOSITI POLIMERICI ELETTRICAMENTE
CONDUTTIVI A BASE
PC-ABS ADDITIVATI CON GRAFENE, NANOTUBI DI
CARBONIO E NEROFUMO**

Relatore: Ch.mo Prof. Ing. Michele Modesti

Correlatore: Dott. Ing. Denis Hrelja

Laureanda: ELISABETTA CAGNIN

ANNO ACCADEMICO 2013-2014

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1 - Polimeri conduttori	3
1.1 I polimeri conduttori.....	3
1.2 La percolazione	4
1.3 Applicazioni.....	7
Capitolo 2 - Nanocompositi polimerici	9
2.1 Caratteristiche dei materiali compositi	9
2.2 Nanocompositi polimerici.....	10
2.3 Tecniche di preparazione	12
2.3.1 Melt Blending	12
2.3.2 Solution Blending	12
2.3.3 La polimerizzazione in situ.....	13
2.3.4 Meccanismi di ottimizzazione della dispersione	13
Capitolo 3 - Materiali impiegati	17
3.1 Il copolimero PC-ABS.....	17
3.2 Gli additivi a base carbonio	18
3.2.1 Grafene.....	18
3.2.2 Nanotubi di carbonio	21
3.2.3 Nerofumo	25
Capitolo 4 - Processo e caratterizzazione dei nanocompositi	27
4.1 Strumenti di processo.....	27
4.1.1 Plastografo Brabender.....	27
4.1.2 Estrusore	29
4.1.3 Stampaggio a iniezione	30

4.1.4 Stampaggio a compressione	30
4.1.5 Sonicatore ad alta potenza	31
4.1.6 Omogeneizzatore	32
4.2 Strumenti di analisi.....	33
4.2.1 Caratterizzazione elettrica e dielettrica	33
4.2.3 Analisi meccanica.....	37
4.2.4 Analisi termica	44
4.2.4 Spettroscopia Raman.....	45
4.2.5 Caratterizzazione reologica	48
4.2.6 Caratterizzazione morfologica	50
Capitolo 5 - Parametri di produzione	53
Capitolo 6 - Risultati sperimentali.....	61
6.1 Proprietà elettriche e dielettriche	61
6.1.1 Resistività di volume	61
6.1.2 Proprietà dielettriche.....	73
6.2 Proprietà meccaniche	78
6.2.1 Prova a trazione	78
6.2.2 Prova a flessione a tre punti.....	81
6.2.3 Prova di resistenza all'urto Izod con intaglio	82
6.2.4 Analisi dinamico meccaniche	83
6.3 Proprietà termiche	87
6.4 Spettroscopia Raman	89
6.6 Proprietà reologiche	92
6.6.1 MFI – Melt Flow Index	92
6.7 Proprietà morfologiche	94
6.7.1 Microscopia TEM	94
6.7.2 Microscopia SEM.....	103

Conclusioni	105
Bibliografia	109
Ringraziamenti	115

Introduzione

Una proprietà che caratterizza i polimeri è quella di essere dei buoni isolanti elettrici. Potrebbe essere utile però, per alcune applicazioni, coniugare le caratteristiche di leggerezza, resistenza a corrosione e lavorabilità di questi materiali, con la possibilità di condurre la corrente elettrica.

Un modo per rendere conduttore un polimero è quello di costruire un composito additivandolo con delle particelle conduttive. Queste se presenti in percentuale sufficiente ed opportunamente disperse, formano un network tridimensionale che permette il passaggio di corrente attraverso il polimero.

In questo ambito si inseriscono i compositi additivati con diverse forme di carbonio oggetto di questo studio.

La tesi ha come scopo la produzione di compositi polimerici conduttivi aventi come matrice un blend termoplastico, il PC-ABS, e come cariche il grafene, i nanotubi di carbonio, e il nerofumo.

Le applicazioni di questi materiali sono svariate e spaziano dal settore automotive (supporti per elettrodeposizione di metalli, sistemi di iniezione del carburante) a quello dell'elettronica, all'utilizzo come schermi di campi elettromagnetici e onde radio.

In una prima fase del lavoro si è cercato di ottenere, attraverso un metodo di produzione industriale come l'estrusione, dei compositi conduttivi. Per questo si è studiata la percentuale di additivo alla quale questi materiali passano dall'essere isolanti ad avere proprietà antistatiche. Sono state misurate le proprietà elettriche ottenute, ed è stata inoltre svolta un'analisi delle proprietà meccaniche, termiche e reologiche, nonché morfologiche.

Non avendo ottenuto con il primo metodo i risultati desiderati in termini di conducibilità elettrica per quanto riguarda il grafene, principale elemento di interesse dello studio, si è passati, in una seconda fase, allo sviluppo di nanocompositi basati su questo materiale,

mediante la tecnica in solvente. Questo metodo è stato condotto variando l'eliminazione del solvente in due modi: evaporazione o precipitazione con metanolo. Per quanto riguarda la seconda strada è stata effettuata un'indagine sull'influenza della variazione di diverse condizioni come i tempi di sonicazione ed omogeneizzazione.

Capitolo 1

Polimeri conduttori

I polimeri conduttori sono materiali che possono essere utilizzati al posto dei metalli quando sono richieste proprietà come leggerezza, resistenza a corrosione e migliore processabilità. Un materiale elettricamente conduttivo può essere utilizzato per la dissipazione di cariche elettrostatiche, in applicazioni come la schermatura di onde elettromagnetiche e radio, componenti di batterie, membrane nelle celle a combustibile.

1.1 I polimeri conduttori

Comunemente i polimeri sono degli isolanti elettrici, anche se alcuni di essi, per la loro particolare configurazione atomica conducono la corrente. Un metodo per rendere conduttori i polimeri è quello di formare un composito additivandoli con delle particelle conduttive.

Per utilizzare un materiale come filler conduttivo è necessario capire i meccanismi e le interazioni che avvengono a livello micro e nanometrico con la matrice costituente il composito. I principali fattori che regolano queste interazioni, dipendono dalle caratteristiche dell'additivo scelto, come la sua conducibilità, la dimensione, la forma, la morfologia della superficie, l'orientazione e la dispersione all'interno della matrice. Quest'ultima dipende prevalentemente dal processo di produzione dei compositi [1].

Un'interessante classe di compositi polimerici conduttivi è quella basata sulla dispersione di nanoparticelle derivanti dal carbonio, come grafene, nanotubi di carbonio e nerofumo. Queste, caratterizzate da un'elevata conducibilità elettrica intrinseca, additate al polimero ne migliorano le proprietà elettriche. Le proprietà in questione derivano dalla formazione di un reticolo tridimensionale continuo, il quale viene a

crearsi all'interno della matrice quando le particelle conduttive disperse sono in quantità tale da essere adiacenti le une alle altre. L'ottenimento del reticolo è funzione della percentuale e della geometria dell'additivo. Fondamentale è inoltre, una buona dispersione di questo, caratteristica che discrimina i vari metodi di produzione dei compositi. Uno dei problemi che si riscontra con l'uso di questi filler, infatti, è la formazione di aggregati causata dalle forze di Van der Waals che si instaurano tra le superfici. Questi aggregati non permettono una buona omogeneizzazione nel composito rendendo necessario un aumento della percentuale di additivo per ottenere una buona conducibilità. La percentuale alla quale si ha il passaggio dal comportamento isolante a conduttore del materiale, è detta soglia di percolazione.

1.2 La percolazione

La soglia di percolazione corrisponde alla percentuale di additivo alla quale si ha la formazione di un network continuo tra le particelle disperse. Sotto una certa soglia, la conducibilità è bassa, ma aumenta improvvisamente e in modo significativo sopra tale valore, ovvero quando le particelle giungono a contatto.

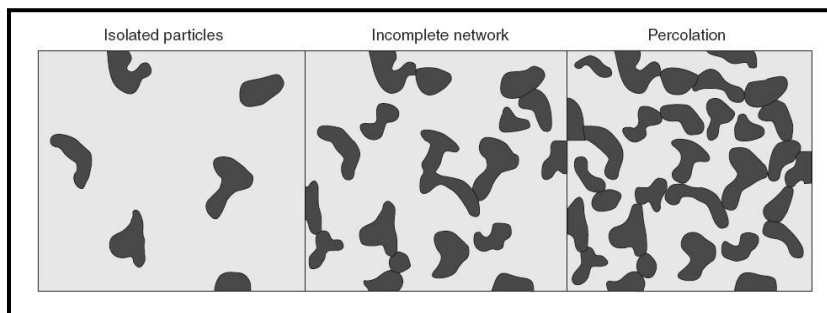


Figura 1.1 Schema del reticolo conduttivo che si ottiene alla percolazione

La soglia di percolazione è caratterizzata da un brusco salto della conducibilità di diversi ordini di grandezza, attribuito alla formazione del reticolo tridimensionale del filler all'interno della matrice.

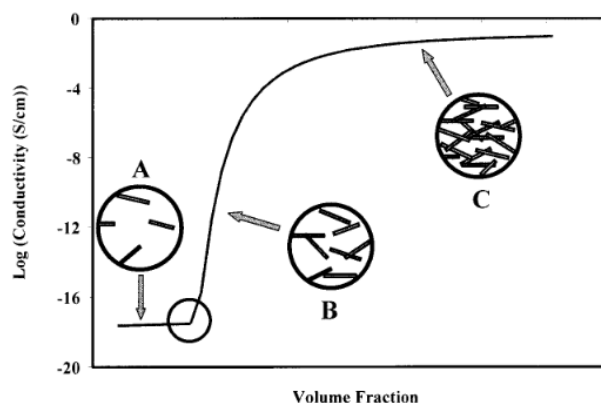


Figura 1.2 Dipendenza della conducibilità elettrica dalla frazione di volume di additivo [2]

Un parametro importante che regola la percentuale di percolazione è il rapporto di forma, *aspect ratio*. Gli additivi con un rapporto di forma basso, ovvero con la forma delle particelle più o meno sferiche, hanno un elevato valore di soglia di percolazione. Additivi con un alto rapporto di forma invece, hanno maggior superficie a parità di volume e conseguentemente un valore più basso della soglia di percolazione.

Oltre al rapporto di forma, anche le dimensioni del filler sono fondamentali nell'abbassamento della soglia di percolazione; ad esempio le dimensioni nanometriche di grafene e nanotubi favoriscono maggiormente la formazione di un reticolo interconnesso tra le particelle rispetto ad una carica micrometrica come il nerofumo.

Una volta raggiunta la percolazione, la conducibilità elettrica dipende dalla percentuale della carica conduttiva secondo la seguente legge di potenza

$$\sigma = \sigma_c (V - V_p)^t \quad (1.1)$$

in cui σ_c è la conducibilità della carica, V è la frazione volumetrica della carica, V_p è la soglia di percolazione, t è un esponente scalare [3].

Non è necessario che le particelle conduttive siano in contatto tra loro, si può avere conduzione anche al di sotto della soglia di percolazione. La conduzione della corrente in un composito polimerico infatti segue tre meccanismi:

- il flusso di elettroni attraverso il network conduttivo formato dall'additivo disperso nella matrice, nel caso si sia raggiunta la soglia di percolazione,
- l'electron hopping, il "salto" degli elettroni tra una nanoparticella conduttiva ed una adiacente, quando la distanza tra queste è sufficientemente piccola
- radiazione di campo magnetico [4].

I materiali per applicazioni elettriche sono generalmente classificati in funzione del loro valore di resistività elettrica ρ (Ω cm),

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (1.2)$$

Materiale	Resistività [Ω cm]
Conduttore	$\rho < 10^{-3}$
Antistatico	$10^{-3} < \rho < 10^5$
Isolante	$\rho > 10^5$

Tabella 1.1 *Classificazione dei materiali in base alla loro resistività elettrica*

I materiali conduttori sono caratterizzati dalla facilità di trasportare la corrente elettrica. La legge di Ohm correla la corrente, ovvero la velocità con la quale passano le cariche elettriche, alla tensione applicata, come segue:

$$V = RI \quad (1.3)$$

dove R (Ohm) è la resistenza opposta dal materiale al passaggio di corrente al suo interno, V è la tensione applicata in (V) ed I è la corrente (A).

Il valore di R è influenzato dalla geometria del provino, e per molti materiali indipendente dalla corrente. La resistività ρ è indipendente dalla geometria del provino, ma correlata a R attraverso l'espressione:

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (1.4)$$

nella quale l è la distanza tra i punti tra i quali è misurata la tensione e A è l'area perpendicolare alla direzione della corrente.

Il carattere antistatico di un materiale ne impedisce l'accumulo di cariche elettriche sulla superficie. Questo è utile nei casi in cui il materiale sia sottoposto ad azioni di sfregamento contro superfici metalliche. Tali cariche possono generare diverse problematiche, quali, incendi ed esplosioni a causa di scintille.

Si definisce isolante un materiale che impedisce il passaggio di cariche elettriche a causa dell'assenza di cariche libere. Il termine dielettrico, invece, si riferisce ad isolanti in cui si verificano effetti di polarizzazione delle molecole soggette ad un campo elettrico.

1.3 Applicazioni

Le applicazioni dei polimeri elettricamente conduttivi interessano diversi campi, dall'automotive all'elettronica, al settore biomedicale.

Nell'automotive, i polimeri conduttori sono comunemente utilizzati come supporti per elettrodeposizione di metalli. Inoltre, presentando proprietà antistatiche, sono utilizzati per scocche e carter dei motori.

Uno dei principali campi di applicazione dei compositi conduttori è quello dei dispositivi elettronici. Grazie all'elevata conducibilità elettrica, alta mobilità dei portatori, e buona trasmittanza ottica nel range del visibile, questi compositi sono utilizzati come elettrodi per celle solari, dispositivi a cristalli liquidi, diodi ad emissione di luce (OLEDs), e dispositivi ad emissione di campo.

Nell'ambito della conservazione dell'energia, sono stati sviluppati compositi additivati con carbonio per essere applicati alle batterie a litio con l'intento di aumentare le capacità di ricarica.

Un altro campo di innovazione nel quale si inseriscono questi materiali, come per esempio i compositi additivati con grafene, è quello dei sensori per la rilevazione di pressione, pH e temperatura, e di gas o biomolecole, grazie all'elevata superficie specifica.

Un'importante applicazione consiste nella schermatura della radiazione elettromagnetica prodotta dai dispositivi elettronici, dai sistemi di telecomunicazione come i cellulari, le reti internet. Queste radiazioni interferiscono con gli elettrodomestici e sulla strumentazione elettronica. I materiali, come i polimeri conduttori, che schermano questa radiazione sono quindi indispensabili per aumentare la durata delle apparecchiature elettroniche in quanto riducono o sopprimono il rumore elettromagnetico.

Crescente interesse inoltre sta avendo lo sviluppo di questi nanocompositi in ambito biomedicale. Questi materiali possedendo eccellente tossicità batterica e contestualmente una bassa citotossicità per le cellule umane, sono ottimi candidati per applicazioni in questo settore [5].

Capitolo 2

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 [6]:

- *nanoparticelle isodimensionali*, quando tutte le tre dimensioni sono dell'ordine del nanometro, ad esempio: nanoparticelle sferiche di silice o nanoinclusioni di semiconduttori,
- *nanotubi o whiskers*, se solo due dimensioni sono in scala nanometrica (struttura allungata),

- *nanoparticelle lamellari*, in cui solo una dimensione è dell'ordine del nanometro, ad esempio i silicati lamellari.

I nanocompositi polimerici a base grafene hanno struttura simile a quella largamente studiata dei silicati lamellari, è quindi possibile estendere la terminologia anche a questo tipo di materiali [3].

A seconda della natura dei componenti utilizzati (silicati/grafene, polimero) e del metodo di preparazione possono essere ottenuti tre tipi di compositi con una crescente interazione rinforzo-matrice, come esplicitato in Figura 2.1.

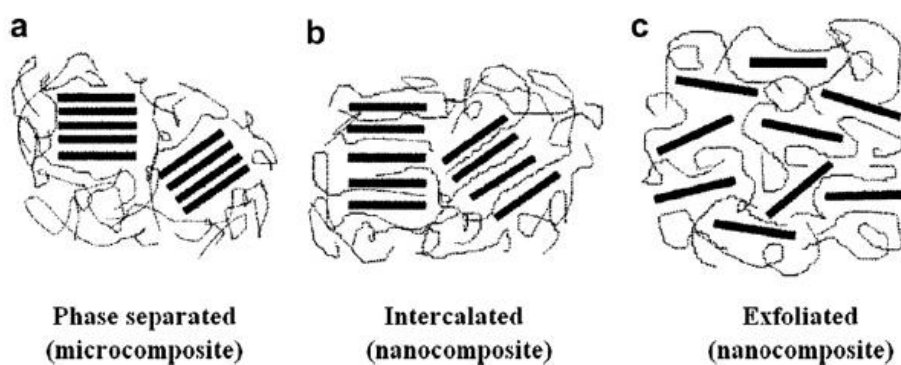


Figura 2.1 Schema delle tre strutture ottenibili con i nanocompositi
 a) microcomposito a fasi separate, b) struttura intercalata, c) struttura esfoliata

La prima struttura (Figura 2.1, a) si riferisce al caso in cui il polimero non sia in grado di intercalarsi tra le lamelle della carica, si ha quindi una morfologia a fasi separate e le proprietà sono tipiche dei microcompositi. Nel secondo caso (Figura 2.1, b), si ha una, e talvolta più di una, catena polimerica che si intercala tra i singoli layers del rinforzo; si ottiene una struttura ordinata data dall'alternanza di polimero e carica. Quando i layers di silicato/grafene sono uniformemente dispersi nella matrice (Figura 2.1, c), si ha una struttura esfoliata o delaminata [7].

Le proprietà dei nanocompositi dipendono fortemente dalla concentrazione del rinforzo, dalla distribuzione nella matrice, dalla capacità di trasferimento del carico dalla matrice alla carica attraverso l'interfaccia, dall'aspect ratio della carica. In genere si ha un aumento delle proprietà meccaniche del polimero; risultano inoltre migliorate anche la

stabilità termica e l'effetto barriera ai gas, oltre alla conducibilità elettrica, nel caso di cariche conduttive.

2.3 Tecniche di preparazione

La sintesi dei nanocompositi avviene secondo tre metodi principali:

- melt blending
- solution blending
- polimerizzazione in situ.

In questo paragrafo vengono descritti i tre metodi, anche se in questo studio si è fatto riferimento solo ai primi due.

2.3.1 Melt Blending

Questo metodo utilizza alte temperature per fondere il polimero e disperdere la carica mediante elevati sforzi di taglio. Non prevede l'utilizzo di solventi tossici, e permette al materiale di essere processato secondo le comuni tecniche utilizzate per i polimeri termoplastici (§ 4.1). Rispetto agli altri metodi però è quello che consente minor dispersione della carica a causa dell'elevata viscosità del composito all'aumentare della percentuale di additivo.[8]

2.3.2 Solution Blending

Con questo metodo è necessario individuare innanzitutto un solvente (acqua, acetone, DMF, cloroformio, toluene), in cui il polimero sia solubile. La tecnica prevede la solubilizzazione del polimero nel solvente e il miscelamento con la sospensione dell'additivo disperso nello stesso solvente. Per omogeneizzare la sospensione della carica nel solvente si può ricorrere alla sonicazione, facendo attenzione a non aumentare eccessivamente il tempo di esposizione ad elevate potenze in quanto potrebbero indurre dei difetti nella carica, dannosi per le proprietà del composito. Può essere utile funzionalizzare la carica per aiutare la dispersione nei solventi organici. Durante la

miscelazione il polimero ricopre la superficie dell'additivo e permette la loro interconnessione una volta rimosso il solvente.[8]

2.3.3 La polimerizzazione in situ

La tecnica della polimerizzazione in situ inizia con la dispersione delle nanocariche nel monomero, seguita dalla polimerizzazione dei monomeri. Questa tecnica permette la formazione di legami covalenti e non, tra le particelle della carica, meglio se funzionalizzate, e la matrice polimerica, attraverso varie reazioni di condensazione. Con questa tecnica per ottenere un elevato grado di dispersione della carica, non è necessario esfoliarla preventivamente.

2.3.4 Meccanismi di ottimizzazione della dispersione

Per quanto riguarda il miglioramento delle proprietà elettriche, studio di questa tesi, è necessario ottimizzare la dispersione degli additivi, caratteristica che maggiormente discrimina i vari metodi, e caratterizza le proprietà dei compositi ottenuti.

Ognuno dei metodi precedentemente elencati possiede un punto debole. Il melt blending è conveniente in ambito industriale, ma porta all'ottenimento di una bassa conducibilità elettrica; il solution blending permette di abbassare la soglia di percolazione, ma richiede l'utilizzo di solventi tossici e problematici da smaltire. La polimerizzazione in situ è possibile solo per una limitata categoria di polimeri.

Uno dei problemi principali che si riscontrano nella produzione dei nanocompositi mediante melt blending è l'aggregazione delle particelle durante l'estrusione, e l'orientazione preferenziale durante lo stampaggio a iniezione. Questo provoca un innalzamento della soglia di percolazione, con conseguente scadimento delle proprietà meccaniche e difficoltà nella processabilità a causa dell'aumento della viscosità. Sono stati studiati alcuni metodi per ovviare a questi problemi ed aumentare la conducibilità elettrica senza compromettere le proprietà meccaniche.

Uno di questi metodi, chiamato *solid state ball milling*, (SSBM), è stato condotto da Jiang e T. Drzal per la preparazione di un composito HDPE/grafene [9].

Questo consiste nell'utilizzo del polimero polverizzato mediante macinazione criogenica. L'uso dell'azoto liquido nel processo di macinazione è necessario per infragilire il polimero consentendone la polverizzazione, impossibile a temperatura ambiente a causa dell'alta deformabilità che non ne consente la rottura. La polvere del polimero e della carica, in questo caso grafene, sono immessi in un contenitore di acciaio inossidabile, nel quale sei palle di acciaio sono utilizzate come mezzo per la macinazione. Al termine della macinazione, prolungata per 200 minuti, si sono ottenute particelle di HDPE con dimensioni ulteriormente ridotte e uniformemente ricoperte dalle placchette di grafene. La polvere così ottenuta è stata poi stampata ad iniezione. Un altro metodo proposto dagli stessi X.J. e L. T. D. è denominato *solid state shear pulverization*, (SSSP), già introdotto da Torkelson per la compatibilizzazione di blend polimerici [10]. I pellets del polimero vengono caricati insieme alla polvere di grafene in un estrusore bivate co-rotante a 200 rpm. La temperatura è mantenuta a 20°C in modo tale che il polimero rimanga solido. Anche in questo caso si ottengono particelle di HDPE ricoperte di grafene ma di dimensioni maggiori rispetto a quelle ottenute con il precedente metodo. I metodi risultano essere simili nell'aumento della conducibilità elettrica, con il vantaggio del secondo di poter ottenere una produzione continua rispetto al primo. Entrambi i metodi potrebbero essere applicati anche a numerosi altri polimeri.

Anche H. W., B. R., L. T. D. [11], hanno proposto lo stesso processo di macinazione in stato solido (SSBM) confrontandolo con il metodo *Precoating*. Questo consiste nel disperdere il grafene in acetone mediante sonicazione. Viene aggiunto alla sospensione il polimero, polieterimmide, in polvere mantenendo in agitazione mediante stirring. Dopo aver fatto evaporare l'acetone il composto è stato ulteriormente miscelato in un mixer. I compositi ottenuti mostrano una soglia di percolazione simile per entrambi i metodi, ma migliori proprietà meccaniche con il processo solid state ball milling, e senza l'utilizzo del solvente.

Un altro metodo, applicato anche in questo caso all'HDPE, è stato proposto sempre dagli stessi X.J. e L. T. [12] e consiste nel ricoprire con della paraffina la superficie delle nanoparticelle di grafene. La procedura prevede la dissoluzione della cera in xilene, l'aggiunta della carica nanometrica (grafene o nanotubi di carbonio) e la sonicazione. E' necessaria una successiva essiccazione per la rimozione del solvente. Le particelle di grafene così ricoperte sono poi disperse nell'HDPE per melt blending. Si ha una

riduzione della resistività elettrica nei compositi ottenuti con questo metodo senza alterazione delle proprietà meccaniche. Questo però è applicabile solo nel caso delle poliolefine, infatti nei polimeri a più elevato peso molecolare, la cera porterebbe ad una diminuzione di questa caratteristica con abbassamento delle proprietà meccaniche.

Capitolo 3

Materiali impiegati

In questo capitolo vengono descritte caratteristiche e proprietà dei materiali utilizzati nella produzione dei compositi: la matrice, in PC-ABS, e i tre tipi di additivi utilizzati, grafene, nanotubi di carbonio e nerofumo.

3.1 Il copolimero PC-ABS

Il blend PC-ABS fa parte dei cosiddetti tecnopolimeri per via delle buone prestazioni, in particolare esibisce una favorevole combinazione di resistenza al calore, rigidità e processabilità. Il settore applicativo in cui trova un maggior utilizzo è quello dell'automotive, ma anche nell'ambito dell'industria dell'elettronica.

La matrice utilizzata per i nanocompositi studiati, è il Bayblend[®] T45, un blend polimerico, amorfo, termoplastico, a base di policarbonato (PC) per il 45%, e copolimero acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) per il 55%. In genere il PC conferisce rigidità e resistenza termica, mentre l'ABS, di costo inferiore, migliora la resistenza meccanica a bassa temperatura, l'invecchiamento fisico, la processabilità. Il comportamento di questo blend è complesso per via delle quattro specie che costituiscono il sistema.

Uno dei maggiori vantaggi dei copolimeri è la possibilità di regolare le proprietà fisicochimiche aggiustando il contenuto dei vari componenti. Molti fattori influenzano le proprietà del PC-ABS, come il contenuto di acrilonitrile (AN) [13], il peso molecolare del PC [14], le condizioni di processing [15], la storia termica [16]. Le due più importanti variabili nel componente ABS sono la concentrazione dell'AN nella fase SAN ed il contenuto di gomma. L'influenza di quest'ultimo sulle proprietà dell'ABS è stato oggetto di molti studi [17].

È noto per l'ideale combinazione di resistenza, rigidità e processabilità. Possiede inoltre elevata resistenza all'impatto in un ampio range di temperature. Si processa come i polimeri termoplastici per estrusione e stampaggio a iniezione. È necessario essiccarlo prima di processarlo in modo da avere un'umidità residua nei granuli intorno allo 0.02%, per evitare la formazione di difetti.

3.2 Gli additivi a base carbonio

Il carbonio è il sesto elemento della tavola periodica ed è noto per la sua straordinaria abilità nel combinarsi con altri atomi, in modi diversi, costituendo le basi della chimica organica. È presente in natura secondo diverse forme allotropiche, le più comuni delle quali sono: grafite, diamante, fullerene, nanotubi di carbonio, grafene. Il grafene può essere considerato come la struttura di base per la costruzione di tutti gli altri materiali grafiteici noti come il fullerene (0D), i nanotubi di carbonio (1D), la grafite (3D) [18].

Tutte queste forme sono legate all'ibridizzazione dell'orbitale sp^2 del carbonio, la quale dà origine a strutture planari.

3.2.1 Grafene

Il grafene è uno strato monoatomico di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 , organizzati secondo una struttura cristallina a celle esagonali. Tale struttura di base ha conformazione planare e pertanto lo strato monoatomico si presenta come un materiale bidimensionale.

Fino ai primi anni 2000 si riteneva che questo materiale non fosse termodinamicamente stabile a causa della sua tendenza a curvarsi e formare strutture come fullereni e nanotubi.

Nel 2004, gli studiosi Novosolov e Geim riuscirono a isolare uno strato di grafene tramite la tecnica dello *scotch-tape*, ovvero un'esfoliazione meccanica dalla grafite su wafer di silicio attraverso un pezzo di nastro adesivo, [19] che sei anni dopo valse loro l'onore del Premio Nobel per la Fisica. Negli anni si sono sviluppati diversi metodi per

la produzione del grafene, i quali si possono dividere a seconda del processo chimico o fisico [20].

Le proprietà del grafene sono legate necessariamente alla struttura 2D del materiale stesso e una completa caratterizzazione fisica e chimica è tuttora in corso dato che la sua scoperta è relativamente recente.

3.2.1.1 Proprietà elettroniche:

Una delle caratteristiche più importanti del grafene è quella di essere un semiconduttore ad *energy gap* nullo (in cui vacanze ed elettroni sono i portatori di carica) con una conducibilità elettrica molto alta. Gli atomi di carbonio hanno in totale sei elettroni: due nel primo guscio di valenza e 4 nel guscio più esterno. Questi ultimi, per ciascun singolo atomo di carbonio, hanno la possibilità di creare legami chimici ma nel grafene ogni atomo è legato ad altri tre nello stesso piano x-y, lasciando un elettrone libero nella terza dimensione -z-.

Gli orbitali rappresentati da questi elettroni, chiamati “elettroni π ”, sono situati sopra e sotto rispetto ciascun foglio di grafene, si sovrappongono e rafforzano i legami carbonio-carbonio.

E' stato dimostrato che nel punto di Dirac del grafene (spettro di energia in prossimità del massimo della banda di valenza e del minimo della banda di conduzione) gli elettroni e le vacanze hanno una massa nulla. Questo accade perché la relazione energia-spostamento è lineare a basse energie nei pressi dei vertici della zona di Brillouin; gli elettroni e le vacanze sono note come “fermioni di Dirac” e i sei vertici della zona di Brillouin come “punti di Dirac”.

Si può notare che, essendo la densità sui punti di Dirac nulla, la conducibilità elettronica è molto bassa tuttavia, il livello di Fermi può essere variato dopando il materiale (con elettroni o lacune) affinché abbia una conducibilità elettrica migliore a temperatura ambiente [21-23].

Diversi test hanno dimostrato l'alta mobilità della nuvola elettronica del grafene, con risultati compresi tra $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (limite dovuto allo scattering acustico dei fotoni).

I fattori maggiormente limitanti sono la qualità del grafene e il substrato utilizzato.

In modo equivalente, si può affermare che il grafene costituisce il materiale conosciuto finora con la più bassa resistività, $1.0 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$, inferiore anche a quella dell'argento ($1,59 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$) e con esso è possibile ottenere densità di correnti anche superiori a 10^8 A/cm^2 , ovvero circa sei ordini di grandezza maggiori di quelle che possono fluire nell'argento [21-24].

3.2.1.2 Proprietà meccaniche:

Altra caratteristica fondamentale del grafene è la sua resistenza meccanica. Ad ora viene considerato il materiale più resistente in natura, grazie al suo modulo elastico a trazione di circa 1 TPa, a fronte di una densità molto bassa pari a $0.77 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, molto più alto del modulo di resistenza dell'acciaio A36 (0.4 GPa) o quello del Kevlar (170 GPa).

3.2.1.3 Proprietà termiche:

Il grafene è un perfetto conduttore termico. La sua conducibilità termica, intorno ai $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, è stata misurata recentemente a temperatura ambiente ed è molto più alta di tutti i valori osservati per le strutture carboniose come nanotubi, grafite, diamante.

3.2.1.4 Metodi di produzione del grafene

La struttura cristallina della grafite si presenta come strati sovrapposti di grafene tenuti insieme da legami interpiano di tipo van der Waals con energie di circa 2 eV/nm^2 , che rendono la grafite facilmente sfaldabile in direzione parallela al piano cristallino applicando forze contenute nell'ordine dei 300 nN/mm^2 .

Questa peculiarità rende possibile l'utilizzo di diverse tecniche per separare i piani; ad oggi, però, non esiste una tecnica ottimale ed il costo per ottenere grafene di alta qualità e quantità rappresenta il limite più importante sull'intera ricerca riguardo questo materiale.

I metodi che risultano più utilizzati, in scala di laboratorio ed industriale, per la produzione del grafene sono:

- Esfoliazione meccanica di tipo fisico
- Crescita supportata da substrati (CVD e decomposizione termica di SiC)
- Sintesi Chimica
- Esfoliazione in solvente

In via sperimentale, esistono altre diverse tecniche che non vengono citate perché utilizzate ancora da pochi gruppi di ricerca.

Il grafene utilizzato è *l'avangraphene (1-2 layer)* dell'azienda spagnola Avanzare. Questo materiale ha una struttura lamellare costituita da 1 o 2 strati di grafene.

3.2.2 Nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio vennero descritti per la prima volta nel 1991 da Iijima [25] e il loro utilizzo come filler in nanocompositi polimerici venne riportato da Ajayan nel 1994 [26], per migliorare le proprietà meccaniche, elettriche e termiche dei polimeri grazie all'elevata flessibilità, bassa densità ed alto rapporto di forma (circa 300-1000).

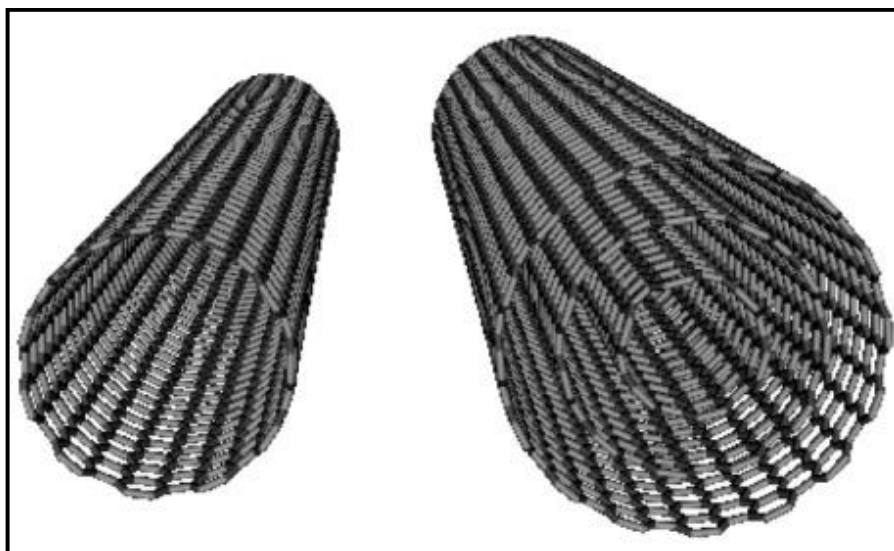


Figura 3.1 *Single e multi walled carbon nanotubes.*

I nanotubi si dividono in due tipologie: i single-wall carbon nanotubes (SWNT) e i multiwall carbon nanotubes (MWNT). I SWNT possono essere considerati come un foglio di grafene arrotolato in forma cilindrica, i MWNT, invece sono costituiti da più strati di grafene con distanza tra loro di 0.335 nm, tipica della distanza interplanare della grafite, arrotolati e arrangiati in una struttura coassiale [27].

I nanotubi di carbonio sono suddivisi in due strutture basate sulla geometria dei legami di carbonio intorno alla circonferenza del nanotubo. A seconda del senso di arrotolamento infatti possono essere distinti in nanotubi a *zig-zag* se le maglie della rete sono disposte con due lati degli esagoni paralleli all'asse del nanotubo, o *armchair* se perpendicolari. La chiralità dei nanotubi ha importanti implicazioni sulle proprietà del materiale [28].

3.2.2.1 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 legata 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 formazione di SWNT piuttosto che di MWNT dipende dalla tappa cineticamente 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 [29].

3.2.2.2 Proprietà meccaniche

L'elevato modulo elastico dei nanotubi di carbonio e la bassa densità, li rendono adatti come rinforzo dei compositi. Per ottenere i migliori vantaggi da questo tipo di rinforzo è necessario soddisfare alcune condizioni, in particolare l'efficienza del trasferimento del carico. Il trasferimento del carico dalla matrice ai nanotubi, infatti, gioca un ruolo chiave nelle proprietà meccaniche del composito [30]. I valori medi del modulo di Young per i MWNT si aggirano intorno a 1-2 TPa, e se le strutture sono totalmente prive di difetti, si possono raggiungere 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 [31].

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 grafene e del diamante. Diversi esperimenti hanno inoltre dimostrato che il modulo elastico è indipendente dalle dimensioni e dall'elicità del nanotubo [32].

I MWNT prodotti mediante il metodo della scarica ad arco, in grado di fornire strutture pressoché 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.

3.2.2.3 Proprietà elettriche:

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, perché 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*).

3.2.2.4 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 [31]. Generalmente a

temperatura ambiente per un MWNT isolato la conduttività termica ($>3000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) è più grande di quella del diamante naturale e della grafite ($2000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) [33].

I nanotubi sono prodotti mediante diverse tecniche, ognuna delle quali possiede diverse varianti; le più comuni sono: chemical vapor deposition (CVD), scarica ad arco, vaporizzazione laser.

I nanotubi utilizzati sono i Nanocyl™ NC 7000 Multiwall Carbon Nanotubes. Hanno un aspect ratio maggiore a 150 e sono prodotti tramite il processo chemical vapor deposition (CVD) [34].

3.2.3 Nerofumo

Il nerofumo è una forma di carbonio amorfo formato da particelle di forma pressoché sferica, costituite da lamelle grafite sovrapposte e orientate nella stessa direzione. Le particelle di nerofumo generano degli aggregati che a loro volta si agglomerano in dei clusters.

E' un sottoprodotto della combustione incompleta di prodotti petroliferi pesanti per mezzo di cracking catalitico a letto fluido di bitume.

Le proprietà che caratterizzano il comportamento del nerofumo sono il diametro medio delle particelle, l'elevata area superficiale, la tendenza delle particelle ad agglomerarsi e la composizione chimica.

Il nerofumo è usato come pigmento e rinforzo nelle gomme e nei prodotti di materiale plastico.

Il nerofumo utilizzato è l'ENSACO® Conductive Carbon Black [35].

Capitolo 4

Processo e caratterizzazione dei nanocompositi

In questo capitolo vengono descritti i principali strumenti utilizzati nelle varie fasi di produzione dei compositi, e nella loro caratterizzazione.

4.1 Strumenti di processo

Vengono qui descritti gli strumenti utilizzati per l'ottenimento dei nanocompositi via melt blending. Nella prima fase dello studio si è utilizzato il Plastografo, si è passati poi all'utilizzo dell'estrusore e della pressa a iniezione per ottenere i provini necessari per i test meccanici e termici. I film destinati alla caratterizzazione elettrica sono stati ottenuti per stampaggio a compressione. Verrà descritto inoltre il sonicatore impiegato per la dispersione del grafene nel metodo solution blending.

4.1.1 Plastografo Brabender

Il plastografo Brabender (Figura 4.1) è un reometro di coppia utilizzato per ricerche di laboratorio. Consente di miscelare piccole quantità di circa 50 grammi di materiale in una fase di studio iniziale, senza ricorrere a macchinari di dimensioni maggiori come gli estrusori. Dispone di un motore da 3 kW, un misuratore di coppia, fino a 150 Nm, e un modulatore di velocità per variare i giri del rotore fra 1 e 150 rpm. La temperatura del fuso è rilevata da una termocoppia situata all'interno della camera di mescolamento. I materiali di partenza vengono immessi attraverso una tramoggia nella camera, dove vengono riscaldati e subiscono l'applicazione di sforzi di taglio tra due viti controrotanti, a diverse velocità.

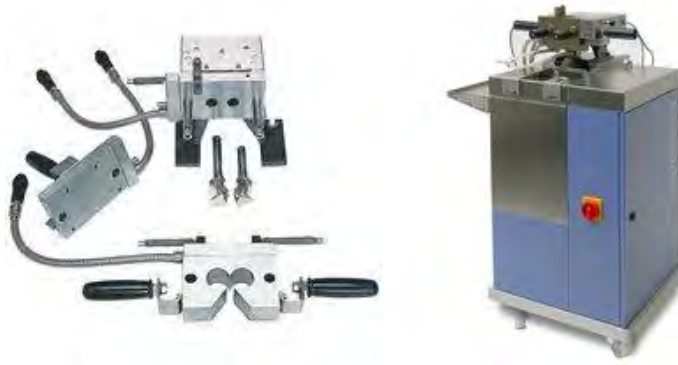


Figura 4.1 *Plastografo Brabender e dettaglio della camera di lavorazione*

Il software ad esso collegato, permette di monitorare l'andamento della temperatura e degli sforzi di taglio impressi al materiale in funzione del tempo. Un esempio del grafico che si ottiene è indicato in Figura 4.2.

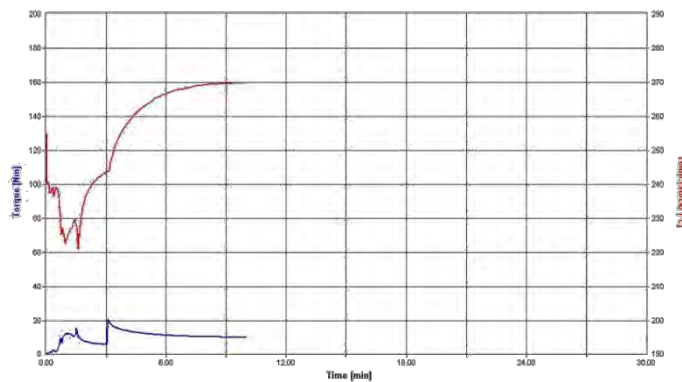


Figura 4.2 *Andamento della temperatura e degli sforzi di taglio nel tempo*

Inizialmente si ha un brusco abbassamento della temperatura, dovuto all'ingresso del materiale, mentre gli sforzi di taglio raggiungono valori elevati per la lavorazione del materiale ancora solido. In questa fase si può avere la disgregazione di eventuali agglomerati di nanocariche. Successivamente il materiale inizia a fondere, e la temperatura si riporta al valore prestabilito, contemporaneamente gli sforzi di taglio diminuiscono a causa della diminuzione di viscosità del materiale, e raggiungono un plateau che si mantiene per il resto della lavorazione. In questo stadio si ha quindi l'omogeneizzazione tra matrice e carica.

4.1.2 Estrusore

L'estrusore è uno strumento che riscalda il materiale fino a rammollirlo e fonderlo, consentendo la dispersione di additivi mediante elevati sforzi di taglio. E' composto da una tramoggia per il carico del materiale in polvere o granuli, da una vite posta all'interno di una camera cilindrica riscaldata, e da una testa finale, dalla quale esce il materiale. L'estrusore impiegato (COLLIN ZK25 con diametro, D , di 25 mm e L/D pari a 27), è dotato di un unico ugello di uscita del polimero, dal quale fuoriesce il composito sotto forma di "spaghetto" che viene subito raffreddato in un bagno ad acqua e ridotto in pellets per mezzo di una taglierina posta dopo il bagno.

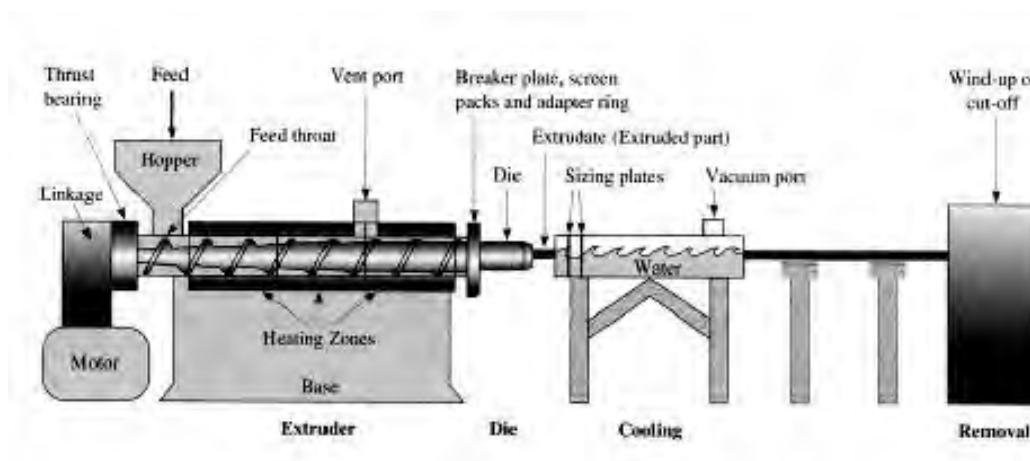


Figura 4.3 Schema dell'estrusore

Il sistema di estrusione può essere suddiviso in tre zone: alimentazione, plastificazione e dosaggio. La fase di alimentazione prevede l'utilizzo di una tramoggia per il caricamento dei granuli, o di coclee nel caso di polveri sottili. Sono previsti sistemi di dosatori ponderali e/o volumetrici per garantire una precisione in fase di dosaggio dei materiali. La zona di plastificazione è costituita dal complesso vite-cilindro all'interno del quale il polimero viene riscaldato, fuso e trasportato. Il riscaldamento è dato da un sistema di resistenze con le quali è possibile impostare un profilo di temperatura all'interno del cilindro. La filiera rappresenta la parte terminale dell'estrusore, attraverso la quale il materiale esce allo stato fuso.

4.1.3 Stampaggio a iniezione

La pressa a iniezione utilizzata, Negri Bossi V55-200, con forza di chiusura 550 kN, è uno strumento che fonde il materiale in granuli e lo inietta nella cavità di uno stampo dove solidifica prendendone la forma; al termine del processo il pezzo così ottenuto viene estratto dallo stampo e il ciclo ricomincia. I pellets del composito ottenuti dall'estrusione, vengono alimentati tramite una tramoggia e forzati mediante una vite attraverso un cilindro riscaldato che fonde il materiale. Dopodiché il polimero fuso viene iniettato sotto alte pressioni nella cavità dello stampo dove il materiale viene lasciato solidificare per alcune decine di secondi dopo i quali lo stampo viene aperto ed il pezzo estratto.



Figura 4.4 Pressa a iniezione Negri Bossi

4.1.4 Stampaggio a compressione

La pressa a compressione è uno strumento costituito da due piastre termostate una fissa e una mobile. E' possibile impostare un programma di stampaggio in più fasi per ognuna delle quali si possono specificare temperatura, pressione e durata. L'azione combinata di temperatura, abbastanza elevata da permettere la fusione del materiale in granuli, e della pressione, porta all'ottenimento di campioni sotto forma di film di spessore variabile, controllabile mediante l'inserimento di un profilo di spessore fissato tra le piastre.

È stata utilizzata la pressa COLLIN[®] P200 P, la quale può lavorare in un range di temperatura compreso tra 20° e 450°C, con una velocità di riscaldamento/raffreddamento che arriva fino a 30°C/minuto. È dotata di un sistema

idraulico in combinazione con uno pneumatico che forniscono fino a 200 bar di pressione.



Figura 4.5 *Pressa a compressione*

4.1.5 Sonicatore ad alta potenza

Il sonicatore è uno strumento utilizzato nel metodo di produzione dei nanocompositi tramite il metodo in solvente. Esso è utile per l'esfoliazione degli agglomerati di nanocariche. Il funzionamento si basa sull'amplificazione della corrente alternata di rete per mezzo di un generatore che, applicandola ad un cristallo piezoelettrico produce piccole vibrazioni meccaniche. Tali vibrazioni longitudinali sono trasmesse al liquido sotto forma di onde ultrasoniche che consistono in un'alternanza di zone in compressione e zone in depressione. Tali variazioni di pressione fratturano il liquido nelle zone in depressione a causa della pressione negativa, creando milioni di bollicine microscopiche (cavità). All'avanzare del fronte d'onda le bollicine sono sottoposte ad una pressione positiva, oscillano ed eventualmente si accrescono fino ad una dimensione instabile di circa 100 μm di diametro. Alla fine tali bolle implodono creando milioni di onde d'urto e turbini. Durante il collasso le bollicine si riscaldano intensamente, e localmente, si possono raggiungere temperature di 5000°C, pressioni vicine alle 500 atmosfere, tempi di vita di pochi microsecondi e riscaldamenti e raffreddamenti con velocità superiori ai 10^9K/s . Sebbene questo fenomeno, conosciuto

con il nome di cavitazione, duri pochi microsecondi, e la quantità di energia rilasciata da ogni bolla sia minima, l'energia cumulativa di milioni di bolle è estremamente alta.

Il sonicatore utilizzato è un VC505, fornito dalla Sonics Vibra-Cell, ed è dotato di una sonda lunga 254 mm e avente diametro di 13 mm, che produce delle microvibrazioni ad alta frequenza che causano i fenomeni di pressione-depressione e che conferiscono l'energia vibrazionale.



Figura 4.6 *Sonicatore ad alta potenza*

4.1.6 Omogeneizzatore

L'apparecchio impiegato è un omogeneizzatore Ika Ultra-Turrax[®] T 25 (Figura 4.7):



Figura 4.7 *Omogeneizzatore Ultra-Turrax[®] T 25 digitale*

La componente più importante dell'apparecchio risulta essere la testina di dispersione che si costituisce di uno statore e di un rotore. L'elevato numero di giri del rotore provoca il risucchio assiale del fluido nella testina di dispersione che viene quindi spinto radialmente attraverso le fessure del rotore-statore. L'accelerazione impressa esercita sul materiale delle notevoli forze di tensione e di spinta. Nella fessura tra il rotore e lo statore ha origine inoltre una forte turbolenza che fa miscelare il liquido in modo ottimale.

4.2 Strumenti di analisi

4.2.1 Caratterizzazione elettrica e dielettrica

4.2.1.1 Elettrometro

L'elettrometro Keithley (Figura 4.8) è dotato di un generatore che fornisce una tensione alternata in modo da annullare l'effetto di cariche residue superficiali che il materiale può accumulare. 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. Le misure dell'intensità di corrente vengono effettuate periodicamente e ripetutamente nel tempo. Lo strumento converte i valori di resistenza rilevati, in resistività ρ in [Ω cm], secondo la legge di Ohm (4.1):

$$\rho = \frac{A}{L}R \quad (4.1)$$

in cui A è l'area della sezione perpendicolare al passaggio di corrente, L è la distanza tra i due elettrodi, cioè lo spessore del film e R la resistenza elettrica [Ω].

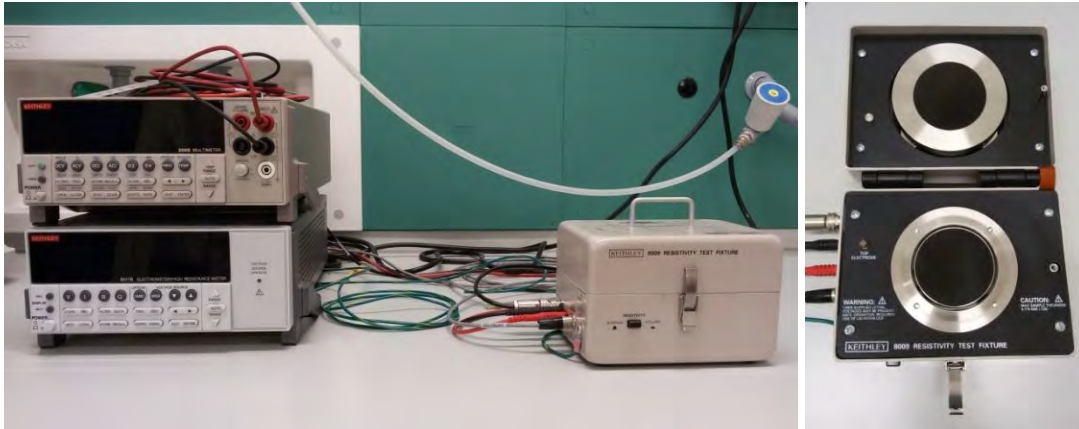


Figura 4.8 *Elettrometro e dettaglio dei due elettrodi*

4.2.1.2. DEA – Analisi Dielettrica

Lo strumento DEA 2970 della TA Instruments (Figura 4.9) consiste in una fornace assemblata ad un dispositivo costituito da un sensore inferiore fisso, che funge anche da porta campioni, e da un sensore superiore mobile collegato ad una piastra scorrevole in senso verticale. 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 e garantendo il contatto tra questi e il campione



Figura 4.9 *DEA- Analisi dielettrica*

Le analisi dielettriche misurano le proprietà dielettriche di un materiale in funzione del tempo, della temperatura e della frequenza. La natura capacitiva di un materiale è la sua abilità nell'immagazzinare la carica elettrica, e la natura conduttiva è la sua capacità nel trasferirla. Queste proprietà diventano più significative quando correlate all'attività a livello molecolare, permettendo di studiare la chimica, la reologia e la mobilità molecolare dei materiali polimerici.

Nell'analisi dielettrica, il campione è posto tra due elettrodi, tra i quali è applicato un voltaggio sinusoidale che crea un campo elettrico alternato. Questo produce una polarizzazione nel campione, (appaiono cioè delle cariche sulla sua superficie che tendono a schermare l'interno dal campo elettrico), che oscilla alla stessa frequenza del campo elettrico, ma con uno sfasamento angolare di fase (θ) (Figura 4.10) [36]. Questo si misura confrontando la tensione applicata alla corrente misurata.

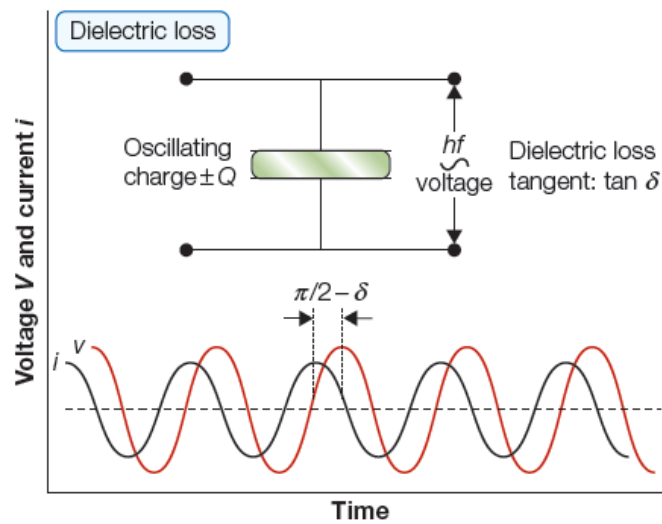


Figura 4.10 Sfasamento tra la tensione applicata e la corrente misurata

La corrente misurata viene separata nei due contributi capacitivo e conduttivo secondo le relazioni (4.2) e (4.3).

$$I_{conduttiva} = I \cdot \cos\theta \quad (4.2)$$

$$I_{capacitiva} = I \cdot \sin\theta \quad (4.3)$$

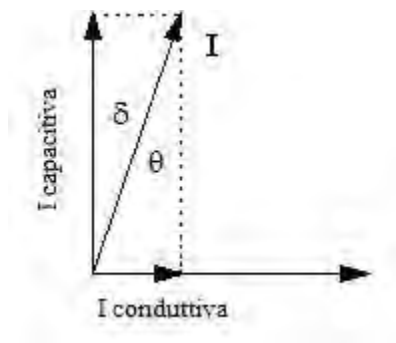


Figura 4.11 Componenti capacitiva e conduttiva della corrente misurata

I valori di Capacitanza C in Farad, e di Conduttanza, $1/R$ in Ohm, si calcolano con le equazioni:

$$C = \frac{I_{misurata}}{V_{applicata}} \frac{\sin\theta}{2\pi f} \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{I_{misurata}}{V_{applicata}} \cos \theta \quad (4.5)$$

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

La misura della conduttanza e della capacitance sono utili per calcolare Permittività e Loss factor, variabili che forniscono informazioni sul movimento molecolare. La Permittività ϵ' è proporzionale alla capacitance, e misura l'allineamento dei dipoli. Il Loss factor, ϵ'' , è proporzionale alla conduttanza, e rappresenta l'energia richiesta per allineare i dipoli e far muovere gli ioni. Per due elettrodi piani e paralleli, queste due grandezze si misurano secondo:

$$\epsilon' = \frac{c d}{\epsilon_0 A} \quad (4.6)$$

$$\epsilon'' = \frac{d}{RA2\pi f \epsilon_0} \quad (4.7)$$

in cui c è la capacitance (F), R la resistenza (Ohm), A l'area degli elettrodi, d lo spazio tra essi, ϵ_0 (8.85×10^{-12} F/m) la Permittività del vuoto [37].

4.2.3 Analisi meccanica

Le prove meccaniche si effettuano per verificare il comportamento dei materiali in situazioni simili a quelle di esercizio. Quando ad un materiale viene applicata una sollecitazione meccanica, esso risponde alla deformandosi in modo diversificato in base alle sue caratteristiche. Questa deformazione viene definita elastica nel caso in cui dopo aver tolto il carico, il materiale ritorni alla sua configurazione originale. In questo caso tutto il lavoro effettuato per deformare il pezzo viene immagazzinato sotto forma di energia elastica che viene restituita una volta eliminata la sollecitazione. Perciò è possibile calcolare il modulo elastico E dividendo lo sforzo σ per la deformazione ϵ (4.8) [38]

$$\frac{F}{A} = \sigma = E \epsilon \quad (4.8)$$

Il modulo elastico rappresenta quindi la pendenza della curva sforzo-deformazione

Il comportamento meccanico di una struttura può essere accertato attraverso una prova sforzo-deformazione, nel caso in cui il carico sia statico o vari lentamente nel tempo e sia applicato uniformemente sulla sezione o sulla superficie dell'elemento studiato.

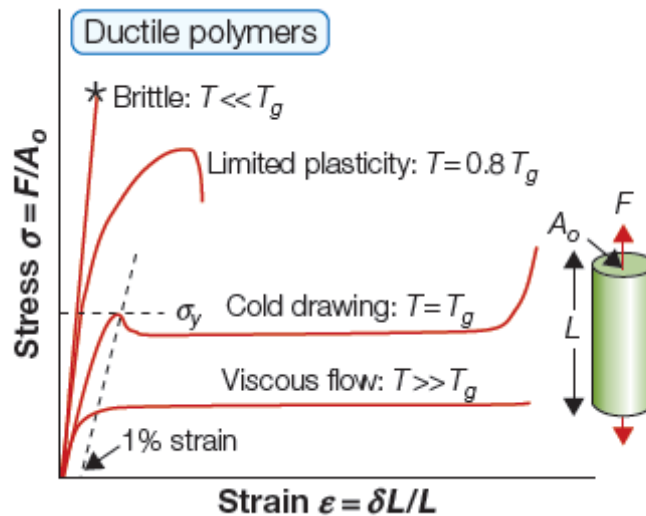


Figura 4.12 Curve sforzo-deformazione di polimeri sopra e sotto la T_g [36]

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, come il limite di snervamento, il punto in cui il materiale comincia a deformarsi plasticamente, e oltre il quale il materiale non riesce più a recuperare del tutto la deformazione subita, e il limite a rottura, il punto della curva nel quale si ha la rottura del pezzo.

In campo elastico la deformazione avviene per un movimento recuperabile delle catene, che è rappresentato dal disaggrovigliamento delle molecole nella zona amorfa. Dopo aver superato il limite di snervamento le deformazioni diventano permanenti, i movimenti delle catene portano alla rottura degli entanglements e alla formazione di cricche e cavità.

L'andamento della curva sforzo-deformazione ingegneristica presenta un punto di massimo dato dallo snervamento, al quale segue una diminuzione dello sforzo applicato

per effetto della strizione, che 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 ultima fase si passa gradualmente dalla rottura dei legami secondari e dal disaggrovigliamento delle macromolecole alla vera e propria rottura della catena principale.

4.2.3.1 Il Dinamometro

Per verificare le proprietà meccaniche dei polimeri in esame sono stati effettuati dei test meccanici che prevedono l'utilizzo del dinamometro Galdabini SUN 2500 con cella di carico da 25 kN. Con esso è possibile effettuare prove a trazione, flessione e compressione.



Figura 4.13 *Dinamometro Galdabini SUN 2500*

I provini utilizzati nel test, prodotti per stampaggio ad iniezione, devono essere esenti da torsione e devono avere coppie di superfici parallele, bordi privi di incisioni, difetti, infossature superficiali e bave.

Prova a trazione

Al fine di ottenere una maggior precisione nell'acquisizione dei valori di deformazione si è utilizzato un estensimetro, in quanto il solo movimento della traversa come riferimento per la registrazione dei dati è spesso impreciso e meno attendibile. Per una corretta misurazione della deformazione del provino è necessario che l'estensimetro sia essenzialmente privo di inerzia e in grado di misurare le variazioni della lunghezza con un'accuratezza maggiore: ciò corrisponde a $\pm 1 \mu\text{m}$ per la misura del modulo, basata su una lunghezza di misura di 50 mm, larghezza 10 mm e spessore 4 mm. E' inoltre necessario che non ci sia danneggiamento del provino da parte dei coltelli né scivolamento tra estensimetro e provino.

Prova a flessione

La prova di flessione a tre punti è eseguita su provini normati ed è applicabile a una trave semplice, appoggiata liberamente e con carico applicato in mezzzeria. Con queste condizioni di carico, il modulo a flessione si calcola in base alla relazione:

$$E_{flessione} = \frac{L^3}{4be^3} \left[\frac{\Delta F}{\Delta y} \right] \quad (4.9)$$

dove L è la distanza fra gli appoggi (52 mm) b è la lunghezza del provino (11.70 mm), e è lo spessore della provetta (3.20 mm), 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 .

4.2.3.2 Prova di resistenza all'impatto

Il test di resistenza all'impatto consiste nella misura dell'energia necessaria alla rottura di un provino opportunamente intagliato oppure del campione tale quale . Questo viene impattato da un pendolo che viene lasciato cadere da un'altezza conosciuta, e libero di oscillare. L'energia potenziale iniziale del pendolo è nota e dopo l'impatto lo strumento

restituisce direttamente il valore dell'energia assorbita E_c , in Joule. La resistenza all'impatto a_{cN} [KJ/m²] viene calcolata tramite la formula (4.10):

$$a_{cN} = \frac{E_c}{h \cdot b_N} * 10^3 \quad (4.10)$$

in cui h [mm] è lo spessore del provino (4 mm), e b_N [mm] la larghezza residua dopo l'intaglio (8 ± 0.2 mm).



Figura 4.14 Strumento per la prova ad impatto CEAST 9010 della INSTRON

4.2.3.3 DMA – Analisi dinamico meccanica

Le misure dinamico meccaniche sono utili per determinare le proprietà viscoelastiche, come la caratterizzazione del modulo di rigidità e l'identificazione delle transizioni associate ai movimenti delle catene dei polimeri. La DMA è uno strumento basato sull'imposizione al provino un'oscillazione ondulatoria periodica di frequenza selezionata, e sulla misura della risposta, ossia della deformazione del materiale in funzione della frequenza.

È possibile, mediante l'applicazione al provino di una sollecitazione sinusoidale e una rampa di temperatura, studiare particolari moti delle catene polimeriche e risalire così ad importanti parametri per la caratterizzazione. Nel nostro caso si è utilizzato un apparecchio DMA Q800 della T.A. Instruments.



Figura 4.15 DMA Q800 della T.A. Instruments

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

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (4.11)$$

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

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4.12)$$

A seconda di come il materiale risponde alla sollecitazione si possono avere diversi valori dell'angolo di sfasamento δ :

$\delta = 0^\circ$: la deformazione è in fase con lo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un solido perfettamente elastico.

$\delta = 90^\circ$: la deformazione è in opposizione di fase rispetto allo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un fluido perfettamente viscoso.

δ variabile fra 0° e 90° quando il materiale è un sistema viscoelastico come generalmente sono i polimeri.

In Figura 4.15 è rappresentata la differenza di fase tra sforzo e deformazione applicata.

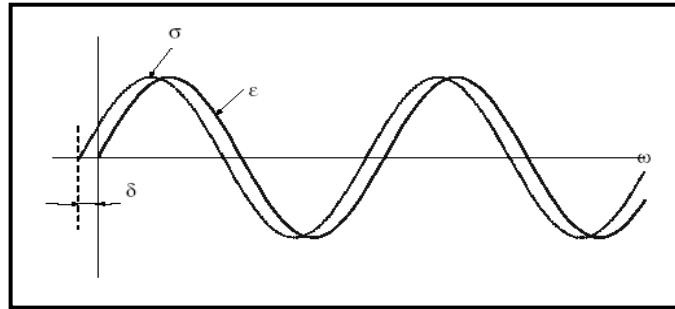


Figura 4.16 Differenza di fase δ fra curva sinusoidale di sforzo σ e deformazione ϵ .

Sviluppando con le comuni relazioni trigonometriche la (4.12) ottengo un'espressione del tipo

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (4.13)$$

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. Le due grandezze indicate dalle relazioni (4.14) e (4.15) si definiscono come E' *storage modulus*, modulo conservativo, la componente del modulo in fase con la deformazione, E'' *loss modulus*, modulo dissipativo.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad (4.14)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (4.15)$$

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

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4.16)$$

All'andamento di queste grandezze sono associabili effetti di risonanza tra 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), 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 ad uno gommoso e facilmente deformabile. Le tecniche per determinare il valore della T_g 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 [39].

4.2.4 Analisi termica

4.2.4.1 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 una curva che fornisce l'andamento del peso del campione all'aumentare della temperatura. Questa è utile per studiare la decomposizione termica e determinare la presenza di eventuale residuo inorganico, indici della stabilità termica del materiale. Lo strumento consiste in una fornace con possibilità di controllo dell'atmosfera (aria o azoto), una bilancia con due portacampioni, un dispositivo di controllo e modulazione della temperatura.



Figura 4.17 TGA Q600 della T.A. Instruments

Il calcolatore, tramite l'apposito software, registra le variazioni in 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 registrata. L'apparecchio utilizzato è la TGA Q600 della TA Instruments.

4.2.4 Spettroscopia Raman

La spettroscopia è il principale metodo sperimentale di determinazione delle frequenze di vibrazione di una molecola. Essa si basa sull'interazione della radiazione, che può portare a vari effetti fra i quali l'assorbimento e la diffusione da parte delle molecole. Nel primo caso si ottiene uno spettro di assorbimento infrarosso, nel secondo uno spettro di diffusione Raman.

Nella spettroscopia Raman in particolare la radiazione emessa da un fascio laser interagisce con i moti roto-vibrazionali delle molecole con la conseguente ri-emissione di luce a lunghezze d'onda diverse da quella incidente. Lo spettro che si ottiene, detto spettro Raman, fornisce così una sorta di impronta digitale della molecola in esame, permettendone l'identificazione.

Quando una radiazione monocromatica colpisce una sostanza può provocare i seguenti effetti:

1. passaggio attraverso il campione della maggior parte della radiazione
2. diffusione elastica, di una piccola parte della radiazione, in tutte le direzioni senza perdita di energia, cioè alla stessa frequenza della radiazione incidente (diffusione elastica o Rayleigh); tale diffusione si ritiene sia provocata da urti elastici fra quanti e molecole.
3. diffusione anelastica di una parte ancora più piccola, cedendo (diffusione Raman Stokes) o acquisendo (diffusione Raman anti-Stokes) energia nell'interazione

con la molecola, vibrando così a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali.

L'intensità della radiazione diffusa (inferiore all'intensità della radiazione incidente) dipende dunque sia dal contributo dato dallo scattering elastico che dallo scattering anelastico e questi, a loro volta, dipendono dalla struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione. Un tipico spettro della luce diffusa è generalmente dato da intensità contro shift in frequenza dalla radiazione eccitatrice ($\Delta\nu =$ definito come la differenza tra la radiazione diffusa emessa dal campione e quella emessa dalla sorgente, un parametro perciò indipendente dalla lunghezza d'onda del laser). Per spettro Raman, infatti, si intende generalmente la parte dello spettro contenente le linee Stokes. Esse, come già accennato, corrispondono a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali (diffusione anelastica, o effetto Raman). Il fenomeno descritto viene illustrato in Figura 4.18.

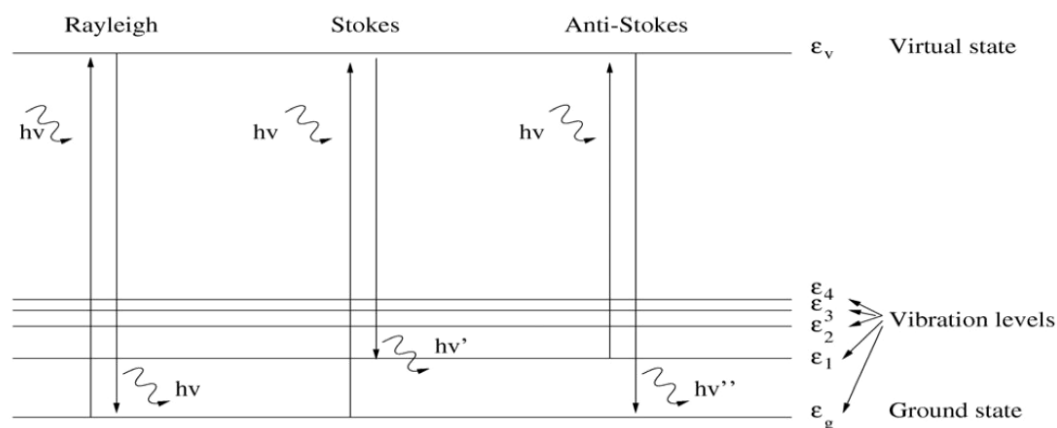


Figura 4.18 Differenze di quanti vibrazionali fra le varie componenti dello spettro Raman.

Tali differenze corrispondono alla separazione di due livelli vibrazionali e sono le frequenze caratteristiche di emissione delle molecole urtate dalla luce incidente. L'insieme di queste differenze genera lo spettro Raman del composto. Esso trae la propria origine da assorbimento e ri-emissione legati ad eccitazione o rilassamenti vibrazionali. Questa radiazione diffusa può venire risolta spettralmente e registrata.

Nella spettroscopia Raman i livelli energetici della molecola vengono esplorati analizzando le frequenze presenti nella radiazione diffusa dalla molecola. In un tipico esperimento Raman, un fascio di luce monocromatica viene fatto incidere sul campione

per poi rilevarne la radiazione diffusa ad un angolo ortogonale rispetto alla direzione del fascio incidente. Quando i fotoni incidenti urtano la molecola, essi possono perdere o guadagnare energia. Se la molecola assorbe parte dell'energia del fotone per passare ad uno stato eccitato, il fotone riemergerà con un'energia (frequenza) minore di quella d'incidenza andando a formare le cosiddette righe Stokes dello spettro Raman. Se invece la molecola si trova già in uno stato eccitato (l'energia termica a temperatura ambiente eccita alcuni stati rotazionali) può cedere energia al fotone incidente che riemergerà dall'urto con un'energia maggiore andando a formare le righe anti-Stokes. La componente della radiazione diffusa nella stessa direzione d'origine senza cambiamenti di frequenza è chiamata radiazione Rayleigh.

Le righe Raman sono quindi il risultato della dispersione anelastica della radiazione incidente da parte del campione: le righe spostate a frequenze inferiori sono prodotte da molecole che cedono energia ai fotoni passando dallo stato fondamentale al primo eccitato (righe Stokes), quelle a frequenze superiori, da molecole in uno stato vibrazionale eccitato che assorbono energia dai fotoni (righe anti-Stokes). Le righe Stokes sono più intense delle anti-Stokes e sono quelle utilizzate ai fini analitici. La riga con la stessa frequenza della sorgente, derivante dalla diffusione Rayleigh della radiazione incidente, è la componente di gran lunga più intensa dello spettro Raman e deve essere allontanata. Un sistema per spettroscopia Raman (Figura 4.19) è sinteticamente composto da una sorgente laser, un sistema di campionamento per inviare il fascio laser sul campione e raccogliere il segnale Raman, un sistema per separare il segnale Raman dalla componente di luce diffusa in modo quasi elastico (il cosiddetto scattering Rayleigh), un interferometro e un sistema di rivelazione.

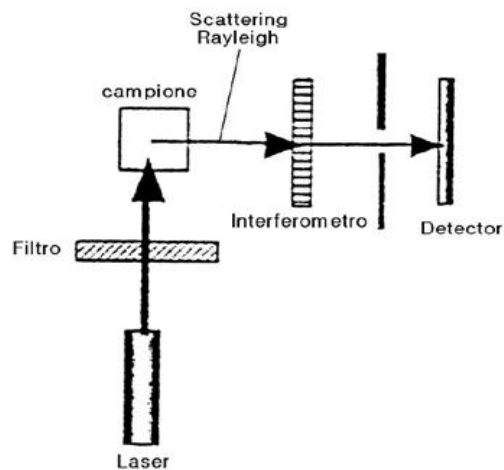


Figura 4.19 Schema di spettrometro Raman

4.2.5 Caratterizzazione reologica

4.2.5.1 MFI - Melt Flow Index

Il Melt Flow Index è un indice della fluidità del polimero. Esso è inversamente proporzionale al peso molecolare e alla viscosità del materiale. È definito come la quantità in grammi di polimero che escono da un ugello di diametro conosciuto, in 10 minuti.

La macchina consiste in una camera di acciaio riscaldata all'interno della quale vengono inseriti alcuni grammi di materiale. Dopo alcuni minuti di preriscaldamento, il polimero raggiunge la temperatura di fusione, viene quindi applicato, tramite un apposito pistone, il carico indicato dalla norma, il quale spinge il materiale attraverso l'ugello.



Figura 4.20 *Strumento per la misura del melt flow index*

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. Le proprietà meccaniche dei polimeri, dipendono infatti dal numero di terminali di catena, ai quali 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 un certo peso molecolare critico si hanno invece eccessivi aumenti della viscosità con conseguente insorgenza di problemi di lavorabilità [39].

4.2.6 Caratterizzazione morfologica

4.2.6.1 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)

Il TEM sfrutta l'interazione che avviene tra un fascio accelerato di elettroni 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, inferiore ai 100 nm. Lo spessore del campione deve essere sufficientemente sottile in modo da consentire l'attraversamento di alcuni degli elettroni incidenti; durante tale passaggio, molti elettroni sono assorbiti ed altri, in corrispondenza di disuniformità di arrangiamento atomico del cristallo, sono deviati irregolarmente.

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.

Una rappresentazione schematica è visibile in Figura 4.21.

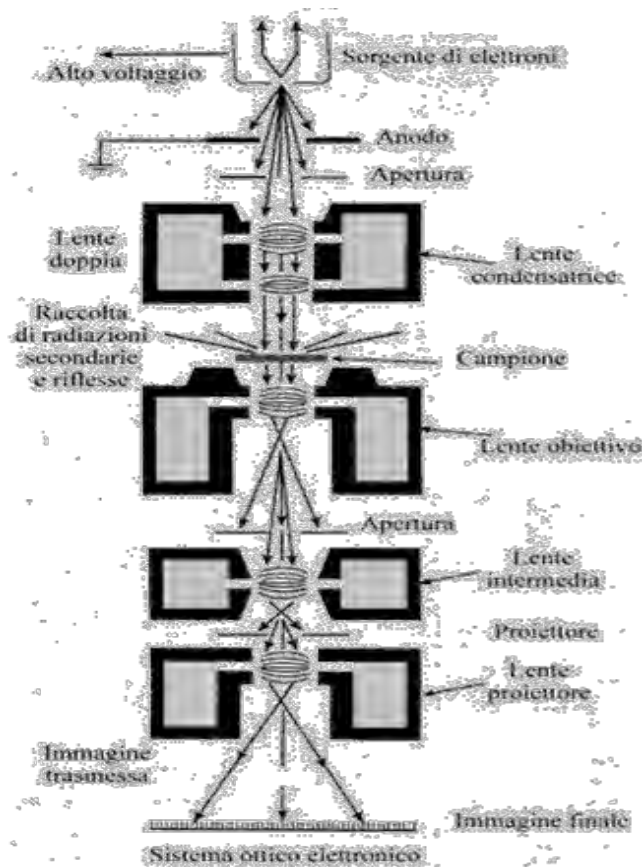


Figura 4.21. Rappresentazione schematica del microscopio TEM.

4.2.6.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Il principio di funzionamento del SEM è basato sulla possibilità di rivelare gli effetti prodotti dall'interazione degli elettroni con la materia. Un fascio di elettroni liberi accelerati, detti elettroni primari, viene focalizzato da un sistema di lenti in un punto del campione massivo, ovvero di uno spessore tale da impedire l'attraversamento degli elettroni primari. Sono possibili diversi effetti, dovuti all'interazione degli elettroni con la materia, i quali sono rivelati e trasformati in un opportuno segnale elettrico che trattato ed amplificato andrà a costituire un pixel nello schermo.

Il SEM è costituito da un sistema sorgente e acceleratore di elettroni, lenti elettromagnetiche per la focalizzazione del fascio sul campione, rivelatori, sistema elettronico per la conversione dei dati, e sistema di vuoto.

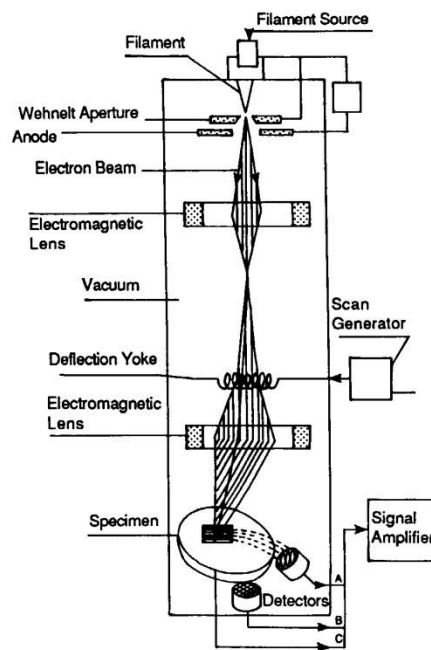


Figura 4.22 *Rappresentazione schematica del microscopio SEM.*

L'interazione del fascio di elettroni con il materiale genera diversi effetti rilevabili da rivelatori dedicati, fornendo informazioni sulla struttura del materiale. I principali effetti, utilizzati dalla microscopia elettronica a scansione, sono gli elettroni retrodiffusi, gli elettroni secondari, gli elettroni Auger e i fotoni X caratteristici.[40]

Capitolo 5

Parametri di produzione

In questo capitolo vengono descritte le condizioni utilizzate nelle varie fasi del processo di produzione con i diversi metodi e i campioni ottenuti nelle successive fasi della ricerca.

Con i due principali metodi di produzione dei nanocompositi, *melt blending* e *solution blending*, sono stati ottenuti diversi campioni a seconda delle esigenze di studio. Con il primo si sono prodotti i provini destinati alle analisi meccaniche oltre che elettriche, per mezzo delle quali si è valutata l'influenza dell'aumento della percentuale dei vari additivi. Con il secondo metodo si è concentrata l'attenzione sul grafene, variando le condizioni di produzione al fine di abbassare la soglia della percolazione elettrica.

Metodo melt blending:

In una prima fase della ricerca si è utilizzato il Plastografo Brabender con il quale si lavora una quantità di materiale di circa 50-55 grammi alla volta, ad una temperatura di 260°C. Nella prima fase di lavorazione, della durata di 3 minuti a 10 rpm, vengono inseriti in tramoggia il polimero polverizzato e l'additivo premiscelati a secco, successivamente si aumenta la rotazione delle viti a 100 rpm per 7 minuti con lo scopo di imprimere maggiori sforzi di taglio ed ottimizzare la miscelazione.

Si è verificato, per ogni additivo, quale fosse la percentuale alla quale si ha la percolazione.

I campioni ottenuti sono:

Matrice	Additivo	% in peso
PC-ABS	GNP	0.5
PC-ABS	GNP	1
PC-ABS	GNP	1.5
PC-ABS	GNP	5
PC-ABS	CNT	0.5
PC-ABS	CNT	1
PC-ABS	CNT	1.5
PC-ABS	CB	1
PC-ABS	CB	3
PC-ABS	CB	5
PC-ABS	CB	10
PC-ABS	CB	15
PC-ABS	CB	20

Tabella 5.1 *Campioni ottenuti per mezzo del plastografo*

Per brevità gli additivi vengono indicati con le seguenti sigle:

GNP (Graphene Nanoplatelets): grafene

CNT (Carbon Nanotubes): nanotubi di carbonio

CB (Carbon Black): nerofumo.

Per ottenere maggiori sforzi di taglio, ottimizzare la miscelazione ed avere una quantità di materiale tale da poter stampare ad iniezione i provini necessari per le prove meccaniche, termiche e morfologiche, si è passati all'utilizzo dell'estrusore..

Anche per la lavorazione all'estrusore si è utilizzato il polimero polverizzato, fatto preventivamente essiccare per almeno 12 ore a 90°C, in modo che l'umidità residua misurata con lo strumento Aquatrac, fosse inferiore ad un valore di circa 0.040%. E' stato fatto un dry-blend, cioè una miscelazione a secco del polimero polverizzato e dell'additivo, di circa 700 g di materiale per ogni campione.

Si è deciso di polverizzare il polimero per migliorare la miscelazione con la carica, più difficoltosa nel caso del polimero in granuli.

Le temperature impostate, e i valori di pressioni, corrente, temperatura misurate in uscita sono:

T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]	T ₄ [°C]	T ₅ [°C]	T _m [°C]	P [bar]	I [A]	Giri vite [rpm]
150	250	270	270	265	268	11-13	3.2	100

Tabella 5.2 Parametri utilizzati all'estrusore

Le temperature delle resistenze sono state impostate in base all'esperienza su precedenti lavorazioni con lo stesso materiale.

T_m indica la temperatura misurata all'uscita della filiera, e fornisce quindi la temperatura del fuso a fine estrusione. Il fatto che questa sia più elevata di quella interna, indica che oltre al calore fornito dalle resistenze, si ha un contributo dovuto agli elevati sforzi di taglio nel materiale. Questo è indispensabile per una corretta dispersione della carica.

La pressione in uscita e l'ampere della corrente si stabilizzano ad un valore che dipende dalla resistenza che il materiale oppone al moto rotativo delle viti e cioè dalla sua viscosità.

I granuli caricati, ottenuti dall'estrusione devono essere essiccati per almeno 6-7 ore a 100°C prima di procedere allo stampaggio a iniezione. Le caratteristiche impostate alla pressa sono:

T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T ₃ [°C]	T _{stampo} [°C]	T _{raffr.} [s]	P [bar]	Corsa [mm]
230	240	250	60	20-25	75	44-50

Tabella 5.3 Parametri impostati alla pressa a iniezione

Come per l'estrusore, si sono ottimizzati i parametri utilizzati in lavorazioni precedenti con il Policarbonato. Dato l'equilibrio instabile di tutte le variabili in gioco, si è cercato di variare il meno possibile le condizioni utilizzate, ad eccezione della corsa del cilindro al caricamento del materiale da stampare. Questa è stata aumentata in modo da

alimentare una maggior quantità di materiale nello stampo nel caso in cui questo fosse risultato non completamente riempito, o diminuita nel caso di provini con eccessiva bava.

Sono stati ottenuti i seguenti campioni:

Matrice	Additivo	% in peso
PC-ABS	-	-
PC-ABS	GNP	1
PC-ABS	CNT	0.25
PC-ABS	CNT	0.5
PC-ABS	CNT	1
PC-ABS	CNT	1.5
PC-ABS	CNT	2
PC-ABS	CB	1
PC-ABS	CB	2
PC-ABS	CB	3
PC-ABS	CB	5

Tabella 5.4 *Campioni ottenuti per estrusione e stampaggio a iniezione*

I film necessari alla misura della resistività invece sono stati ottenuti tramite stampaggio a compressione dei pellet ottenuti con l'estrusore. Le condizioni utilizzate sono:

T [°C]	270	260	40
t [s]	180	120	800
P [bar]	0	10	20

Tabella 5.5 *Parametri impostati alla pressa a compressione*

Si ottengono dei film di spessore variabile compreso tra 0.18 e 0.45 millimetri, in base alla quantità di materiale in granuli inserita. Nel caso dei campioni ottenuti con il

plastografo, si è inserita un profilo tra le due piastre per ottenere uno spessore fissato di 1 mm.

Metodo solution blending:

Per quanto riguarda il metodo di produzione solution blending, ci si è concentrati sullo studio del grafene per cercare di ottenere dei miglioramenti in termini di calo della resistività rispetto al metodo precedente. Si è cercato di ottimizzare il processo variando innanzitutto il metodo di eliminazione del solvente: evaporazione o precipitazione tramite non-solvente; inoltre sono state modificate alcune condizioni come i tempi e metodi di omogeneizzazione.

Metodo solution blending – evaporazione:

Si è proceduto alla dissoluzione del polimero in 20 g di solvente Dimetilformammide mediante agitazione su piastra magnetica a temperatura ambiente. Parallelamente è stata preparata una sospensione di grafene nello stesso solvente con un rapporto di 1-3 mg di grafene per 1 grammo di solvente e sonicata per 15 minuti. Sono stati miscelati la soluzione contenente il polimero e la sospensione di grafene mediante agitazione su piastra magnetica per qualche minuto. Successivamente si è fatto evaporare il solvente impostando una temperatura superiore a 150°C sempre mantenendo l'agitazione. Quando la quantità di solvente residuo si è di molto ridotta, il composto è stato trasferito in una piastra rivestita da un film in teflon, per terminare l'evaporazione. Si è ottenuto un film non omogeneo che deve essere poi macinato e pressato a compressione, con le condizioni indicate in Tabella 5.5, per ottenere film omogenei.

I campioni che sono stati ottenuti per evaporazione sono:

Matrice	Additivo	% in peso
PC-ABS	GNP	0.5
PC-ABS	GNP	1
PC-ABS	GNP	1.5
PC-ABS	GNP	3
PC-ABS	GNP	6

Tabella 5.6 *Campioni ottenuti con il metodo solution blending - evaporazione*

Metodo solution blending – precipitazione:

La procedura, nella prima fase, è la stessa di quella utilizzata nel metodo per evaporazione. Dopo che si sono mescolate le due soluzioni, si aggiungono goccia a goccia 100 ml di metanolo mantenendo l'agitazione sulla piastra magnetica. Dopo aver lasciato precipitare, per qualche minuto, le particelle del composito formatesi, si filtra con un filtro di carta da 2 μm e per completare l'eliminazione del solvente si mantiene in stufa a 80°C per circa 3 ore, sottovuoto.

I campioni ottenuti per precipitazione contengono tutti l'1% in peso di grafene, e sono:

Sonicazione [min]	Omogeneizzazione [min]
5	0
15	0
30	0
15	5
15	10
10 + 5	0

Tabella 5.7 *Caratteristiche dei campioni ottenuti con il metodo solution blending - precipitazione*

Alcuni campioni sono stati ottenuti variando il tempo di sonicazione della sospensione di grafene in DMF, per valutarne l'influenza sulla dispersione degli agglomerati che il precedente metodo non riusciva a separare.

Con altri campioni si è mantenuto costante il tempo di sonicazione e si è aggiunto un ulteriore step con omogeneizzazione meccanica a 7000 giri/minuto per 5/10 minuti.

La particolarità dell'ultimo campione sta nel fatto che si sono mantenuti i 15 minuti di sonicazione, ma divisi in due step: il primo dedicato all'esfoliazione del grafene in sospensione nella DMF, il secondo della durata di 5 minuti, dopo aver miscelato grafene e polimero, per consentire una migliore omogeneizzazione.

Mantenendo i 15 minuti di sonicazione si sono prodotti anche dei campioni variando la percentuale di carica:

Matrice	Additivo	% in peso
PC-ABS	GNP	0.5
PC-ABS	GNP	2

Tabella 5.8 *Campioni ottenuti con il metodo solution blending - precipitazione*

Le percentuali degli additivi di tutti i compositi ottenuti sono da considerarsi in peso rispetto al totale.

Capitolo 6

Risultati sperimentali

6.1 Proprietà elettriche e dielettriche

6.1.1 Resistività di volume

Sono state eseguite delle misure di resistività elettrica di volume su film di spessore variabile, utilizzando l'elettrometro. Le misure sono state condotte alternando la polarità per 10 volte e acquisendo il valore dopo 60 secondi di elettrizzazione. La tensione applicata varia da 0.01 V per i campioni più conduttivi, a 100 V per quelli meno conduttivi.

La matrice in PC-ABS, ha resistività di $10E+16 \Omega\text{cm}$.

6.1.1.1 Campioni ottenuti con metodo melt blending – plastografo

Grafene

Campione	H [mm]	V [V]	ρ [Ωcm]	Dev. St. [Ωcm]
0.5% GNP	0.26	100	4.41E+06	1.69E+15
1% GNP	0.29	100	8.18E+13	1.18E+14
1% GNP (2)	1	10	8.82E+05	2.75E+04
1% GNP (3)	1	100	2.42E+16	1.94E+15
1.5% GNP	0.30	100	1.30E+09	1.54E+08
1.5% GNP (2)	1	100	5.00E+15	4.11E+14
5% GNP	1	0.01	1.82E+05	3.68E+03

Tabella 6.1 Resistività elettrica di volume dei campioni con grafene ottenuti per mezzo del plastografo

L'analisi della resistività dei campioni con il grafene ha riportato dei valori anomali. Con i compositi all'1 e l'1.5% di grafene sono stati ottenuti più campioni, i quali hanno

evidenziato valori di resistività alquanto diversi. Questo può essere spiegato con una scarsa omogeneizzazione della carica all'interno del polimero; causato probabilmente dall'agglomerazione del grafene in alcune zone, responsabili dell'abbassamento della resistività e dalla mancata presenza in altre, causa dell'elevata resistività. La disomogeneità nella dispersione è probabilmente la causa primaria della variazione così elevata di resistività tra i campioni.

Il campione ottenuto aumentando drasticamente il contenuto di grafene nel polimero fino al 5%, ha mostrato una elevata diminuzione di resistività, ma non ha raggiunto i valori aspettati.

Nanotubi di carbonio

Campione	H [mm]	V [V]	ρ [Ωcm]	Dev. St. [Ωcm]
0.5% CNT	0.85	10	7.59E+05	6.75E+03
1% CNT	0.83	1	4.57E+05	5.28E+03
1.5% CNT	0.85	1	2.99E+05	4.98E+03

Tabella 6.2 Resistività elettrica di volume dei campioni con nanotubi ottenuti per mezzo del plastografo

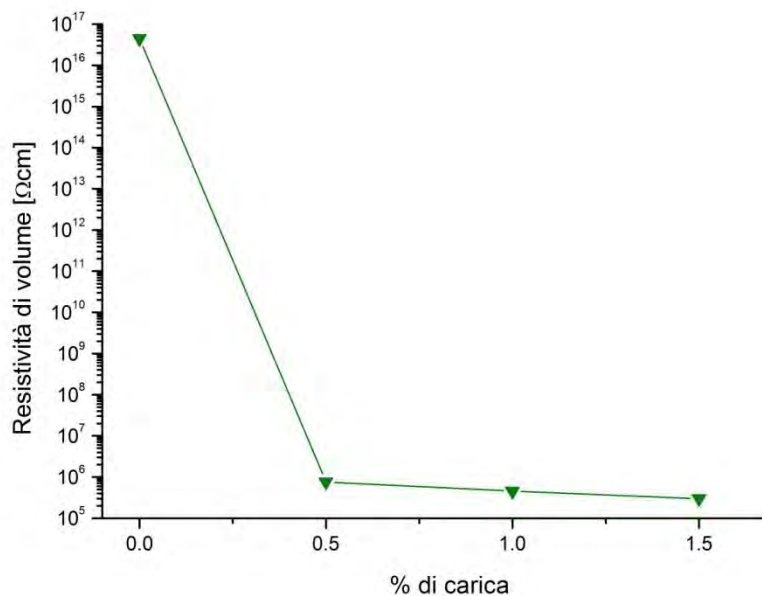


Figura 6.1 Resistività elettrica di volume dei campioni con nanotubi ottenuti per mezzo del plastografo

I campioni ottenuti con i nanotubi di carbonio, mostrano una discesa del valore della resistività proporzionale all'aumento della loro percentuale. Si raggiunge un notevole abbassamento della resistività già con lo 0.5%; la soglia di percolazione è quindi contenuta nell'intervallo 0-0.5%.

Nerofumo

Campione	H [mm]	V [V]	ρ [Ωcm]	Dev. St. [Ωcm]
1% CB	1	10	1.60E+10	3.40E+09
3 % CB	1	0,01	5.15E+05	1.73E+04
5 % CB	1	0,1	6.61E+05	3.63E+04
10 % CB	1	0,1	8.42E+04	1.64E+03
15 % CB	1	1	6.02E+04	1.18E+03
20 % CB	1	0,1	7.59E+04	2.76E+02

Tabella 6.3 Resistività elettrica di volume dei campioni con nerofumo ottenuti per mezzo del plastografo

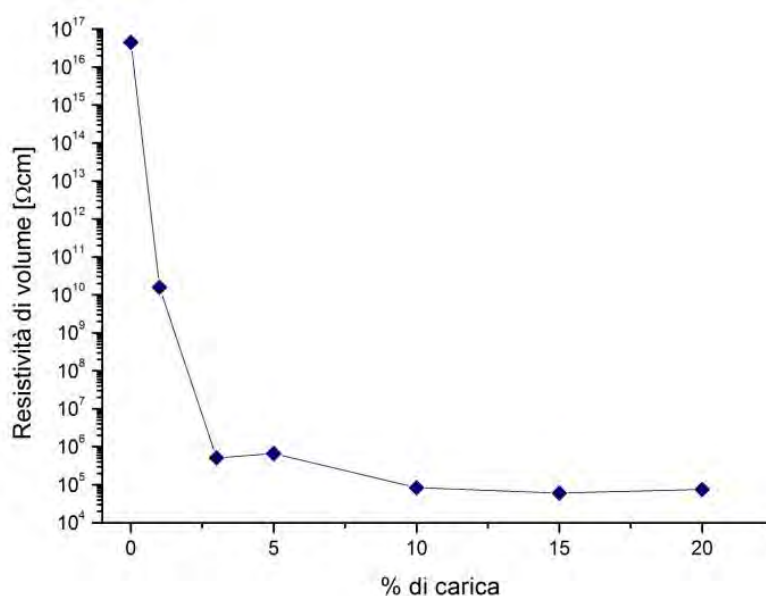


Figura 6.2 Resistività elettrica di volume dei campioni con nerofumo ottenuti per mezzo del plastografo

Con il nerofumo è stato necessario salire con la percentuale in peso per ottenere dei valori di resistività elettrica comparabili a quelli delle nanocariche come i nanotubi. Come si vede chiaramente dal grafico, infatti, si ha percolazione ad una percentuale del

3 %. Si ha una diminuzione di un altro ordine di grandezza al 10%, e successivo un plateau all'ulteriore aumento della carica.

6.1.1.2 Campioni ottenuti con metodo melt blending – estrusione

Grafene

Il campione con l'1% di grafene ottenuto tramite estrusione ha una resistività di $4.54E+16$, comparabile a quella della matrice non additivata. Questo indica che il grafene processato in estrusore, non realizza un network conduttivo nella matrice. Si può quindi concludere che il grafene utilizzato con la tecnica del melt blending non è efficiente nell'abbassare la resistività elettrica del PC-ABS.

Nanotubi di carbonio

Per quanto riguarda i campioni con i nanotubi di carbonio, la percolazione appare per valori prossimi allo 0.25% in peso, percentuale alla quale si ha un valore di resistività di $3 \times 10^7 \Omega\text{cm}$. (Figura 6.3). Si ha una diminuzione di un altro ordine di grandezza aumentando la percentuale fino all'1%. Nel lavoro eseguito da Donadi [41], invece, la soglia di percolazione con i nanotubi è contenuta all'interno dell'intervallo 0.5-1.5%, quindi più elevata rispetto al presente studio. Si è ottenuto quindi un miglioramento nel processo e nella dispersione dei nanotubi rispetto al precedente lavoro.

Campione	H [mm]	V [V]	ρ [Ωcm]	Dev. St. [Ωcm]
0.25 % CNT	0.37	1	3.00E+07	4.35E+05
0.5 % CNT	0.44	0.1	2.81E+07	5.79E+05
1 % CNT	0.95	0.1	1.64E+06	7.75E+04
1.5 % CNT	0.42	0.1	1.86E+06	3.55E+04
2 % CNT	0.43	0.1	1.17E+06	2.63E+04

Tabella 6.4 Resistività elettrica di volume dei campioni con nanotubi ottenuti per estrusione

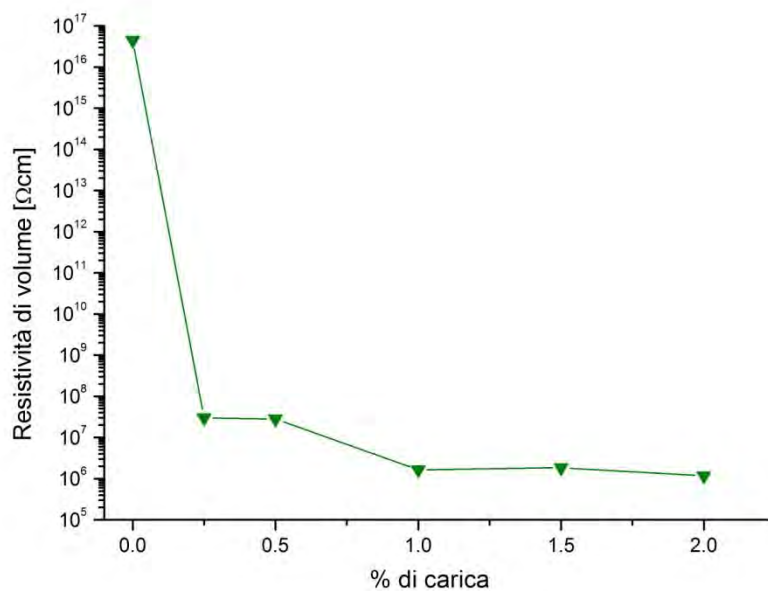


Figura 6.3 Resistività elettrica di volume dei campioni con nanotubi ottenuti per estrusione

Nerofumo

Campione	H [mm]	V [V]	ρ [Ωcm]	Dev. St. [Ωcm]
1 % CB Estruso	0,34	10	$2,05\text{E}+15$	$1,40\text{E}+14$
2 % CB Estruso	0,34	10	$5,29\text{E}+09$	$2,08\text{E}+08$
3 % CB Estruso	1	0,1	$1,48\text{E}+06$	$2,45\text{E}+04$
5 % CB Estruso	0,3	0,1	$1,26\text{E}+06$	$1,68\text{E}+04$

Tabella 6.5 Resistività elettrica di volume dei campioni con nerofumo ottenuti per estrusione

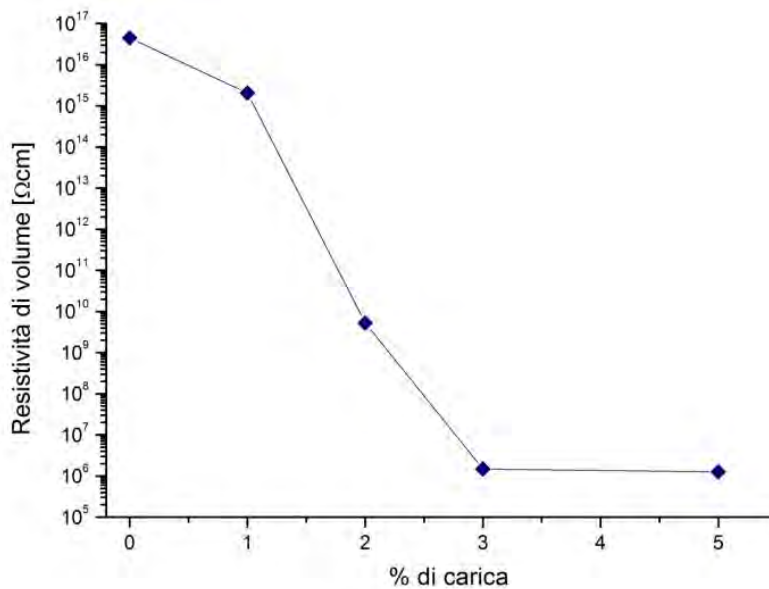


Figura 6.4 Resistività elettrica di volume dei campioni con nerofumo ottenuti per estrusione

I campioni con nerofumo in estrusore presentano un andamento ideale della curva della resistività di volume. Come nel caso dei campioni ottenuti con il plastografo, la percolazione si ottiene con una percentuale del 3% di additivo. Si può notare inoltre che già con il 2% si verifica una notevole diminuzione della resistività.

Dal confronto tra i campioni ottenuti tramite estrusione con le diverse cariche emerge che sia con i nanotubi di carbonio, sia con il nerofumo si riesce a raggiungere una resistività dell'ordine di $10^6 \Omega\text{cm}$; con i primi il valore viene raggiunto con solo l'1% in peso, mentre per i secondi è necessaria una percentuale del 3%.

Il grafene, come osservato in precedenza, non contribuisce al miglioramento della conducibilità rispetto alla matrice.

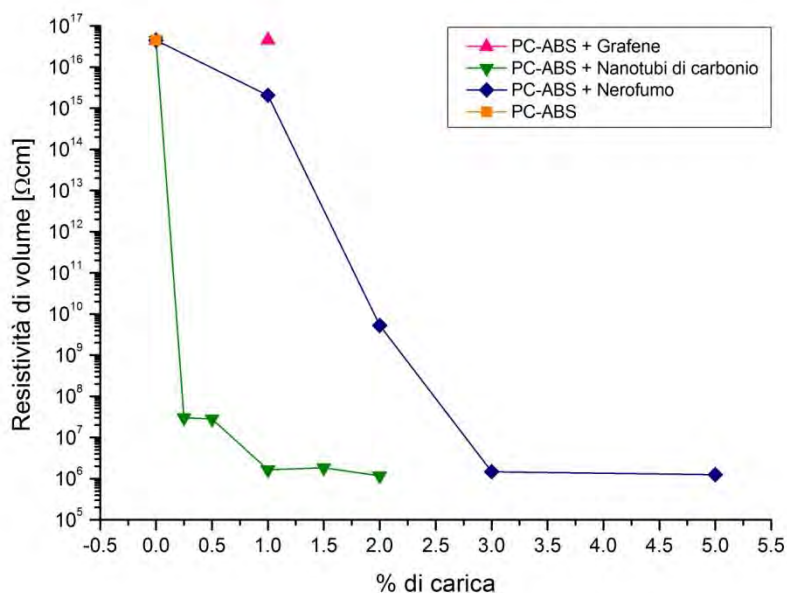


Figura 6.5 Confronto della resistività elettrica di volume dei campioni ottenuti per estrusione

Per le particelle sferiche come il nerofumo è tanto più difficile formare un percorso continuo all'interno della matrice quanto più aumenta il loro diametro. Ci si aspetta quindi un valore della soglia di percolazione più elevato rispetto agli altri additivi. Per le particelle non sferiche, all'aumentare del rapporto di forma diminuisce significativamente la concentrazione critica per raggiungere la conducibilità elettrica. Questo effetto però non è evidente nel caso del grafene, il quale non viene ben disperso con l'estrusore, e non riesce a mantenere una geometria piana, ma assume una morfologia ripiegata e deformata [42]. Questa ipotesi è confermata anche dalle immagini effettuate con il TEM (§.6.7.1).

6.1.1.3 Campioni ottenuti con metodo solution blending – evaporazione

Con il metodo solution blending per evaporazione si è studiata l'influenza dell'aumento della percentuale di grafene:

Campione	H [mm]	V [V]	ρ [Ωcm]	Dev. St. [Ωcm]
0.5% GNP	0.21	1	1.34E+10	1.88E+09
1% GNP	0.17	1	5.06E+07	4.35E+06
1.5% GNP	0.21	1	7.45E+07	2.85E+06
3% GNP	0.28	0.1	1.47E+06	3.63E+06
6% GNP	0.28	0.1	4.84E+05	1.74E+04

Tabella 6.6 Resistività elettrica di volume dei campioni con metodo solution blending – evaporazione

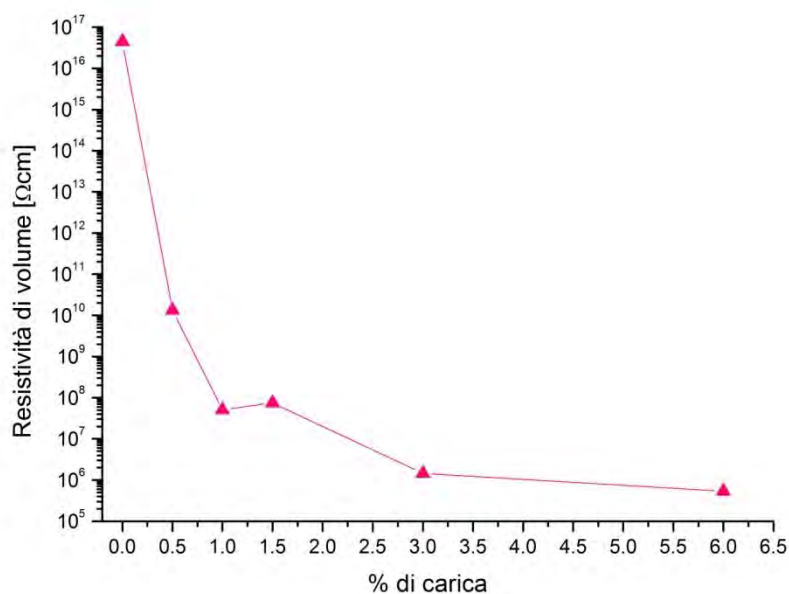


Figura 6.6 Resistività elettrica di volume dei campioni con metodo solution blending – evaporazione

Come si nota chiaramente dal grafico, all'aumentare della percentuale si ha una diminuzione progressiva della resistività elettrica di volume. La soglia di percolazione si ha intorno al 3%, un valore abbastanza elevato rispetto alle aspettative, pari a quello ottenuto con il nerofumo in estrusore. Inoltre i nanocompositi ottenuti sono visivamente disomogenei.

6.1.1.4 Campioni ottenuti con metodo solution blending – precipitazione

Anche con il metodo per precipitazione si è valutato l'effetto dell'aumento del grafene nel composito:

Campione	H [mm]	V [V]	ρ [Ωcm]	Dev. St. [Ωcm]
0.5% GNP	0,265	1	1,00E+07	2,13E+05
1% GNP	0,32	1	1,85E+08	1,21E+07
2% GNP	0,28	1	2,84E+06	3,78E+04

Tabella 6.7 Resistività elettrica di volume dei campioni con metodo solution blending – precipitazione

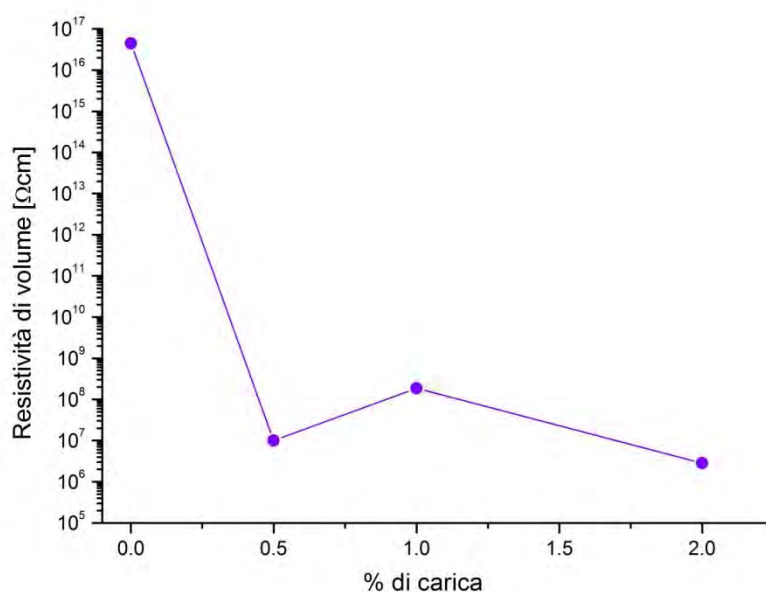


Figura 6.7 Resistività elettrica di volume dei campioni con metodo solution blending – precipitazione

La diminuzione di resistività all'aumento della percentuale non è così evidente come nel caso del metodo precedente. Si ha con questo metodo, una forte dipendenza della buona riuscita del nanocomposito derivante dalla manualità al momento della produzione e da alcune variabili la cui influenza non è stata oggetto di questo studio. Alcune di queste sono i solventi utilizzati, la preferenzialità di questi nello sciogliere o nel far precipitare una fase del polimero piuttosto che un'altra, eventuali ri-agglomerazioni del grafene durante il filtraggio.

Confrontando i due metodi risulta maggiore l'efficienza del metodo per precipitazione in quanto si ha una differenza di tre ordini di grandezza per il campione con lo 0.5% di grafene. Aumentando la percentuale l'andamento è abbastanza simile tra i due metodi. Non si ha un confronto diretto tra i campioni con l'1.5 e il 2%, ma visto l'andamento della curva si può supporre che i due valori siano dello stesso ordine di grandezza.

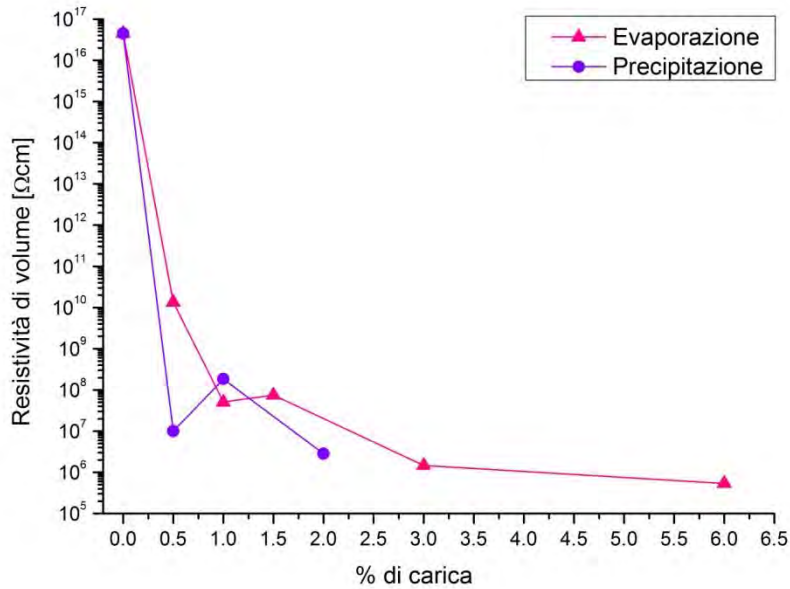


Figura 6.8 Confronto della resistività elettrica di volume dei campioni con metodo solution blending – evaporazione e precipitazione

Per studiare la dispersione del grafene si sono prodotti dei campioni variando il tempo di sonicazione della sospensione di grafene. Riducendo l'operazione a 5 minuti, non si hanno evidenti cambiamenti. Raddoppiandolo, l'effetto è peggiorativo in quanto si ha un aumento della resistività (Figura 6.9).

Campione	H [mm]	V [V]	ρ [Ωcm]	Dev. St. [Ωcm]
1% GNP Precipitato - sonicato 5 min	0.24	10	4.15E+08	5.18E+06
1% GNP Precipitato - sonicato 15 min	0.32	1	1.85E+08	1.21E+07
1% GNP Precipitato sonicato 30 min	0.32	0.1	7.30E+09	4.10E+08

Tabella 6.8 Resistività elettrica di volume dei campioni con metodo solution blending – precipitazione

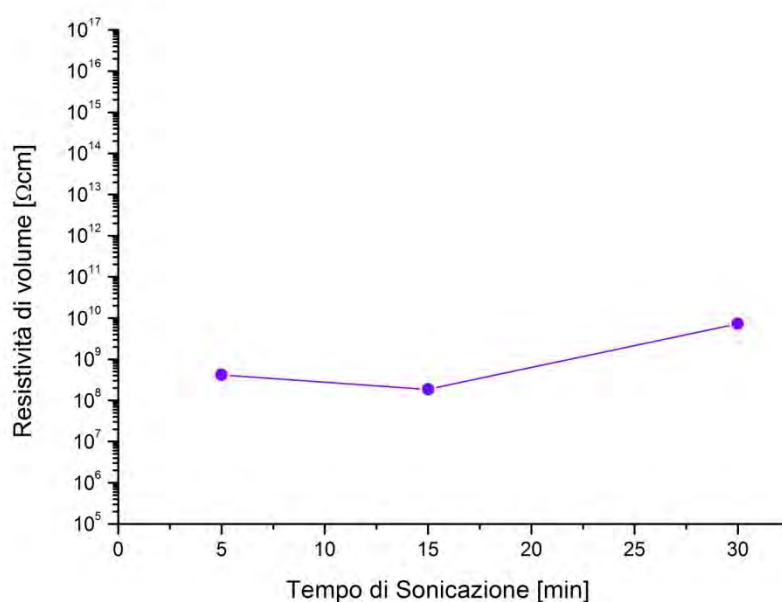


Figura 6.9 Resistività elettrica di volume dei campioni con metodo solution blending – precipitazione campioni contenenti 1% di grafene sonicati con tempi diversi

Oltre un certo tempo quindi l'utilità del sonicatore come strumento per la dispersione del grafene viene meno portando ad effetti negativi, probabilmente rompendo le placchette di grafene ed introducendo un maggior numero di difetti ai bordi. Questo inoltre riduce l'aspect ratio del grafene, caratteristica che permette la creazione di un network continuo, a basse percentuali, necessario per l'abbassamento della resistività. C'è da dire anche che l'effetto del sonicatore nel disperdere le placchette di grafene ha un'efficacia ridotta nel tempo; è necessaria rapidità nel compiere le operazioni successive di unione con la soluzione del polimero per evitare che le particelle si agglomerino.

Un ulteriore tentativo per migliorare la fase di omogeneizzazione è stato fatto introducendo uno step successivo alla sonicazione, che consiste nell'omogeneizzare la sospensione di grafene per mezzo di un omogeneizzatore meccanico.

Campione	H [mm]	V [V]	ρ [Ωcm]	Dev. St. [Ωcm]
1% GNP Precipitato - non omogeneizzato	0.32	1	1.85E+08	1.21E+07
1% GNP Precipitato + omogeneizzato 5'	0.32	0.1	1.23E+09	9.56E+07
1% GNP Precipitato + omogeneizzato 10'	0.26	10	2.34E+09	1.54E+08

Tabella 6.9 Resistività elettrica di volume dei campioni con metodo solution blending – precipitazione campioni contenenti 1% di grafene omogeneizzati con tempi diversi

Come si vede dalla tabella, questo non ha effetti migliorativi, si ha invece un aumento di un ordine di grandezza della resistività dei campioni omogeneizzati rispetto a quello prodotto con le stesse condizioni, ma non omogeneizzato. Si può ipotizzare che l'omogeneizzatore, utilizzato ad elevate velocità, abbia l'effetto di rompere ulteriormente le placchette di grafene piuttosto che aumentarne l'intercalazione nella matrice.

Un ultimo campione è stato prodotto dividendo in due step la sonicazione: 10 minuti di sonicazione della sola sospensione di grafene ed altri 5 minuti di sonicazione dopo aver unito il composto grafene-polimero.

Campione	H [mm]	V [V]	ρ [Ωcm]	Dev. St. [Ωcm]
1% GNP Precipitato sonicato 10 min + 5 min	0.28	10	2.02E+09	2.79E+08

Tabella 6.10 Resistività elettrica di volume dei campioni con metodo solution blending – precipitazione campioni contenenti 1% di grafene sonicato in due step

Anche con questa variante il valore di resistività si ferma ad un ordine di grandezza comparabile a quello degli altri campioni.

6.1.2 Proprietà dielettriche

Le misure dielettriche sono state effettuate utilizzando lo strumento DEA (Dielectric-analyzer), su campioni sotto forma di film di spessore compreso tra 0.2 e 1 mm. E' stata applicata una forza di 400 N in modo da assicurare un buon contatto tra il campione e gli elettrodi. Le prove sono state effettuate con rampe di temperatura da 30-40°C a 140°C alla velocità di 3°C/min. Sono state effettuate scansioni di frequenza 10^2 , 10^3 , 10^4 Hz, mantenendo la camera in un ambiente inerte con un flusso costante di 0.5 l/min di azoto.

Sono state ottenute le curve del fattore di perdita (Loss Factor) e della Permittività (Permittivity) in funzione della temperatura, alle diverse frequenze per il PC-ABS:

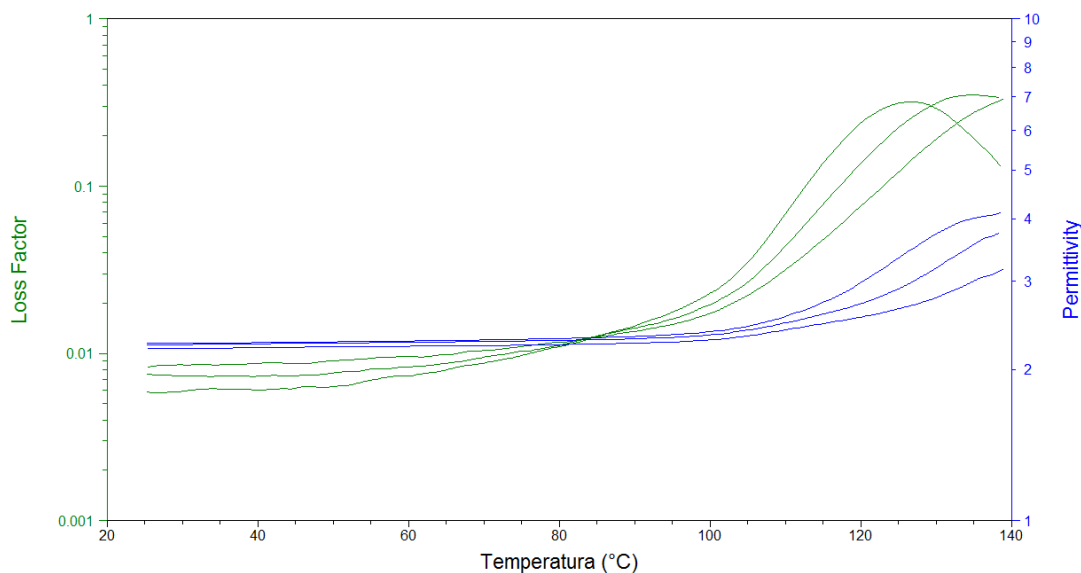


Figura 6.10 Loss factor e Permittività elettrica del PC-ABS in funzione della temperatura

Entrambe queste proprietà aumentano con l'incremento della temperatura, e al diminuire della frequenza. Ad alte frequenze i moti rotazionali delle molecole polari

non sono sufficientemente rapidi da raggiungere un equilibrio con il campo, quindi non si ha completa polarizzazione dipolare.

Ad alte frequenze, gli elettroni sono sufficientemente eccitati, che possono saltare da una particella all'altra, contribuendo alla conducibilità già presente a causa del piccolo gap tra particelle.

Esiste una frequenza critica, sopra la quale l'aumento della conducibilità con un ulteriore aumento della frequenza, è marginale [4].

Le curve successivamente riportate sono state ottenute ad una frequenza di 10000 Hz.

Analizzando i campioni ottenuti tramite estrusore a diverse percentuali di nanotubi, si nota un aumento del loss factor all'aumentare della percentuale della carica. Il loss factor (ϵ''), infatti, sopra la temperatura di transizione vetrosa, è proporzionale alla conducibilità ionica del materiale secondo la formula[43]:

$$\sigma = \epsilon'' \cdot 2\pi f \cdot \epsilon_0 \quad (6.1)$$

in cui f è la frequenza [Hz] ed ϵ_0 è la permittività assoluta del vuoto [8.85×10^{-12} F/m]. La conducibilità ionica segue i cambiamenti reologici che hanno luogo durante il processo dei polimeri termoplastici.

Come si vede dalla Figura 6.11, i campioni con loss factor maggiore sono quelli con una percentuale di nanotubi di 1%, 1.5%, 2%, valori che sono oltre la soglia di percolazione. Le curve inoltre sono molto ravvicinate, nonché sovrapposte, come simili sono i rispettivi valori di resistività elettrica di questi campioni.

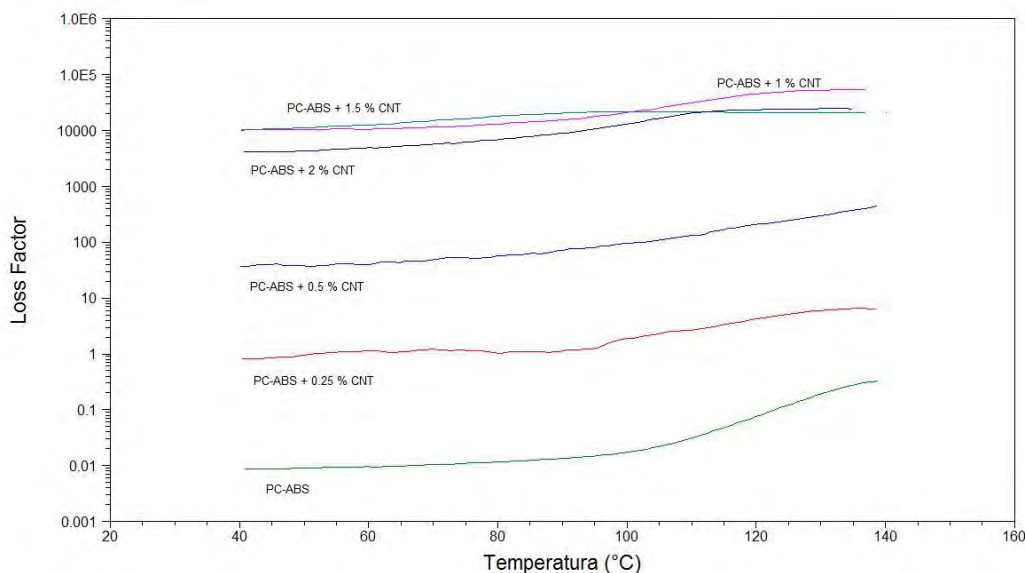


Figura 6.11 *Loss factor in funzione della temperatura del PC-ABS all'aumentare della percentuale in peso di nanotubi di carbonio*

Dalle curve è chiaramente visibile che con l'aumento della temperatura ϵ'' aumenta per tutti i compositi, anche se l'effetto risulta più debole con l'aumento della percentuale della carica. Con l'aumento della temperatura si osserva un graduale incremento delle proprietà dielettriche del materiale. Questo è dovuto soprattutto al fatto che sia la polarizzazione interfacciale, sia la conducibilità ionica subiscono un incremento all'innalzamento della temperatura, e questo porta ad un aumento del loss factor e della permittività elettrica. Inoltre viene incrementata la mobilità dei segmenti di catene polimeriche che influenza favorevolmente la formazione del network conduttivo e quindi delle proprietà dielettriche. Inoltre la differenza dell'espansione termica della matrice polimerica, che generalmente è maggiore, comparata con quella dell'additivo, influenza negativamente le proprietà dielettriche all'aumentare della temperatura. Quindi l'effetto complessivo è dato dalla somma del contributo positivo e negativo. Questo comportamento è osservato specialmente a basse percentuali di additivo, alle quali la matrice gioca un ruolo fondamentale, mentre ad alte percentuali di carica la temperatura ha un effetto minore [4].

Confrontando i campioni a diverse percentuali di nerofumo si nota anche in questo caso un aumento del loss factor progressivo con la percentuale di carica (Figura 6.12).

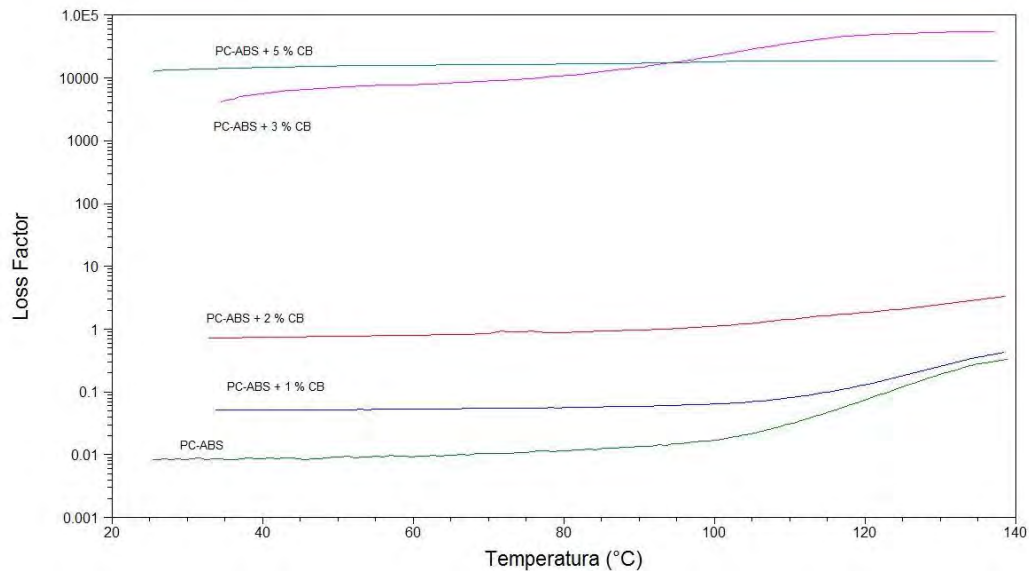


Figura 6.12 Loss factor in funzione della Temperatura del PC-ABS all'aumentare della percentuale in peso di nerofumo

Con l'aumento della percentuale della carica, il loss factor (ϵ'') aumenta a causa del contributo della polarizzazione interfacciale associata con la presenza delle particelle conduttive nella matrice isolante. Con l'aumento della quantità di additivo aumenta il contributo della conducibilità. Quindi l'aumento della polarizzazione interfacciale unita all'aumento della conducibilità ionica dovuta all'incremento della percentuale di additivo causa l'aumento del loss factor del composito [4].

Dalla Figura 6.13 si ha un confronto tra il loss factor dei nanocompositi con l'1% dei diversi additivi. Si vede chiaramente come a parità di percentuale di carica, per i campioni con i nanotubi si ottenga la conducibilità più elevata.

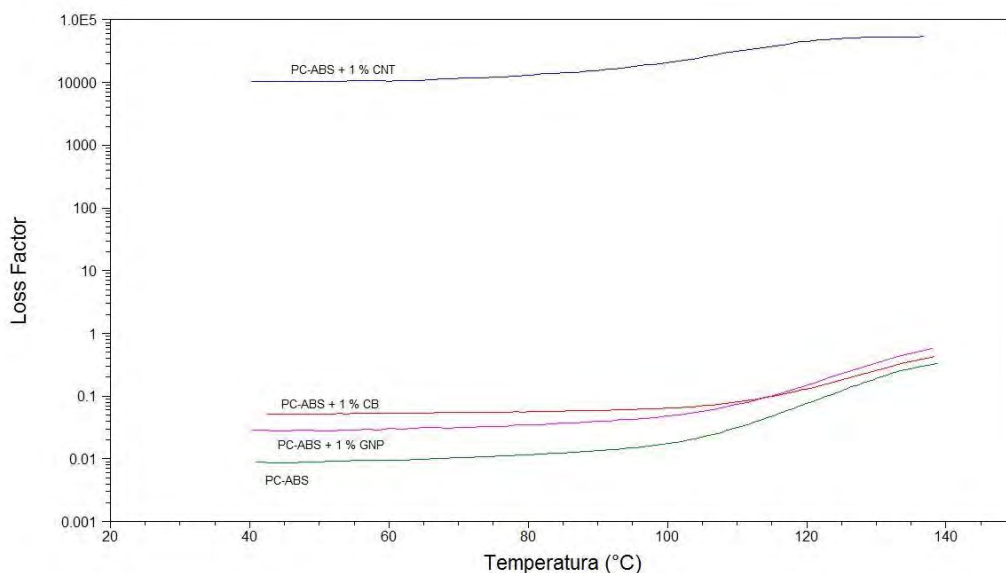


Figura 6.13 *Loss factor in funzione della Temperatura del PC-ABS con l'1% in peso dei tre additivi*

Analizzando i campioni ottenuti con il grafene tramite il metodo in solvente, per evaporazione, (Figura 6.14) si nota come il loss factor sia elevato per i campioni con la percentuale dell'1 e 3%, con i quali si ottiene percolazione elettrica. Il campione con lo 0.5% di carica presenta una curva dall'andamento anomalo; questo può essere dovuto alla disomogeneità del campione.

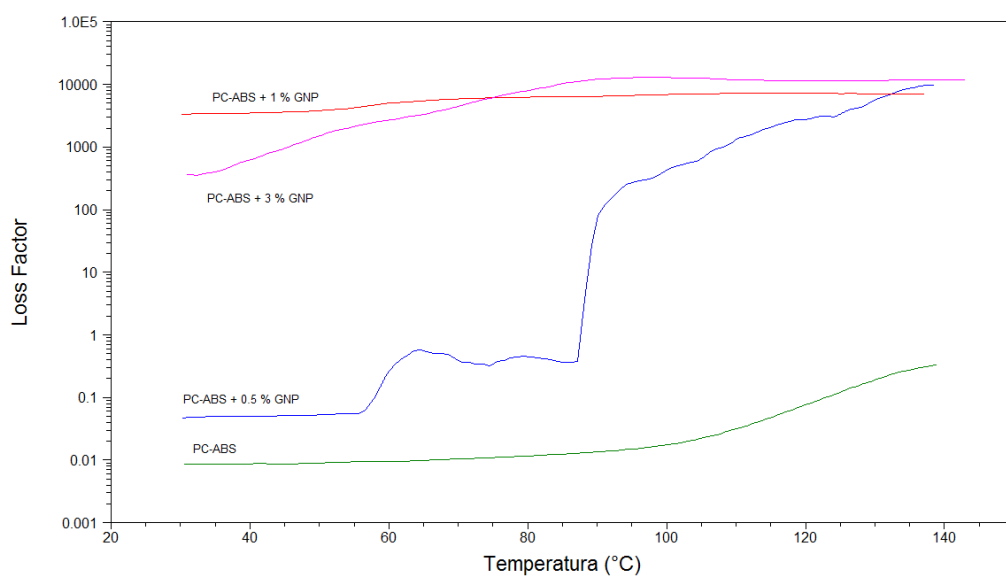


Figura 6.14 *Loss factor in funzione della temperatura del PC-ABS all'aumentare della percentuale in peso di grafene ottenuto in solvente per evaporazione*

6.2 Proprietà meccaniche

L'aumento delle proprietà meccaniche è correlato con il miglioramento della dispersione dei filler, con l'allineamento di questi con la matrice, e con una forte adesione interfacciale, elemento cruciale per la creazione di un rinforzo.

Le prove meccaniche sono state eseguite sui provini ottenuti per stampaggio a iniezione dei pellets ottenuti per estrusione, dopo averli condizionati per 24 ore a 23°C e 50% di umidità.

6.2.1 Prova a trazione

Sono state eseguite prove a trazione facendo riferimento alla norma UNI EN ISO 527 su provini di spessore 4 mm e larghezza del tratto utile 10 mm. La velocità di salita della traversa è fissata secondo norma a 1 mm/min per il calcolo del modulo elastico, e a 50 mm/min per il calcolo dei parametri a rottura.

Per quanto riguarda i provini in PC-ABS il modulo elastico a trazione misurato è di 1721 MPa. I provini con l'1 % di grafene hanno un modulo elastico (1772 MPa) comparabile con quello del PC-ABS; questo indica che il grafene non comporta alcun evidente miglioramento della proprietà.

Il modulo elastico nel piano, di un foglietto di grafene ideale, senza difetti, è approssimativamente di 1 TPa, e rappresenta uno dei materiali più resistenti mai misurati su scala micrometrica. Una volta dispersi nella matrice questi foglietti assumono una forma rugosa e ondulata che riduce il valore del modulo. Questi infatti, tendono ad aprirsi e distendersi piuttosto che allungarsi nella direzione di applicazione dello sforzo. Inoltre l'agglomerazione delle placchette di grafene o la loro incompleta esfoliazione riduce il valore del modulo a causa della diminuzione del rapporto di forma [44].

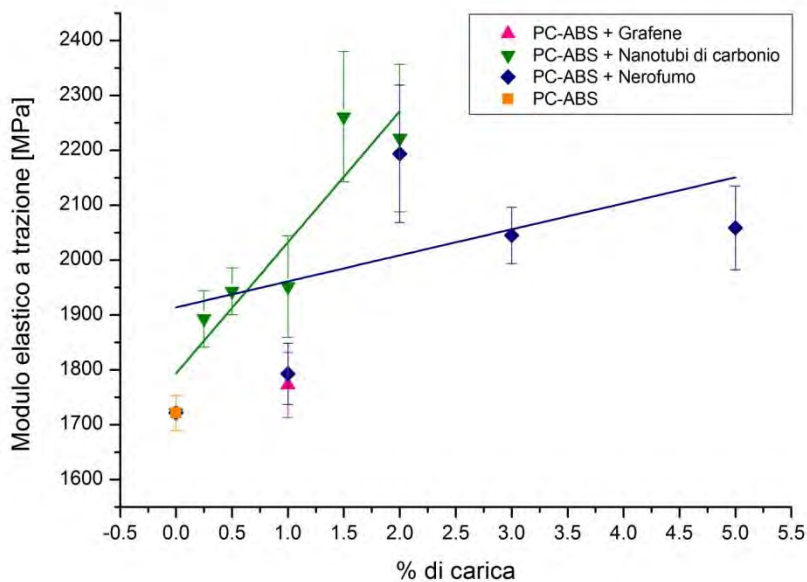


Figura 6.15 Modulo elastico a trazione dei nanocompositi ottenuti per estrusione

Per quanto riguarda i nanotubi di carbonio si ha un elevato aumento del modulo elastico in modo lineare con l'aumento della percentuale della carica.

Anche con il nerofumo si ha un evidente aumento del modulo elastico, è necessario però salire con la percentuale per raggiungere valori che si hanno con quantità di nanotubi molto minori, in quanto la dimensione di questo filler è micrometrica, a differenza delle dimensioni nanometriche dei nanotubi.

Nelle seguenti tabelle sono elencati i valori della sollecitazione massima che coincide con il carico di snervamento, e la deformazione corrispondente; si riportano inoltre i valori di deformazione a rottura ed allungamento massimo con la relativa deviazione standard.

Campione	Sollecitazione massima [MPa]	Dev st	Deformazione tot alla soll max [%]	Dev st
PC-ABS	43.48	0.45	6.89	0.12
PC-ABS + 1 % GNP	43.07	0.65	5.94	0.10
PC-ABS + 0.25 % CNT	45.55	0.14	6.52	0.11
PC-ABS + 0.5 % CNT	46.65	0.10	6.58	0.13
PC-ABS + 1 % CNT	46.90	0.16	6.88	0.01
PC-ABS + 1.5 % CNT	46.91	0.14	6.47	0.01
PC-ABS + 2 % CNT	47.58	0.19	6.25	0.09
PC-ABS + 1 % CB	46.38	0.11	6.47	0.00
PC-ABS + 2 % CB	46.10	0.17	6.41	0.01
PC-ABS + 3 % CB	46.88	0.22	6.40	0.25
PC-ABS + 5 % CB	46.79	0.77	6.06	0.10

Tabella 6.11 Sollecitazione massima e deformazione alla sollecitazione massima e relative deviazioni standard

Dalla tabella 6.11 si evince che non ci sono sostanziali cambiamenti in termini di carico di snervamento e di allungamento percentuale con i vari compositi.

Campione	Sollecitazione a rottura [MPa]	Dev. st	Deformazione tot alla rottura [%]	Dev. st
PC-ABS	35.35	0.44	29.16	6.92
PC-ABS + 1 % GNP	38.62	3.19	9.09	0.62
PC-ABS + 0.25 % CNT	36.48	0.88	12.86	1.56
PC-ABS + 0.5 % CNT	39.04	1.69	10.65	1.72
PC-ABS + 1 % CNT	39.42	2.04	14.01	3.04
PC-ABS + 1.5 % CNT	39.83	1.46	9.96	1.19
PC-ABS + 2 % CNT	39.44	1.47	11.38	3.54
PC-ABS + 1 % CB	37.53	0.38	15.72	2.02
PC-ABS + 2 % CB	36.86	0.29	14.71	2.31
PC-ABS + 3 % CB	38.28	0.55	17.29	4.33
PC-ABS + 5 % CB	41.34	1.87	8.87	1.13

Tabella 6.12 Sollecitazione a rottura e deformazione alla rottura e relative deviazioni standard

Nella tabella 6.12 si nota invece che vi è un leggero aumento del carico a rottura con gli additivi all'aumento della loro percentuale. Inoltre è evidente un calo dell'allungamento

a rottura per tutti i provini caricati. Il calo è particolarmente drastico nel caso dei provini con il grafene, il quale provoca il passaggio del comportamento del polimero da duttile a fragile.

6.2.2 Prova a flessione a tre punti

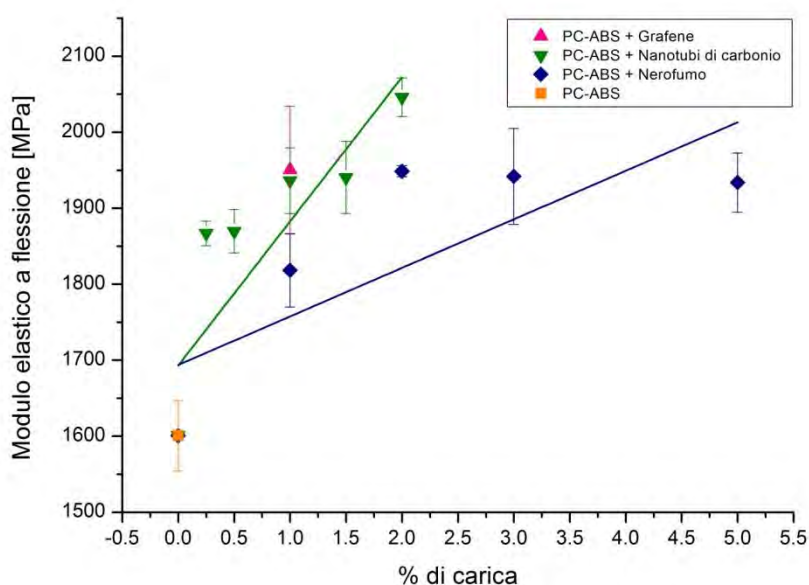


Figura 6.16 Modulo elastico a flessione dei compositi ottenuti per estrusione

Le prove a flessione a tre punti sono state condotte secondo la norma UNI EN ISO 178, con provini di spessore 3,20 mm e larghezza 11,70 mm, velocità di discesa della traversa di 1,28 mm/min, e distanza tra gli appoggi di 51,2 mm.

Dalla figura 6.16 si nota un aumento notevole del modulo elastico a flessione per tutti i nanocompositi. L'effetto di questo miglioramento è più evidente all'aumento della percentuale di additivo. Confrontando le tre cariche alla stessa percentuale, 1%, si rileva un miglioramento maggiore nel caso del grafene. Questo può essere dovuto alla conformazione propria delle placchette di grafene che sopportano meglio questo tipo di sollecitazione.

6.2.3 Prova di resistenza all'urto Izod con intaglio

Le prove ad impatto Izod sono state eseguite secondo la norma UNI EN ISO 180 su provini con sezione di partenza di $4 \times 10 \pm 0.2$ mm. L'intaglio è di tipo A e la larghezza residua è di 8 ± 0.2 mm; la mazza utilizzata è di 2 J.

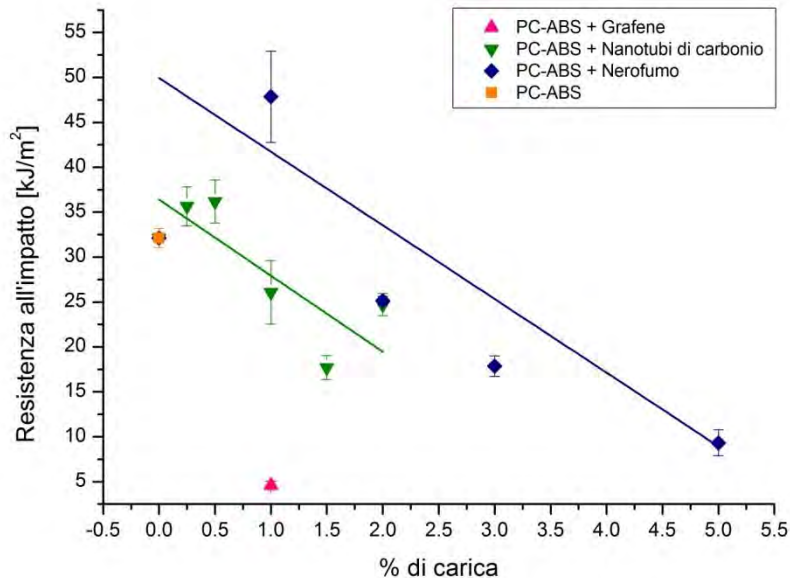


Figura 6.17 Resistenza all'impatto dei nanocompositi ottenuti per estrusione

Analizzando i risultati, appare evidente l'effetto infragilente del grafene, già notato dalla riduzione dell'allungamento a rottura. I provini con il grafene si sono rotti tutti al primo impatto.

Per quanto riguarda le altre cariche, l'effetto è quello di aumentare la resistenza all'impatto rispetto al PC-ABS, per basse percentuali, effetto che diminuisce fino a peggiorare la resistenza all'aumentare della percentuale.

In particolare, si nota che la diminuzione della resistenza all'impatto rispetto al PC-ABS, con i nanotubi e il nerofumo avviene ad una percentuale corrispondente a quella a cui si ha la percolazione elettrica. Questa infatti causa un sostanziale cambiamento nel comportamento del materiale, dovuto alla formazione del reticolo tridimensionale. Il peggioramento della resistenza ad impatto con l'aumento della percentuale, è inoltre dovuto all'aumento della densità del network formato dalle particelle che può portare ad

un'intensificazione degli sforzi dovuta all'impedimento che i nanotubi provocano sulle deformazioni del materiale. L'intensificazione degli sforzi in corrispondenza di agglomerati di nanotubi è dovuto ad un accoppiamento inefficace con la matrice, che porta alla riduzione del comportamento duttile del polimero base. Come osservato anche in altri compositi con i nanotubi dispersi nel PP [45].

6.2.4 Analisi dinamico meccaniche

Le analisi dinamico-meccaniche sono state condotte in modalità “single cantilever”, che equivale ad una prova a flessione con appoggio semplice, alla frequenza di 1 Hz, con rampe di temperatura da -120°C a 180°C alla velocità di $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Di seguito sono riportati gli andamenti del loss modulus, storage modulus e $\tan \delta$ relative ai nanocompositi ottenuti mediante stampaggio a iniezione.

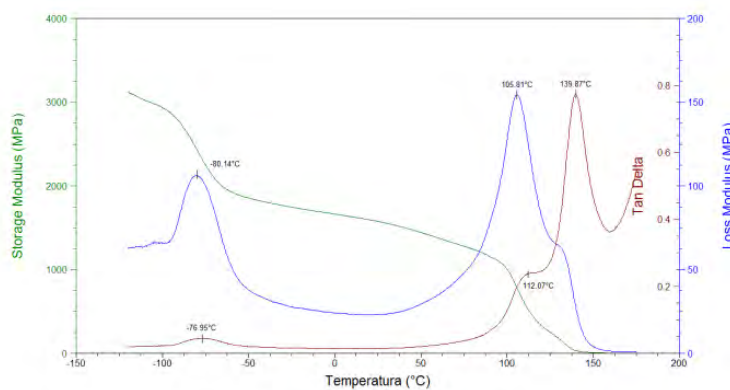


Figura 6.18 *Analisi DMA del PC-ABS*

Si notano le temperature di transizione in corrispondenza dei picchi della funzione $\tan \delta$: $T_{gPB} \cong -76^{\circ}\text{C}$, $T_{gSAN} \cong 112^{\circ}\text{C}$, $T_{gPC} \cong 139^{\circ}\text{C}$.

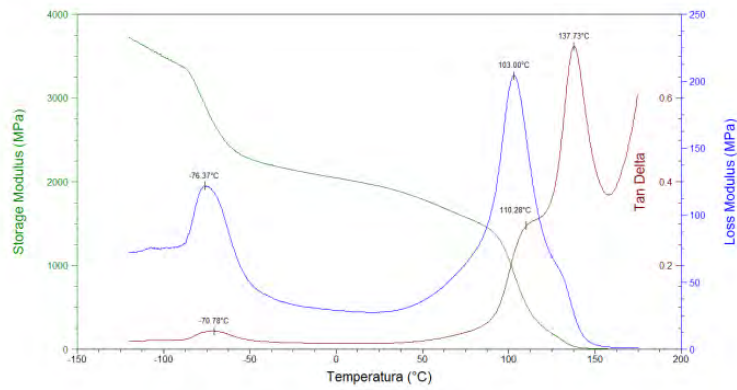


Figura 6.19 Analisi DMA del PC-ABS + 1 % Grafene

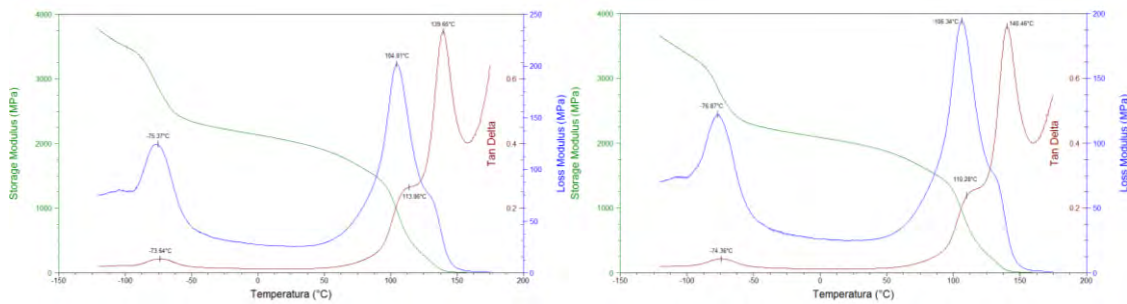


Figura 6.20 Analisi DMA del PC-ABS + 0.25 % (sinistra) e 0.5 % (destra) Nanotubi di carbonio

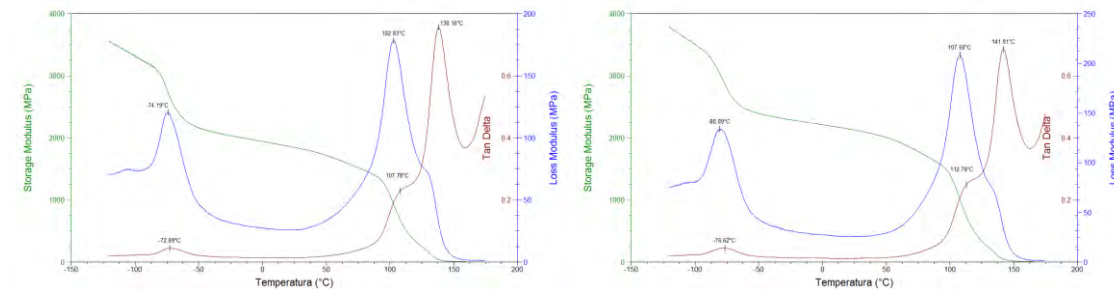


Figura 6.21 Analisi DMA del PC-ABS + 1 % (sinistra) e 1.5 % (destra) Nanotubi di carbonio

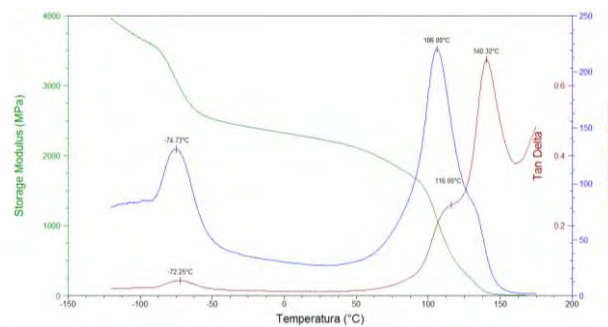


Figura 6.22 Analisi DMA del PC-ABS + 2 % Nanotubi di carbonio

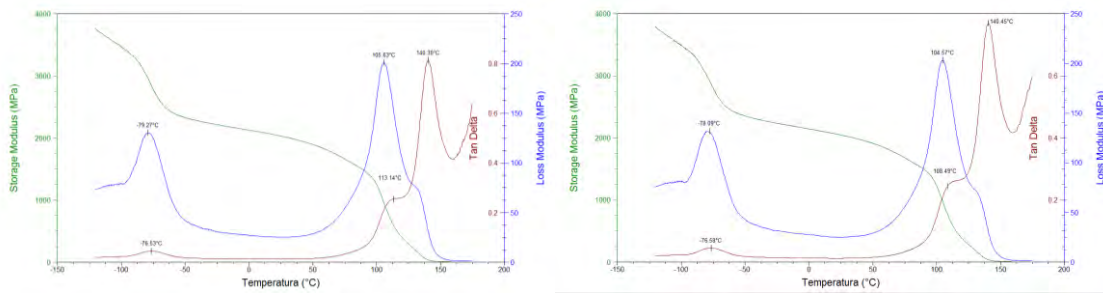


Figura 6.23 Analisi DMA del PC-ABS + 1 % (sinistra) e 2 % (destra) Nerofumo

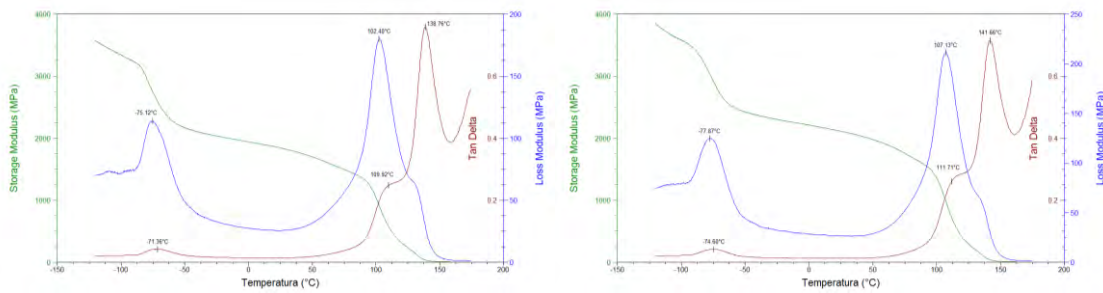


Figura 6.24 Analisi DMA del PC-ABS + 3 % (sinistra) e 5 % (destra) Nerofumo

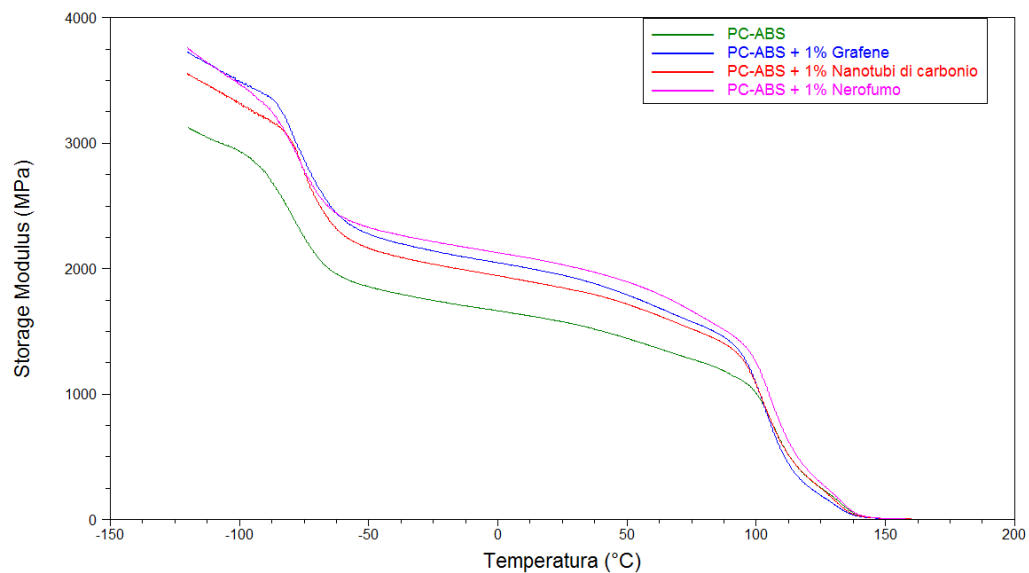


Figura 6.25 Analisi DMA: sovrapposizione degli Storage Modulus del PC-ABS e dei nanocompositi ottenuti con l'1% dei tre additivi in estrusore

Con gli additivi si ha aumento dello storage modulus (Figura 6.25) quindi aumento della rigidità, che però termina in corrispondenza della Tg del SAN.

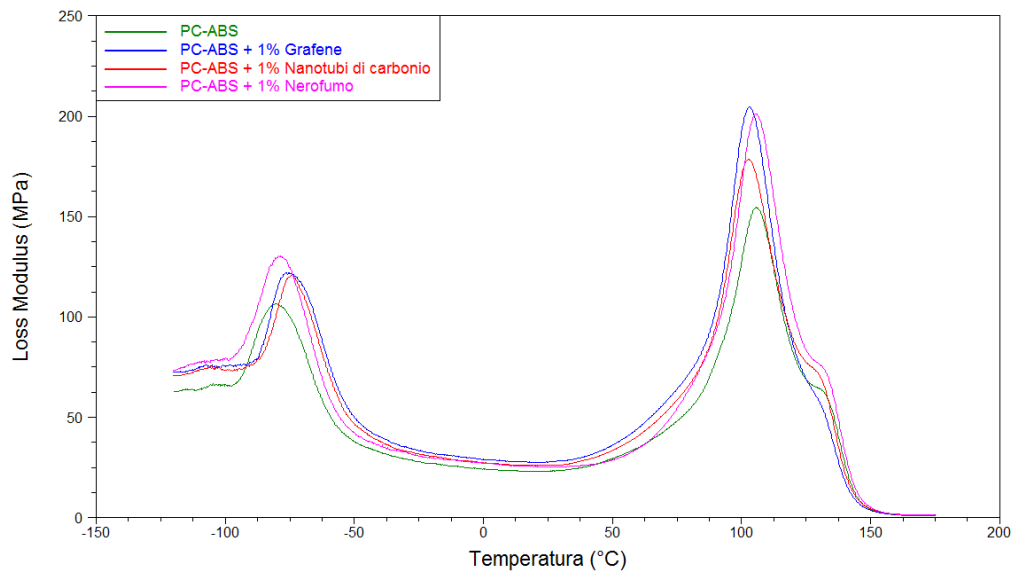


Figura 6.26 Analisi DMA: sovrapposizione dei Loss Modulus del PC-ABS e dei nanocompositi ottenuti con l'1% dei tre additivi in estrusore

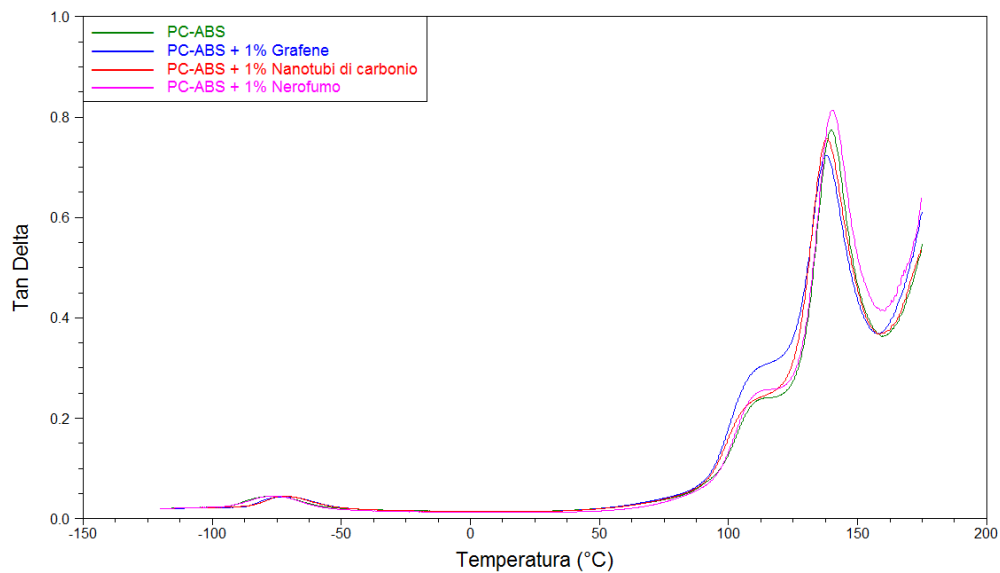


Figura 6.27 Analisi DMA: sovrapposizione dei Tan δ del PC-ABS e dei nanocompositi ottenuti con l'1% dei tre additivi in estrusore

Dalla sovrapposizione delle curve all'1% dei diversi additivi, non si notano sostanziali spostamenti dei picchi della funzione $\tan \delta$. Le cariche non variano le Tg delle diverse fasi, quindi non sembrano influenzare particolarmente la libertà rotazionale delle catene polimeriche.

6.3 Proprietà termiche

L'analisi termica è utile per misurare la stabilità dei polimeri, e la temperatura di decomposizione termica e termo-ossidativa. E' possibile inoltre misurare il residuo dal quale si può risalire alla percentuale di additivo presente prima dell'analisi.

Le analisi TGA sono state condotte in aria con una rampa di temperatura di 15°C/min fino a 900°C con flusso di 100 ml/min, utilizzando porta campioni di allumina.

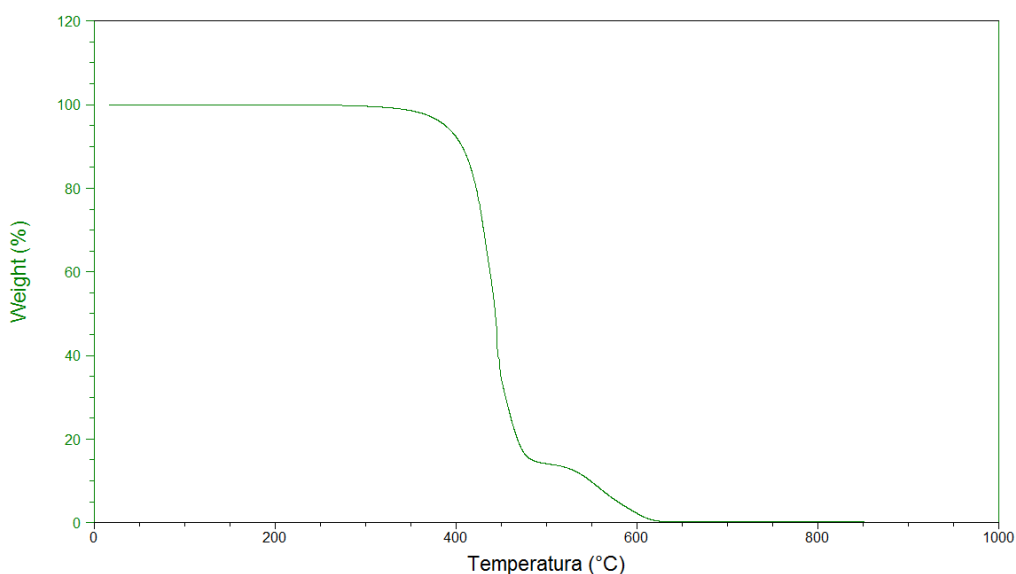


Figura 6.28 Curva TGA del PC-ABS

Dalla figura si vede che il PC-ABS degrada ad una temperatura compresa tra 400 e 450°C. Si distinguono due stadi di degradazione: prima degrada il polibutadiene, poi i gruppi stirenici e l'acrilonitrile. Questi formano un char superficiale che protegge il materiale sottostante. Tra 550 e 600°C degradano anche questi residui più stabili.

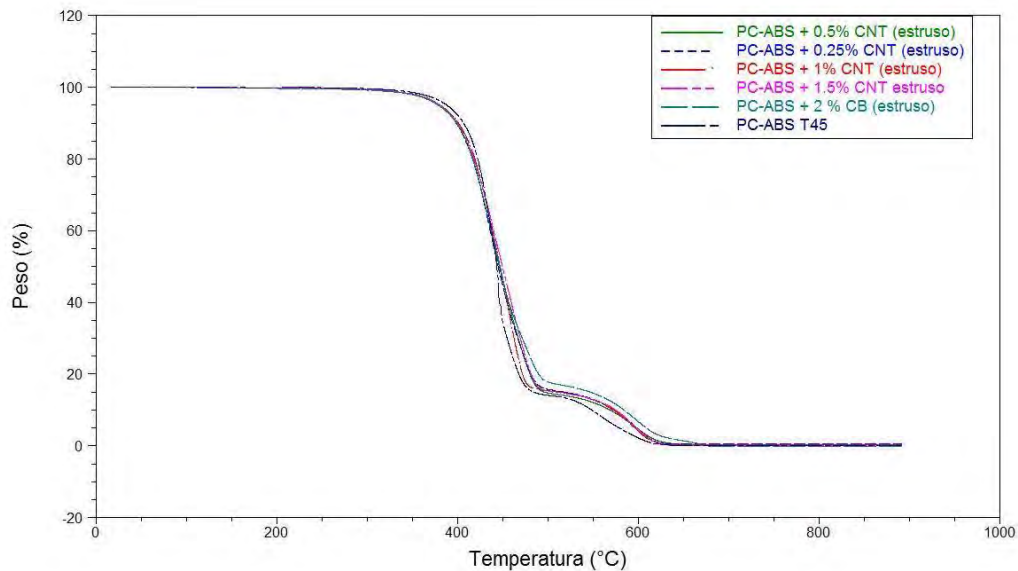


Figura 6.29 Curva TGA del PC-ABS e dei nanocompositi ottenuti aumentando la percentuale di Nanotubi di carbonio

Dall'analisi TGA in Figura 6.29, si nota che l'andamento delle curve dei compositi contenenti nanotubi di carbonio sono simili a quella del polimero vergine. Questo indica che la stabilità rimane pressoché invariata, o meglio cala leggermente in presenza di questo additivo. Le parti finali delle curve differiscono solamente nel residuo in peso a causa della diversa percentuale di nanotubi.

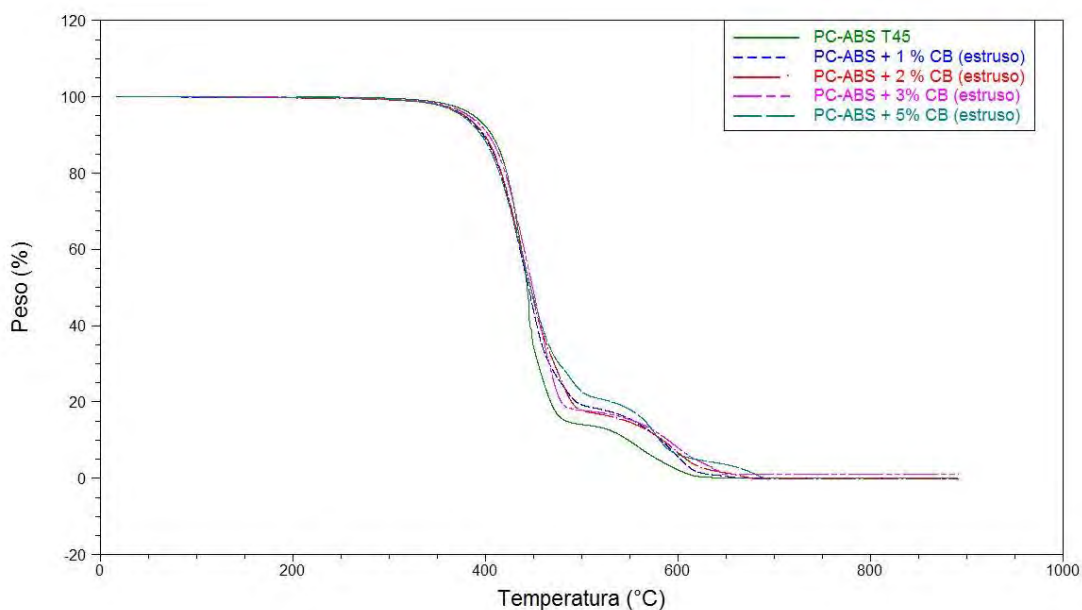


Figura 6.30 Curva TGA del PC-ABS e dei nanocompositi ottenuti aumentando la percentuale di Nerofumo

Anche nel caso del nerofumo si ha un andamento analogo a quello dei compositi con i nanotubi di carbonio.

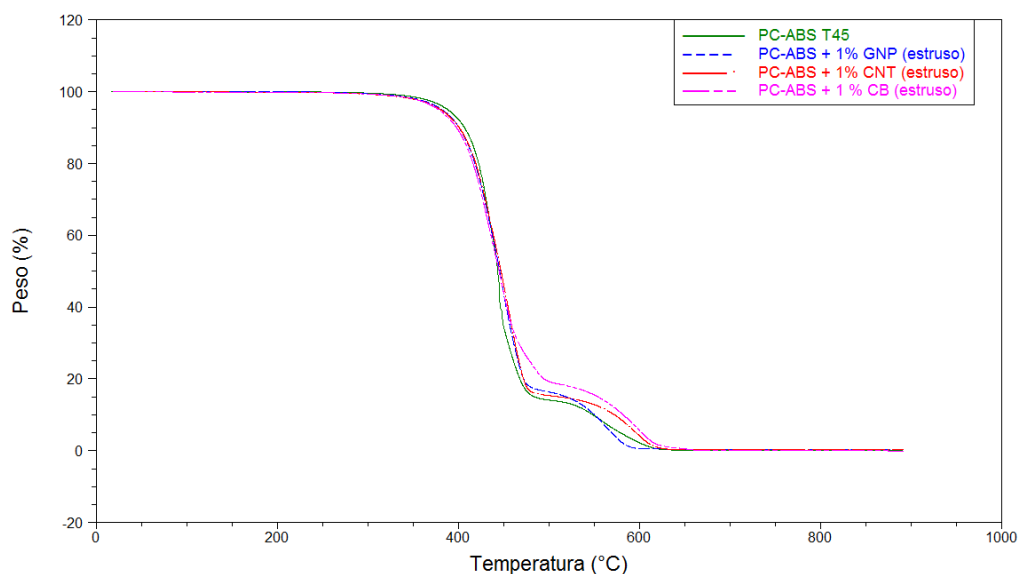


Figura 6.31 Curva TGA del PC-ABS e dei nanocompositi ottenuti con l'1% dei tre additivi

In Figura 6.31, si ha un andamento simile per i nanocompositi ottenuti con i tre additivi; non c'è un cambiamento nella stabilità termica. Il residuo dopo la prima fase di degradazione è maggiore per il nerofumo, ma anche in questi compositi si arriva a degradazione totale sopra i 600°C.

6.4 Spettroscopia Raman

La tecnica della spettroscopia Raman è immediata e non invasiva e viene largamente impiegata per affiancare altre analisi nell'individuazione del grafene.

Il riconoscimento del monostato di grafene e la determinazione del numero di strati avviene attraverso la combinazione di una serie di proprietà dello spettro Raman riguardanti principalmente il picco 2D che rappresenta la caratteristica principale del grafene. Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando un laser di lunghezza d'onda pari a

532 nm, impiegando una potenza di 0.5 mW, esponendo il campione due volte per 30 secondi, impiegando un'apertura pinhole di 25 micron e obiettivo 100x.

I campioni di cui è stata svolta la caratterizzazione sono stati preparati tramite dispersione in dimetilformammide con concentrazioni di 1mg/mL dopo sonicazione ed essiccazione fino a completa evaporazione del solvente

In Figura 6.32 è mostrato uno spettro Raman del grafene:

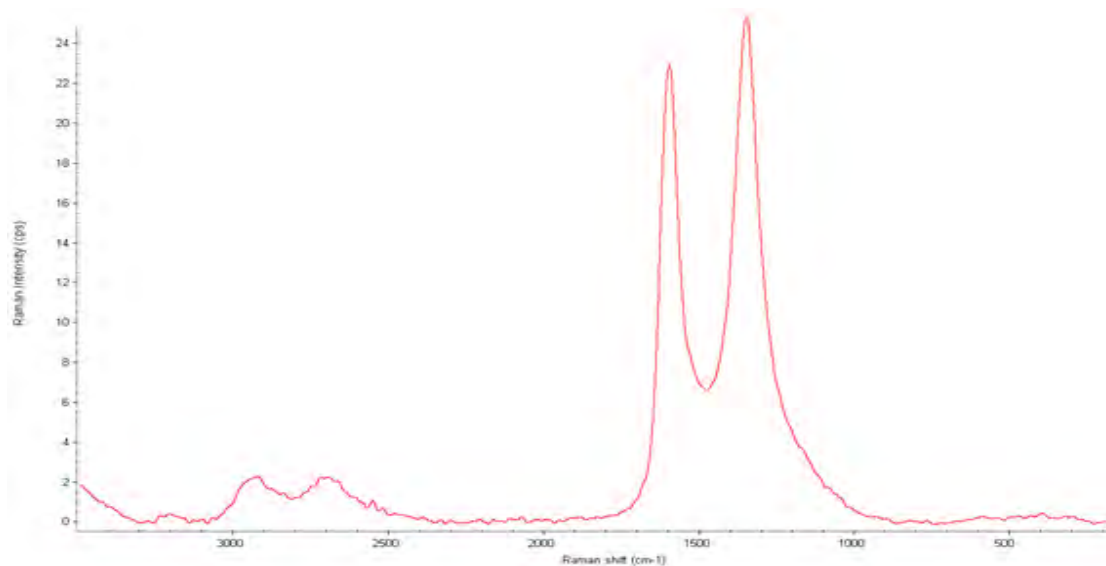


Figura 6.32 *Spettro Raman del Grafene*

Le tre bande principali dello spettro sono [46-49]:

- banda G: $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$, rappresenta la configurazione planare sp^2 dei legami carbonio-carbonio che costituiscono il grafene. La posizione della banda è piuttosto indipendente rispetto alla frequenza del laser incidente, mentre varia in funzione dell'altezza del grafene analizzato: più sono gli strati, più il picco si sposta a livelli più bassi di energia
- banda D: $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, rappresenta la vibrazione modale degli anelli aromatici sp^2 di carbonio, seppure gli anelli debbano essere adiacenti ai bordi o ai difetti per essere attivi. La banda è tipicamente poco accentuata per il grafene di alta qualità. Quando è pronunciata significa che il materiale contiene un grande

numero di difetti sia di tipo chimico (presenza di gruppi funzionali estranei alla struttura grafitea) sia di tipo fisico (ad esempio i bordi accartocciati).

- Banda 2D: $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, chiamata anche G', è dovuta al processo vibrazionale e alla conseguente emissione di due fononi del reticolo, ma a differenza della banda D è attiva non solo in prossimità dei difetti. La forma e la posizione di questo picco sono gli aspetti maggiormente studiati per l'individuazione dell'altezza del grafene. È stato dimostrato che più aumentano gli strati del materiale, maggiore è il numero d'onda caratteristico mentre la forma del picco assume una forma a spalla, tipica della grafite, poiché la banda non è più costituita da un unico componente come nel caso ideale di un monolayer.

Le caratteristiche dello spettro Raman del grafene rappresentato in Figura 6.32, sono:

- banda 2D poco pronunciata (rispetto alla G) con picco intorno ai 2690 cm^{-1} ;
- banda D molto pronunciata;
- presenza della banda D+G attorno ai 2900 cm^{-1} .

Queste caratteristiche mostrano che il grafene utilizzato è costituito principalmente da uno o due strati, la cui struttura, però, è ricca di difetti strutturali [49-50], che possono essere di tipo fisico e/o chimico.

Sono stati acquisiti gli spettri Raman del grafene in DMF, e dei compositi ottenuti con il metodo solution blending per evaporazione, a diverse percentuali di grafene. Gli spettri ottenuti non presentano sostanziali differenze tra loro, si riporta quindi a titolo di esempio, lo spettro ottenuto con il 3% di grafene:

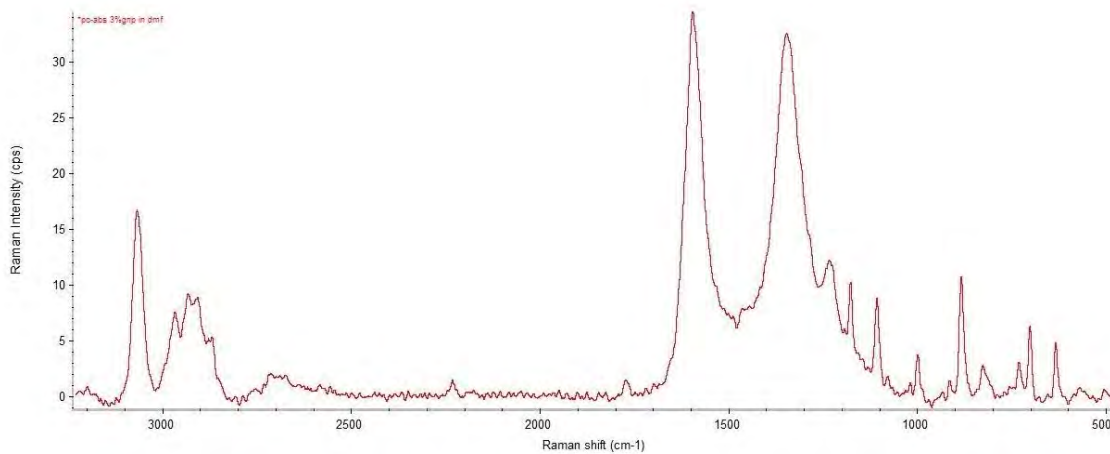


Figura 6.33 Spettro Raman del PC-ABS + 3% grafene ottenuto in solvente per evaporazione. Si può notare un ulteriore abbassamento della banda 2D attorno ai 2700 cm^{-1} , rispetto a quella del grafene tal quale; questo può essere dovuto ad un deterioramento della struttura del grafene a causa dei processi di produzione dei nanocompositi. Nello specifico, la fase di sonicazione, può aver danneggiato la struttura cristallina del grafene.

I picchi presenti nelle regioni corrispondenti alle lunghezze d'onda di $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ e $1200\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, sono da ricondurre alla presenza del polimero.

6.6 Proprietà reologiche

6.6.1 MFI – Melt Flow Index

Secondo la norma ASTM D1238, il Melt Flow Index rappresenta la massa in grammi di materiale che esce dal capillare in 10 minuti, in condizioni specifiche di temperatura e di peso a cui sottoporre il fuso. Nel nostro caso si è preriscaldato il materiale per 5 minuti a 260°C , applicando un peso da 5000 g. Il materiale è stato preventivamente essiccato a 100°C per circa 6 ore.

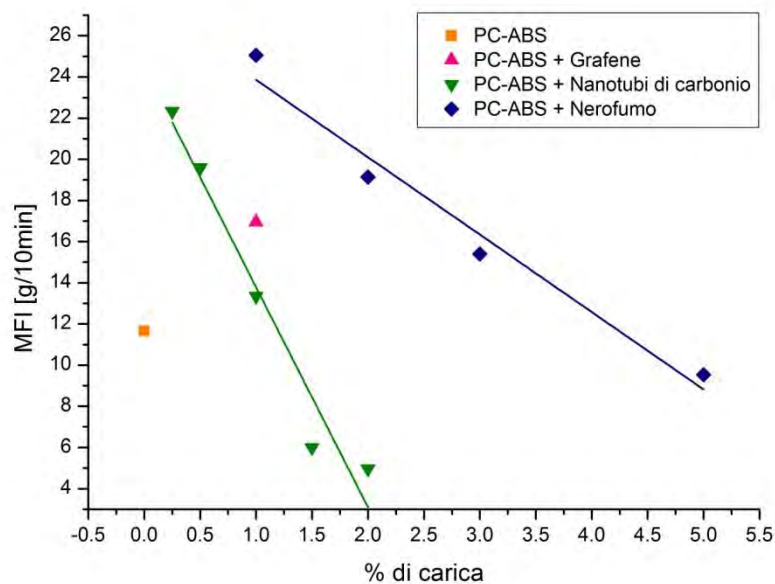


Figura 6.34 MFI – Melt Flow Index dei nanocompositi ottenuti in estrusore

Dalla figura 6.34 si nota un aumento del melt index con l'introduzione delle nanocariche. Questo indica che le condizioni spinte del processo hanno degradato la struttura del polimero abbassandone la viscosità

All'aumentare della percentuale di additivo, però, si ha una diminuzione del MFI, a causa delle interconnessioni che si instaurano con la matrice, e che provocano una riduzione di mobilità delle catene polimeriche.

Il composito con l'1% di grafene ha un MFI maggiore, e quindi una viscosità minore, rispetto al composito con l'1% di nanotubi. Mentre oltre una certa percentuale i nanotubi iniziano a creare connessioni con la matrice che risultano in un aumento della viscosità, le placchette di grafene riescono più facilmente a scorrere le une sulle altre, e questo previene l'aumento della viscosità [51].

6.7 Proprietà morfologiche

6.7.1 Microscopia TEM

Le analisi sulla morfologia dei campioni sono molto importanti per verificare e confermare le ipotesi fatte considerando le altre proprietà. La dispersione degli additivi all'interno della matrice infatti, è la caratteristica principale che influenza tutte le altre proprietà. Si vuole verificare se ci sia qualche preferenzialità nella distribuzione delle nanoparticelle nelle diverse fasi polimeriche che costituiscono la matrice.

Matrice di PC-ABS

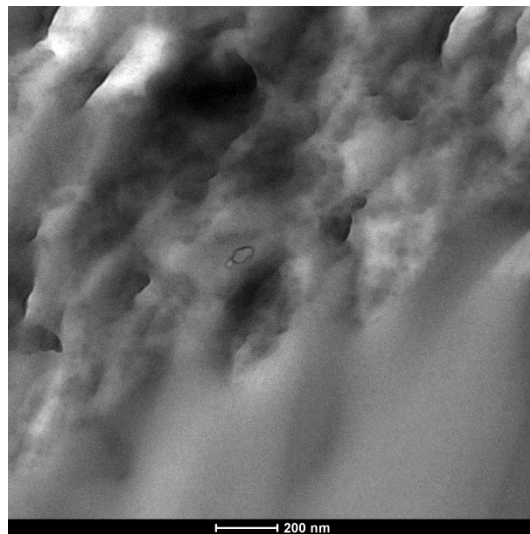


Figura 6.35 Immagini TEM del PC-ABS, tre fasi

Nell'immagine 6.35 si vedono chiaramente le tre fasi di cui è composto il PC-ABS. La parte liscia è costituita dal Policarbonato, mentre quella ruvida rappresenta l'ABS. All'interno dell'ABS ci sono domini isolati della fase gommosa di Butadiene.

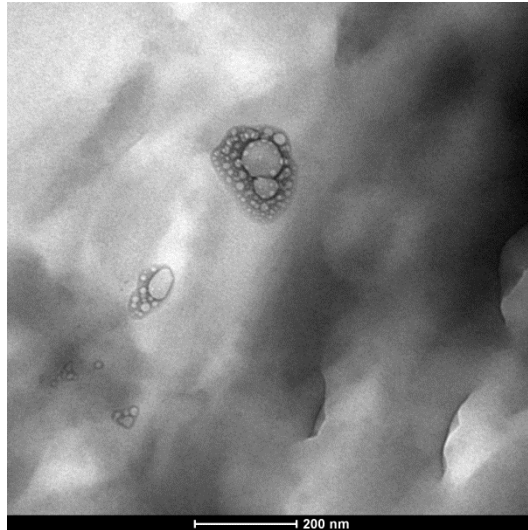


Figura 6.36 Immagini TEM del PC-ABS, domini di Butadiene

Le regioni chiare all'interno delle particelle di PB sono delle inclusioni che costituiscono degli innesti di SAN. Questi aumentano la frazione volumetrica della fase gommosa [52].

Grafene

Composito con l'1% di grafene ottenuto per estrusione

Dalla figura 6.37 si vedono i foglietti di grafene ai bordi delle due fasi PC e ABS.

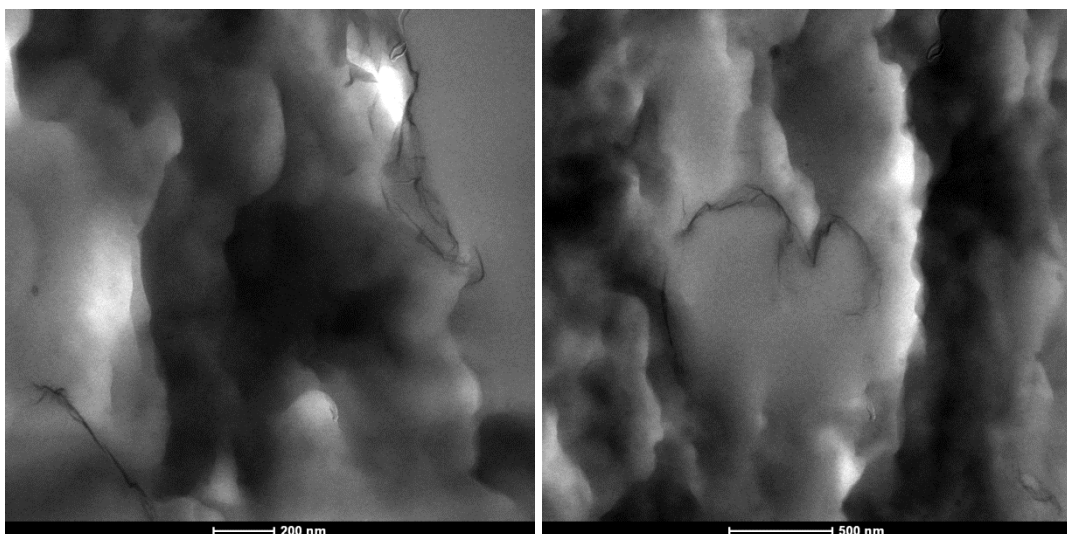


Figura 6.37 Immagini TEM del PC-ABS + 1% Grafene – estruso
foglietti di grafene tra le due fasi PC e ABS

Dalla figura 6.38 invece si notano foglietti di grafene all'interno di entrambe le fasi. Sembra quindi che non ci sia una preferenzialità nelle zone di dispersione. Non si osserva però un reticolo continuo, i foglietti sono infatti distribuiti in modo discontinuo e in gruppi separati tra loro. Questo spiega la bassa conducibilità di questo campione.

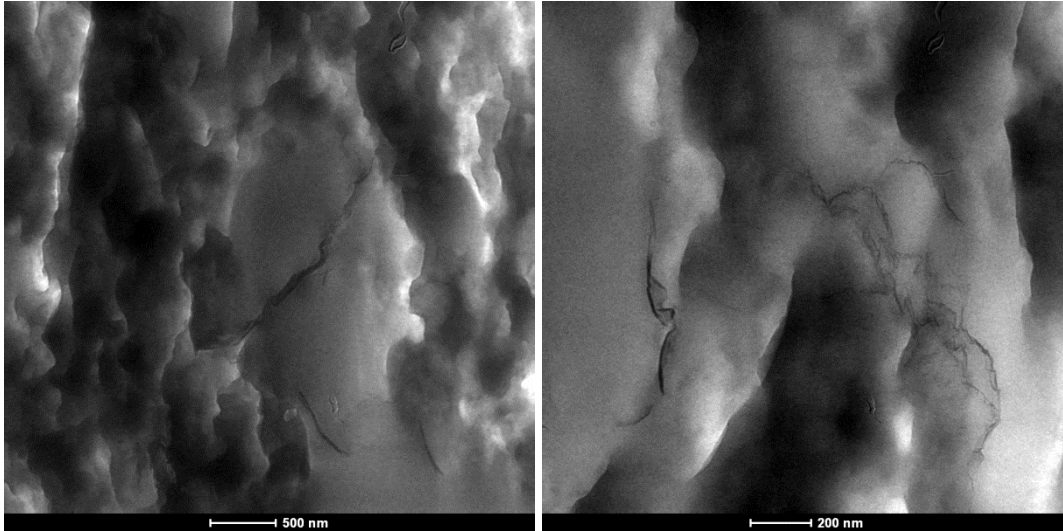


Figura 6.38 Immagini TEM del PC-ABS + 1% Grafene – estruso
foglietti di grafene nel PC (sinistra) e nell'ABS (destra)
Compositi con grafene ottenuti con il metodo solution blending - evaporazione

Campione contenente l'1% di grafene:

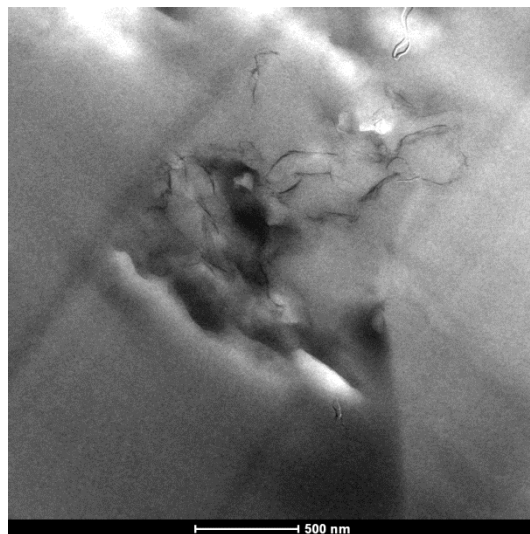


Figura 6.39 Immagini TEM del PC-ABS + 1% Grafene – evaporato
foglietti di grafene intorno ad un dominio di ABS all'interno della fase PC



Figura 6.40 Immagini TEM del PC-ABS + 1% Grafene – evaporato
foglietti di grafene

Dall'immagine 6.40 si vedono bene i foglietti di grafene dalla conformazione non piatta, ma ripiegata e dai bordi frastagliati. Questa difettosità compromette una buona dispersione e non sfrutta appieno il vantaggioso rapporto di forma.

Campione contenente il 6% di grafene:

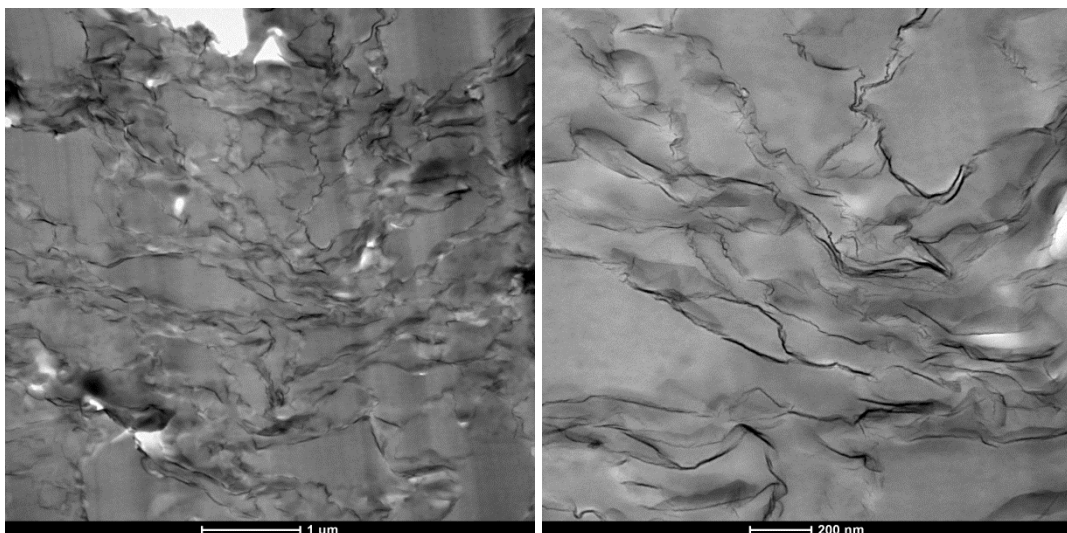


Figura 6.41 Immagini TEM del PC-ABS + 6% Grafene – evaporato
reticolo di foglietti di grafene (sinistra) e ingrandimento (destra)

In questo campione si osserva immediatamente come l'aumento ad un valore abbastanza elevato della percentuale di grafene, porti all'ottenimento di un reticolo continuo. Si nota anche che i foglietti di grafene seguono le zone ruvide di ABS, lasciando libere le zone lisce del PC. Questo è confermato dalla successiva immagine 6.42, nella quale si individuano quattro linee di grafene che segue l'ABS sottostante.

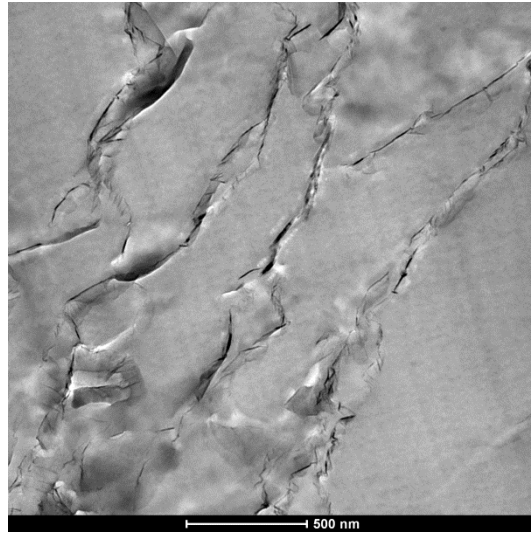


Figura 6.42 Immagini TEM del PC-ABS + 6% Grafene – evaporato
foglietti di grafene

Compositi con grafene ottenuti con il metodo solution blending - precipitazione

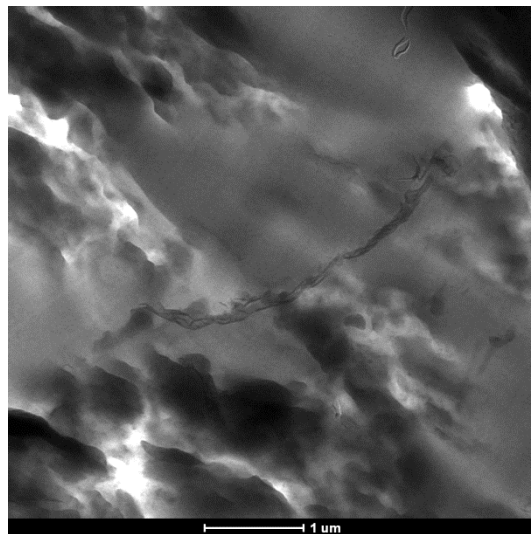


Figura 6.43 Immagini TEM del PC-ABS + 1% Grafene – precipitato
foglietti di grafene nella fase PC

Nell'immagine 6.43 a bassi ingrandimenti, si vede nella parte centrale una linea costituita da foglietti di grafene che attraversano la fase di policarbonato.

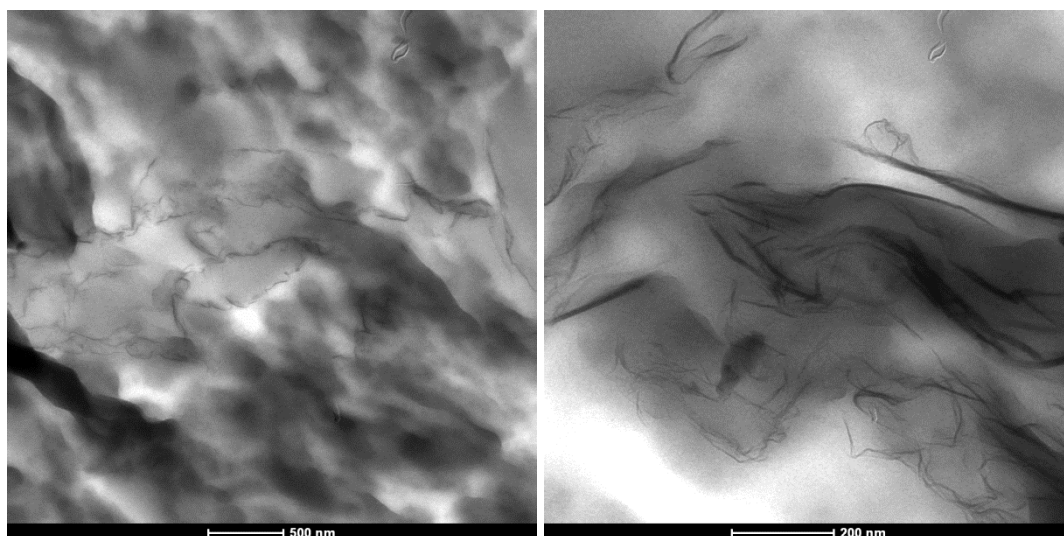


Figura 6.44 Immagini TEM del PC-ABS + 1% Grafene – precipitato foglietti di grafene nella fase ABS (sinistra) e ingrandimento (destra)

Nell'immagine 6.44 i foglietti di grafene sono dispersi nella fase ABS. Pur essendo agglomerati tra loro come si vede nell'immagine di destra, essi costituiscono una sorta di percorso che si estende lungo una zona più ampia rispetto a quanto accade per il campione ottenuto tramite estrusione (Figura 6.38, sinistra). Questo potrebbe giustificare il calo della resistività elettrica del campione ottenuto in solvente per precipitazione.

Non sembra esserci neanche in questo caso una preferenzialità delle zone di dispersione.

Dall'immagine 6.45 si vedono più foglietti di grafene sovrapposti e non correttamente dispersi. Nonostante il metodo conduca ad un calo della resistività rispetto al melt blending, si ha ancora molto margine di miglioramento per quanto riguarda la dispersione degli agglomerati di grafene.

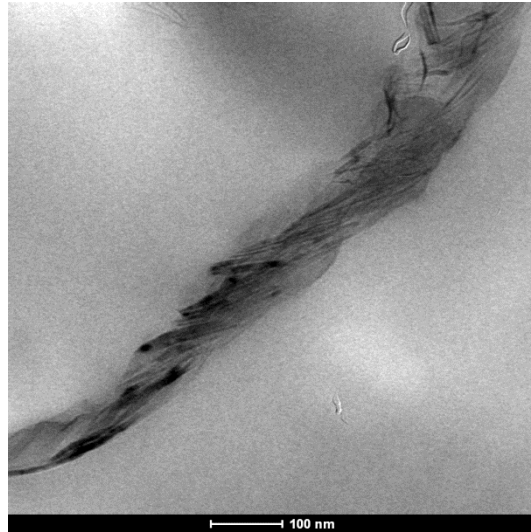


Figura 6.45 Immagini TEM del PC-ABS + 1% Grafene – precipitato
foglietti di grafene

Nanotubi di carbonio

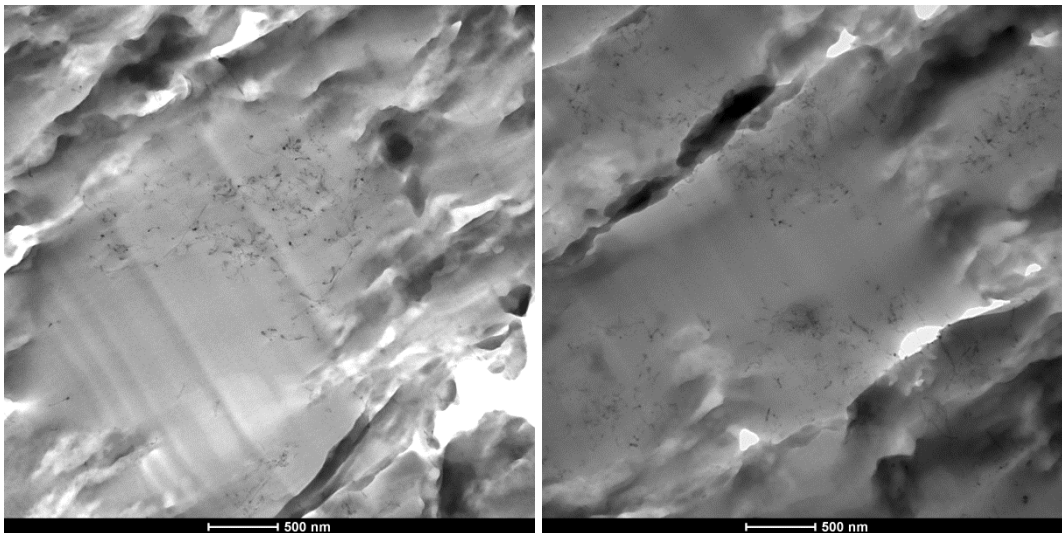


Figura 6.46 Immagini TEM del composito PC-ABS + 1 % Nanotubi di carbonio prodotto per estrusione
Nanotubi di carbonio all'interfaccia tra zone di PC e ABS

Dalla figura 6.46 si nota una localizzazione preferenziale nelle zone lisce corrispondenti al policarbonato. In particolare ci sono degli agglomerati in corrispondenza dell'interfaccia con le aree ruvide dell'ABS.

Aumentando l'ingrandimento si vede che all'interno del policarbonato i nanotubi sono ben dispersi e formano un reticolo continuo (Figura 6.47).

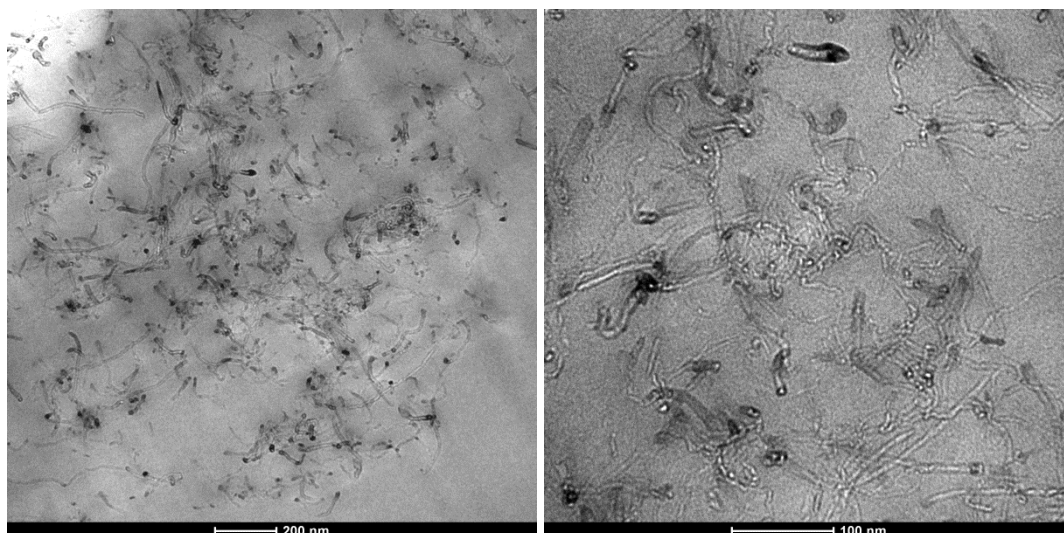


Figura 6.47 Immagini TEM del composito PC-ABS + 1 % Nanotubi di carbonio prodotto per estrusione
Reticolo di nanotubi di carbonio nella zona del PC (sinistra) e ingrandimento (destra)
 Le aree di ABS sembrano prive di additivo e ciò rappresenta un limite nella formazione del reticolo continuo necessario ad ottenere un'ottima conduzione elettrica (Figura6.48).

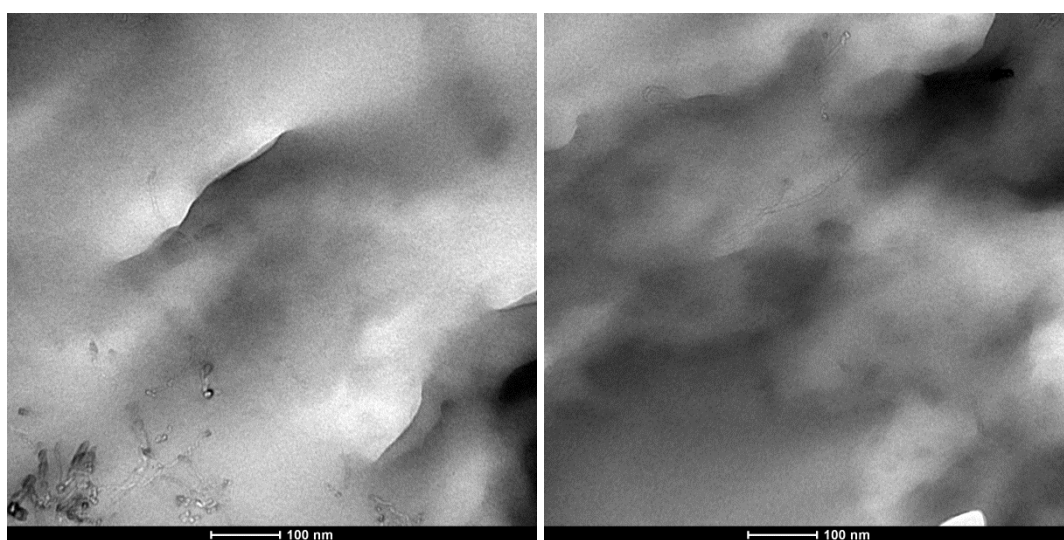


Figura 6.48 Immagini TEM del composito PC-ABS + 1 % Nanotubi di carbonio prodotto per estrusione
Nanotubi di carbonio nella parte liscia del PC in basso e mancanza nella zona di ABS in alto (sinistra), zona di ABS priva di nanotubi (destra)

In letteratura sono riportati esempi in cui la dispersione dei nanotubi di carbonio sia migliore all'interno delle zone di PC rispetto a quelle di ABS [53]. In quest'ultime si è osservato un arricchimento di nanotubi in alcuni punti dovuto probabilmente all'attrazione dei nanotubi verso le frazioni di Polibutadiene [54].

Nerofumo

Anche nel composito contenente le particelle di nerofumo, pare che ci sia una dispersione uniforme nelle zone del policarbonato (Figura 6.49), e all'interfaccia con l'ABS (Figura 6.50).

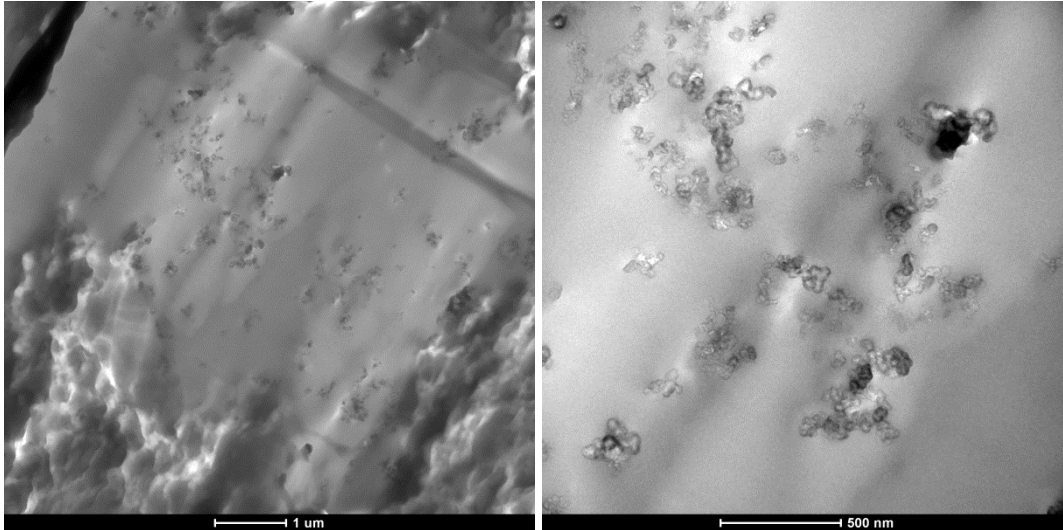


Figura 6.49 Immagini TEM del composito PC-ABS + 1 % Nerofumo prodotto per estrusione
Particelle di nerofumo disperse nella fase PC (sinistra) e ingrandimento (destra)



Figura 6.50 Immagini TEM del composito PC-ABS + 1 % Nerofumo prodotto per estrusione
Particelle di nerofumo in corrispondenza dell'interfaccia tra PC e ABS

6.7.2 Microscopia SEM

Sono state eseguite delle analisi tramite micrografia a scansione elettronica di alcuni dei campioni più significativi. Sono state osservate le superfici di frattura criogenica ottenuta mediante preventiva immersione dei provini in azoto liquido. Questo è necessario per avere una superficie ottenuta tramite rottura fragile e quindi priva di fenomeni di deformazione plastica.

Si riportano le immagini SEM della matrice in PC-ABS, e dei nanocompositi ottenuti in estrusore con l'1% in peso dei tre additivi:

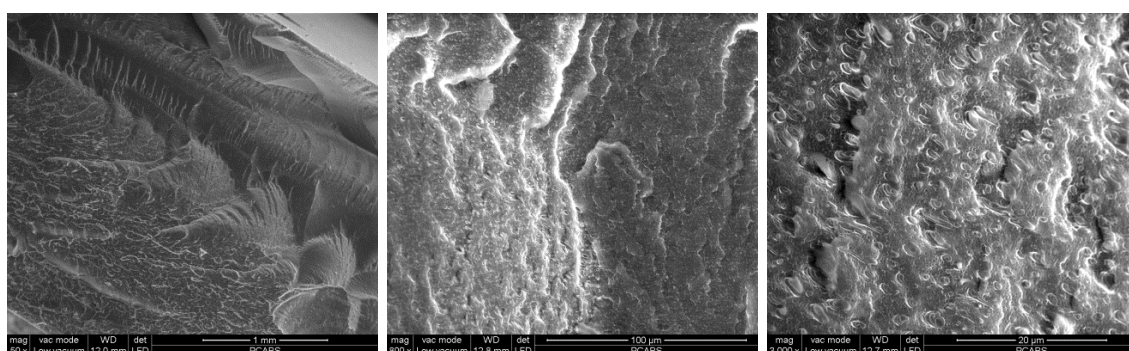


Figura 6.51 Immagini SEM del composito PC-ABS ad ingrandimenti 50x, 800x, 3000x

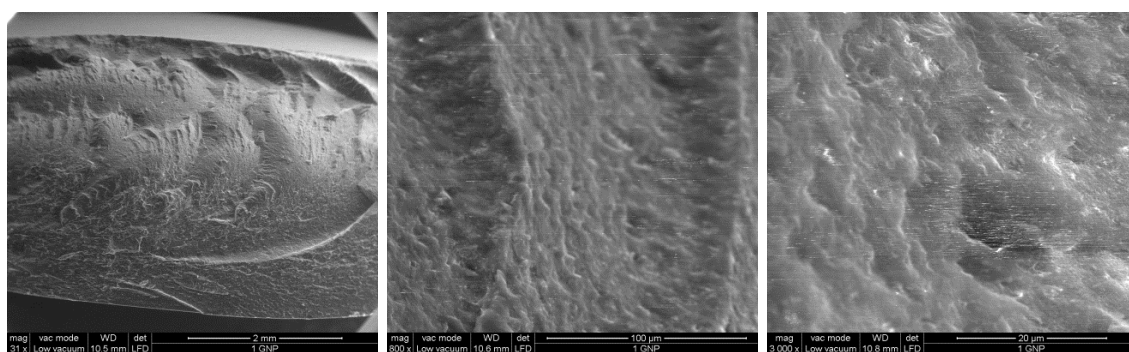


Figura 6.52 Immagini SEM del composito PC-ABS + 1 % Grafene ad ingrandimenti 31x, 800x, 3000x

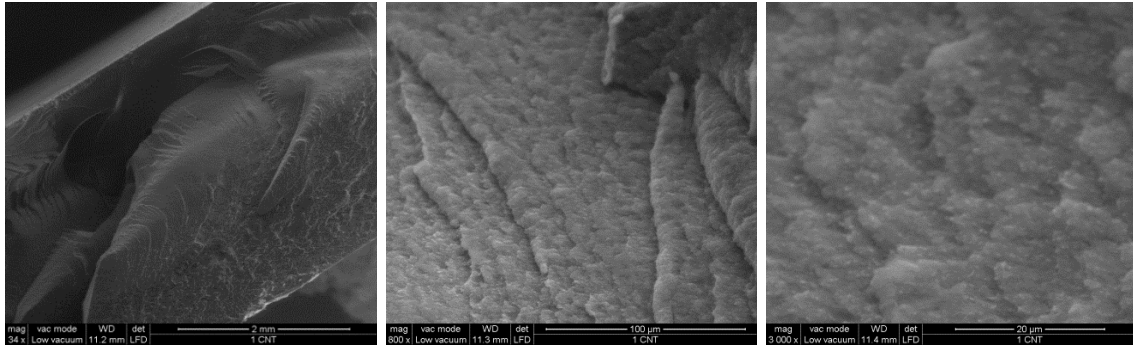


Figura 6.53 Immagini SEM del composito PC-ABS + 1 % Nanotubi di carbonio ad ingrandimenti 34x, 800x, 3000x

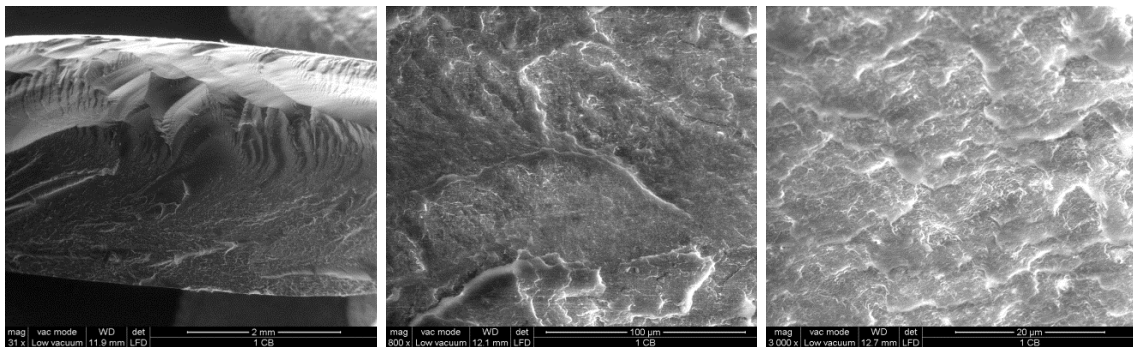


Figura 6.54 Immagini SEM del composito PC-ABS + 1 % Nerofumo ad ingrandimenti 31x, 800x, 3000x

Dalle immagini si vedono le superfici di frattura dei compositi ottenuti per estrusione a diversi ingrandimenti. Con il microscopio elettronico a scansione SEM non si riesce ad indagare in modo accurato la morfologia dei campioni. Con questa tecnica non si notano quindi sostanziali differenze tra i diversi campioni.

Conclusioni

In questo lavoro sono stati sviluppati ed ottimizzati dei compositi polimerici conduttivi. Si è valutata l'influenza di tre additivi, grafene, nanotubi di carbonio e nerofumo, e la variazione delle proprietà elettriche all'aumentare della percentuale di carica. Si è condotta inoltre un'analisi meccanica, termica, reologica e morfologica.

Con nanotubi e nerofumo si sono prodotti materiali compositi mediante il metodo melt blending in estrusore, additivandoli in percentuali dello 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2% in peso, per i primi, e dell'1, 2, 3, 5 % per i secondi. I pellets di composito sono stati stampati ad iniezione o a compressione, a seconda dei provini necessari per le successive prove. È stata individuata la soglia di percolazione a valori prossimi allo 0.25% per i nanotubi e del 3% per il nerofumo. Questi valori, relativamente bassi, portano ad ipotizzare che gli additivi siano stati dispersi correttamente.

Per quanto riguarda il grafene, non si sono ottenuti i risultati desiderati mediante estrusione con l'1% in peso di questo additivo. È stato deciso di non effettuare ulteriori prove aumentando la percentuale, in quanto dalle precedenti prove al plastografo non si sono notati miglioramenti se non aumentando drasticamente la percentuale fino a valori che però causano il peggioramento della lavorabilità e delle caratteristiche meccaniche del materiale. Inoltre, dato l'elevato rapporto di forma del grafene, ci si aspettava di ottenere una percolazione a valori più bassi rispetto a quella ricavata con i nanotubi di carbonio. Si è quindi deciso di procedere con un secondo metodo, non industriale, il solution blending al fine di verificarne la fattibilità nell'abbassamento della resistività elettrica. I compositi ottenuti sono stati poi pressati a compressione ottenendo i film sui quali misurare le proprietà elettriche. Data la quantità ridotta di materiale ottenibile per ogni singola produzione, non è stato possibile testare durante questa tesi le proprietà meccaniche di questi campioni.

Il solution blending è stato condotto secondo due varianti, modificando il modo di eliminazione del solvente: evaporazione o precipitazione con metanolo.

Con la prima variante si è aumentata la percentuale di grafene fino al 6%, individuando una soglia di percolazione intorno al 1%. Questo valore è molto elevato considerando il rapporto di forma favorevole alla formazione di un reticolo tridimensionale, delle placchette di grafene. C'è da dire che il metodo comporta dei tempi elevati sia in fase di solubilizzazione del polimero nel solvente, sia durante l'evaporazione del solvente. Inoltre, i film che si ottengono, soprattutto con basse percentuali di grafene, sono visivamente disomogenei.

Con la variante del metodo che prevede la precipitazione delle particelle di polimero e additivo con metanolo, ci si è concentrati sulla produzione di un nanocomposito con l'1% di grafene, studiando l'influenza del tempo di sonicazione e di omogeneizzazione, producendo a condizioni costanti, anche altri due compositi, con lo 0.5 e il 2% di grafene. Si è verificata una diminuzione della resistività elettrica rispetto al metodo melt blending, ma non sono stati individuati effetti considerevoli della variazione del tempo di sonicazione e di omogeneizzazione sull'abbassamento della resistività elettrica di volume, in quanto questa si ferma ad un valore minimo dell'ordine di 10^6 . Il metodo è più rapido del precedente, ma necessita di una maggior quantità di solvente, inoltre si ipotizza che il filtraggio possa contribuire all'agglomeramento del grafene.

Dall'analisi delle proprietà dielettriche risulta un aumento del loss factor progressivo con l'aumento della percentuale di additivo, essendo questo proporzionale alla conducibilità elettrica, sopra la temperatura di transizione vetrosa. Si ha un brusco aumento del loss factor per i campioni i quali contengono una percentuale di additivo superiore a quella della percolazione, dovuto alla polarizzazione interfacciale.

Le proprietà meccaniche dei provini stampati ad iniezione, hanno evidenziato un aumento del modulo elastico a trazione all'aumentare del contenuto di nanotubi di carbonio e nerofumo, mentre non si ha una variazione significativa rispetto alla matrice in PC-ABS, con l'1% di grafene. Il grafene provoca il passaggio del polimero da duttile a fragile; ciò è visibile dalla notevole riduzione dell'allungamento a rottura e confermato dal drastico calo della resistenza all'impatto. Questa, dopo un aumento iniziale, diminuisce anche nel caso degli altri additivi, all'aumentare della loro percentuale. Nella prova a flessione, i nanocompositi con grafene risultano superiori rispetto agli altri additivi alla stessa percentuale; questo può essere dovuto alla conformazione delle placchette di grafene che sopportano meglio questo tipo di

sollecitazione. Le analisi dinamico meccaniche non hanno evidenziato nessun cambiamento significativo della temperatura di transizione vetrosa, mentre si osserva un aumento dello storage modulus fino ad una temperatura prossima a quella della transizione vetrosa del SAN, in presenza di tutti e tre gli additivi.

La stabilità termica rimane pressoché invariata, o meglio cala leggermente in presenza degli additivi.

Gli spettri Raman ottenuti non presentano sostanziali differenze tra loro; si nota un abbassamento della banda 2D, rispetto a quella del grafene tal quale dovuto probabilmente ad un deterioramento della struttura del grafene a causa dei processi di produzione.

L'indice di fluidità del polimero, MFI, aumenta con l'aggiunta di piccole percentuali di additivo, questo indica che le condizioni spinte del processo hanno degradato la struttura del polimero abbassandone la viscosità. Per quantità più elevate di additivo, invece, il melt index diminuisce in quanto questo costituisce un ostacolo al movimento delle catene polimeriche aumentando la viscosità.

Dalle analisi TEM si sono potute ottenere delle immagini dalle quali è visibile la disposizione delle particelle all'interno della matrice. Mentre i nanotubi di carbonio e il nerofumo hanno mostrato una preferenzialità nella dispersione nelle zone di interfaccia tra le fasi PC e ABS, nel caso del grafene invece, si ha dispersione in entrambe le zone. È evidente la conformazione accartocciata dei foglietti di grafene che ostacola la formazione del network conduttivo.

Il grafene non ha portato ai risultati desiderati; si è ottenuto un abbassamento della resistività dei compositi con il metodo in solvente, che però non è industrializzabile. Per quanto riguarda il metodo di estrusione, l'additivo più performante sono i nanotubi di carbonio con i quali si ottiene una soglia di percolazione ad una percentuale molto bassa, e comportano inoltre un aumento delle proprietà meccaniche.

Potrebbero essere condotti ulteriori studi per indagare le variabili che condizionano la dispersione del grafene, in modo da abbassare la soglia di percolazione nel metodo con solvente, ed eventualmente renderlo applicabile a metodi industriali come l'estrusione partendo da mastebach. Sarebbe inoltre interessante valutare la dipendenza delle

proprietà del nanocomposito ottenuto dalle caratteristiche fisiche, in particolare il rapporto di forma e il numero di layers del grafene utilizzato.

Bibliografia

- [1] Kyriaki Kalaitzidou, Hiroyuki Fukushima and Lawrence T. Drzal, *A Route for Polymer Nanocomposites with Engineered Electrical Conductivity and Percolation Threshold*, *Materials* 2010, 3, 1089-1103; doi:10.3390/ma3021089
- [2] Matthew L. Clingerman, Erik H. Weber, Julia A. King, Kirk H. Schulz, *Development of an Additive Equation for Predicting the Electrical Conductivity of Carbon-Filled Composites*, *Journal of Applied Polymer Science* Volume 88, Issue 9, pages 2280–2299, 31 May 2003
- [3] Jeffrey R. Potts, Daniel R. Dreyer, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff, *Graphene-based polymer nanocomposites*, *Polymer* 52 (2011) 5e25
- [4] G. T. Mohanraj, T. K. Chaki, A. Chakraborty, D. Khastgir, *Measurement of AC Conductivity and Dielectric Properties of Flexible Conductive Styrene-Butadiene Rubber Carbon Black Composites*
- [5] Tapan K. Das, Smita Prusty, *Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications*, Texas A&M University Libraries, March 2013
- [6] Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. *Appl Phys Lett* 2000;76:2868–2870.
- [7] Michael Alexandre, Philippe Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, *Materials Science and Engineering: R: Reports* Volume 28, Issues 1–2, 15 June 2000, Pages 1–63
- [8] Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal *Graphene based materials: Past, present and future*, *Progress in Materials Science* 56 (2011) 1178–1271
- [9] Xian Jiang, Lawrence T. Drzal, *Reduction in Percolation Threshold of Injection Molded High-Density Polyethylene/Exfoliated Graphene Nanoplatelets Composites by Solid State Ball Milling and Solid State Shear Pulverization*, 2011 in Wiley Online Library

- [10] Furgiuele, N.; Lebovitz, A. H.; Khait, K.; Torkelson, J. M, *Novel Strategy for Polymer Blend Compatibilization: Solid-State Shear Pulverization* *Macromolecules* 2000, 33, 225
- [11] Huang Wu, Brian Rook, Lawrence T. Drzal, *Dispersion Optimization of Exfoliated Graphene Nanoplatelet in Polyetherimide Nanocomposites: Extrusion, Precoating, and Solid State Ball Milling*, POLYMER COMPOSITES-2013
- [12] Xian Jiang, Lawrence T. Drzal, *Improving electrical conductivity and mechanical properties of high density polyethylene through incorporation of paraffin wax coated exfoliated graphene nanoplatelets and multi-wall carbon nano-tubes*, *Composites: Part A* 42 (2011) 1840–1849
- [13] Keitz JD, Barlow JW, Paul DR. *J Appl Polym Sci* 1984;29:3131
- [14] Wu JS, Shen SC, Chang FC. *J Appl Polym Sci* 1993;50:1379
- [15] Lee MP. *Phase morphology and its relationship to fracture of injection molded polycarbonate and ABS blends*. PhD Thesis, Case Western Reserve University, Cleaveland (1991).
- [16] Quintens D, Groeninckx G, Guest M, Aerts L, *Polym Eng Sci* 1990;30:1474.
- [17] Wildes G, Keskkula H, Paul DR. *Polymer* 1999;40:7089.
- [18] Novoselov, K. S., A. K. Geim *The rise of graphene. Nature Materials*, 6, 183 – 191, (2007).
- [19] Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V Grigorieva, A. A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films. Science*,306,666–669, (2004).
- [20] Konstantinos Spyrou and Petra Rudolf *An Introduction to Graphene*
- [21] Novoselov, K.S., D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov e A. K. Geim (2005). *Two-dimensional atomic crystals*. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 102, 10451 (2005).
- [22] Geim, A.K., (2009). *Graphene: Status and Prospects. Science*, 324, 1530-1534.

- [23] Lee, C., X. Wei, L. Qunyang, R. Carpick, J. W. Kysar, J. Hone *Elastic and frictional properties of graphene*. *Physica Status Solidi*, 246, 2562-2567, (2009).
- [24] Faccio, R., L. Fernández-Werner, H. Pardo, C. Goyenola, P. A. Denis e Á. W. Mombrú *Mechanical and Electronic Properties of Graphene Nanostructures*, (InTech ed.), Montevideo (Uruguay) (2011).
- [25] Iijima, S. *Helical microtubules of graphitic carbon* - *Nature (London)* 1991, 354, 56-8.
- [26] Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, *Aligned carbon nanotubes arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite* *Science* 1994 265, 1212-14
- [27] Mohammad Moniruzzaman and Karen I. Winey, *Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes*, *Macromolecules* 2006, 39, 5194-5205
- [28] Erik T Thostensona, Zhifeng Renb, Tsu-Wei Choua, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*, *Composites Science and Technology* Volume 61, Issue 13, October 2001, Pages 1899–1912
- [29] Lambert JM, Ajayan PM, Planeix JM. *Chem Phys Lett* 1994;226:364-371
- [30] J.-P. Salvetat*, J.-M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, L. Zuppiroli *Mechanical properties of carbon nanotubes*, *Appl. Phys. A* 69, 255–260 (1999) / Digital Object Identifier (DOI) 10.1007/s003399900114
- [31] Popov VN. *Mater Sci Eng* 2004;43:61-102
- [32] Jiang Ping L. *J Phys Chem Solids* 1997;58(11):1649-1652
- [33] Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA. *Science* 2002;297: 787-792
- [34] www.nanocyl.com
- [35] TIMCAL Graphite & Carbon, www.timcal.ch
- [36] Michael F. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 4th edition

- [37] TA Instrument Manual, DEA 2970 Dielectric Analyzer Operator's Manual)
- [38] J. William D. Callister e D. G. Rethwisch, *Material Science and Engineering - An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [39] Menard KP. *Dynamic Mechanical Analysis-A practical Introduction*. CRS press (1999)
- [40] Roberto Montanari, *Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali, dal laboratorio alla produzione* – Giuliano Angella, *Sviluppi nella microscopia elettronica in scansione* – AIM Associazione Italiana di Metallurgia
- [41] S. Donadi *Nanocompositi polimerici a base PC-ABS e nanotubi di carbonio per applicazioni elettricamente conduttive*, Facoltà di Ingegneria – Università degli Studi di Padova (2008)
- [42] Kyriaki Kalaitzidou, Hiroyuki Fukushima and Lawrence T. Drzal *Route for Polymer Nanocomposites with Engineered Electrical Conductivity and Percolation Threshold* *Materials* 2010, 3, 1089-1103; doi:10.3390/ma3021089
- [43] TA Instrument Manual, DEA 2970 Dielectric Analyzer Operator's Manual
- [44] Jeffrey R. Potts, Daniel R. Dreyer, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff - *Graphene-based polymer nanocomposites*, Department of Mechanical Engineering and the Texas Materials Institute, USA, pag 17)
- [45] Martin Ganß, Bhabani K. Satapathy, Mahendra Thunga, Roland Weidisch, Petra Pořtschke, Dieter Jehnichen *Structural interpretations of deformation and fracture behavior of polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites* *Acta Materialia* 56 (2008) 2247–2261
- [46] Malard, L.M., M.A. Pimenta, G. Dresselhaus e M.S. Dresselhaus (2009). *Raman spectroscopy in graphene*. *Physics Reports*, 473, 51-87
- [47] Ferrari, A.C., J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth e A. K. Geim (2006). *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. *Physical Review Letters*, 97, 187401

- [48] Ferrari, A.C. (2007). *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications, 143, 47–57
- [49] Pimenta, M.A., G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio e R. Saito (2007). *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*. Phys.Chem.Chem.Phys, 9, 1276–1291
- [50] Sridhar, V., J. Jeon e I. Oh (2010). *Synthesis of graphene nano-sheets using eco-friendly chemicals and microwave radiation*. Carbon, 48, 2953 – 2957.
- [51] B. Z. Jang, A. Zhamu *Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review* J Mater Sci (2008) 43:5092–5101
- [52] N. Zhang,¹ X. X. Bao,¹ Z. Y. Tan,² S. L. Sun,² C. Zhou,² H. D. Yang,¹ H. X. Zhang - *Morphology and Mechanical Properties of ABS Blends Prepared from Emulsion-Polymerized PB-g-SAN Impact Modifier with AIBN as Initiator*
- [53] Seyedali Monemian,^{1,2} Seyed Hassan Jafari,¹ Hossein Ali Khonakdar,³ Vahabodin Goodarzi,¹ Uta Reuter,⁴ Petra Potschke *MWNT-Filled PC/ABS Blends: Correlation of Morphology with Rheological and Electrical Response*
- [54] As'habi, L.; Jafari, S. H.; Baghaei, B.; Khonakdar, H. A.; Potschke P.; B € ohme F. € Polymer 2008, 49, 2119

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il Professor Modesti per avermi concesso l'opportunità di svolgere questa tesi presso il suo laboratorio, esperienza che mi ha permesso di imparare molto e di crescere dal punto di vista formativo.

Ringrazio infinitamente Denis, il quale, con pazienza mi ha seguito passo a passo insegnandomi, sostenendomi e incoraggiandomi durante tutti questi mesi.

Grazie al gruppo "polymer's friends" con il quale ho condiviso questi 7 mesi di tirocinio, una compagnia affiatata sempre disponibile alla collaborazione, con l'immane ironia che ha permesso di ritrovare il sorriso anche nelle giornate più difficili. In particolare: Romeo che mi ha tenuto compagnia dalla scrivania accanto rallegrando ogni momento di questo tirocinio, la Vale, nella quale ho trovato un'amica, Davide, Nicola, Andrea sempre pronti aiutanti, e tutti gli altri.

Grazie soprattutto ai miei genitori che mi sostengono da sempre in tutto e per tutto, non facendomi mancare niente.

Grazie a Cecilia, compagna di giornate di studio disperato in biblioteca, oltre che di un'amicizia che dura ormai da anni.

Grazie a chi, inaspettatamente, mi ha motivata in questo ultimo periodo, spronandomi a non accontentarmi dei risultati raggiunti.

Grazie ai miei compagni di corso, ovvero il gruppo "la terza Fila", con i quali ho condiviso questi anni di studio.

Grazie a tutti quelli che in qualche modo mi sono stati accanto durante questo percorso.