

VERNICIATURE  
B R E S C I A N E



Vernici  Caldart

# Nanotecnologie 2016

*PRETRATTAMENTO METALLICO*



POLITECNICO  
MILANO 1863

## Vernici conduttive all'acqua a base di nanotubi di carbonio

17 Novembre 2016

L. Ghizzardi (Verniciature Bresciane e Carbon Nanotechnologies)

P. Marchesi (Caldart)

M. Galimberti, A. Sironi, S. Villani, M. Bestetti

(Politecnico di Milano, Dip. di Chimica, Materiali, Ingegneria Chimica «G. Natta»)



## ▪ Vernici con particelle metalliche

resistività 0,03-0,5  $\Omega$ /sq; costo molto elevato

- Argento <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4714735/>
- Rame Materials 2010, 3, 4626-4638; doi:10.3390/ma3094626
- Nichel
- Alluminio

## Applicazioni

inchiostri conduttivi

nanocompositi per aumentare la conducibilità termica ed elettrica

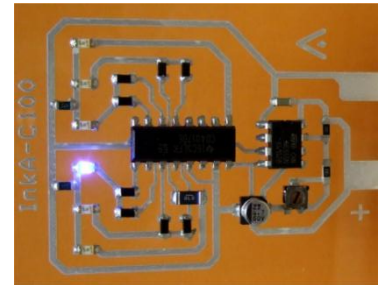
display *touch-screen*

componenti di circuiti elettrici

schermi elettromagnetici su un ampio *range* di frequenze

schermi di radiofrequenze

protezione dalla corrosione



# Vernici conduttive – Tipologie commercializzate

## ▪ Vernici a base di carbonio

resistività  $\approx 10 \Omega/\text{sq}$ ; costo indicativo \$70 al litro

### Applicazioni

superfici conduttive e antistatiche

effetto anti-gelo su pale eoliche

film conduttivi trasparenti (display *touch-screen*)

riduzione delle interferenze elettromagnetiche

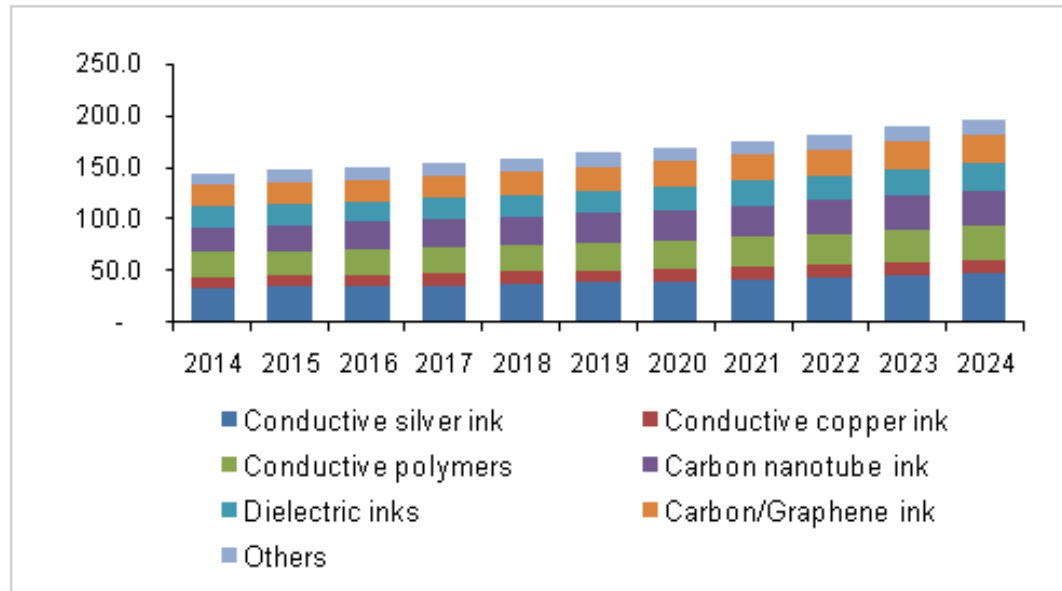
schermo di radiofrequenze

prevenzione della formazione di organismi marini sugli scafi

protezione dal fuoco



U.S. conductive ink market revenue by product, 2014 - 2024 (USD Million)



<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/conductive-ink-market>

Previsione

mercato globale nel 2021: 3.91 miliardi USD

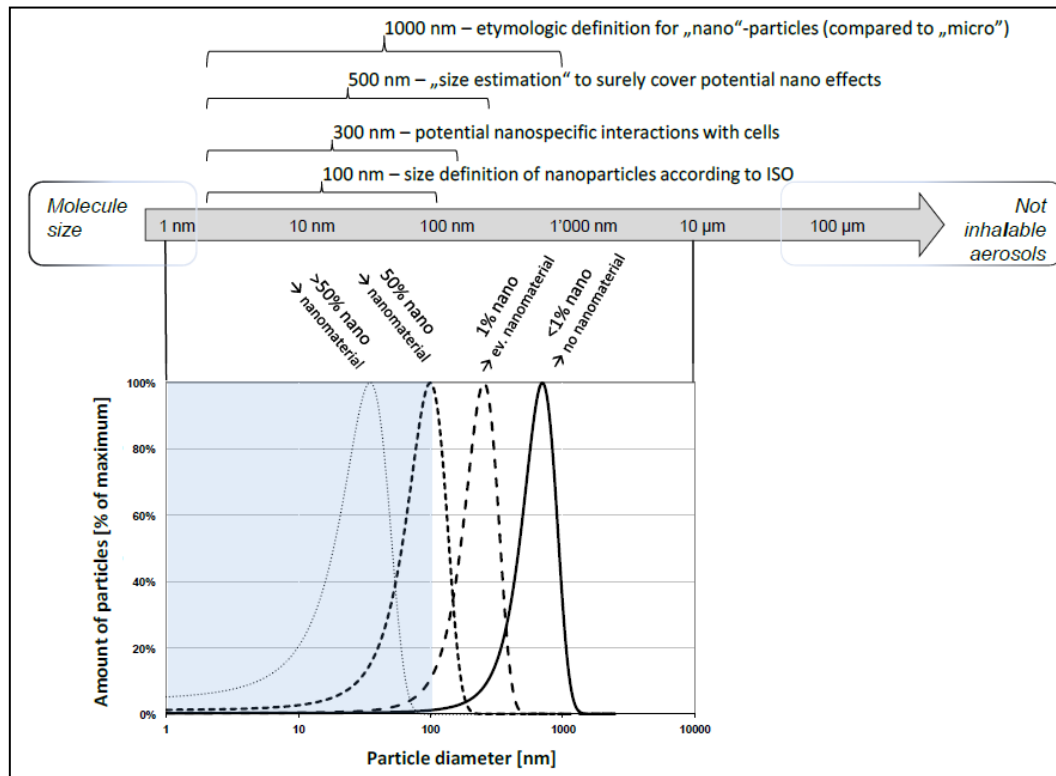
tasso di crescita annuo composto (2016-2021): 3.5%

"Conductive inks market by application - global trends and forecasts to 2021"

<http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/conductive-ink-market-154484169.html>

# Nanomateriali – Rischi

- I rischi derivano da:
  - Dimensioni → elevato rapporto superficie/volume
  - Composizione chimica e caratteristiche di superficie
  - Forma → effetti dannosi provocati da meccanismi diversi dal modello delle polveri



## ▪ Unione Europea

Nel 2004 è stato istituito il *Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks* (SCENIHR) che ha pubblicato un elenco di rischi associati alle nanoparticelle

[http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/.../scenihr\\_o\\_003.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/.../scenihr_o_003.pdf)

[http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/.../scenihr\\_o\\_003b.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/.../scenihr_o_003b.pdf)

[http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/04\\_scenihr/docs/scenihr\\_o\\_010.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenihr/docs/scenihr_o_010.pdf)

## ▪ Svizzera

Nel 2012 alcuni enti nazionali e federali hanno pubblicato le linee guida per la compilazione di schede di sicurezza relative a nanomateriali di sintesi

<http://www.bag.admin.ch/nanotechnologie/12171/12176/index.html?lang=it>

## ▪ Stati Uniti

- La *Food and Drug Administration* ha preferito non adottare una nuova rete regolatoria specifica per i nanomateriali, ma ha istituito un «gruppo di interesse» formato da suoi centri rappresentativi che devono assicurare coordinazione e comunicazione in merito a questo tipo di sostanze
- La *Environmental Protection Agency* sta sviluppando una regolamentazione speciale all'interno del *Toxic Substances Control Act* affinché i nanomateriali ricevano la giusta attenzione

- **Componente fondamentale della vernice conduttiva**

  - Allotropi del carbonio funzionalizzati

  - con molecole organiche di basso peso molecolare di origine naturale

- **Tecnologia di funzionalizzazione**

  - Funzionalizzazione di grafite, nanografite, nanotubi di carbonio

  - per semplice miscelazione con la molecola selezionata come modificante

- **Applicazioni e realizzabilità industriale**

  - Preparazione di dispersioni stabili

  - Preparazione di strati di *coating* conduttivi





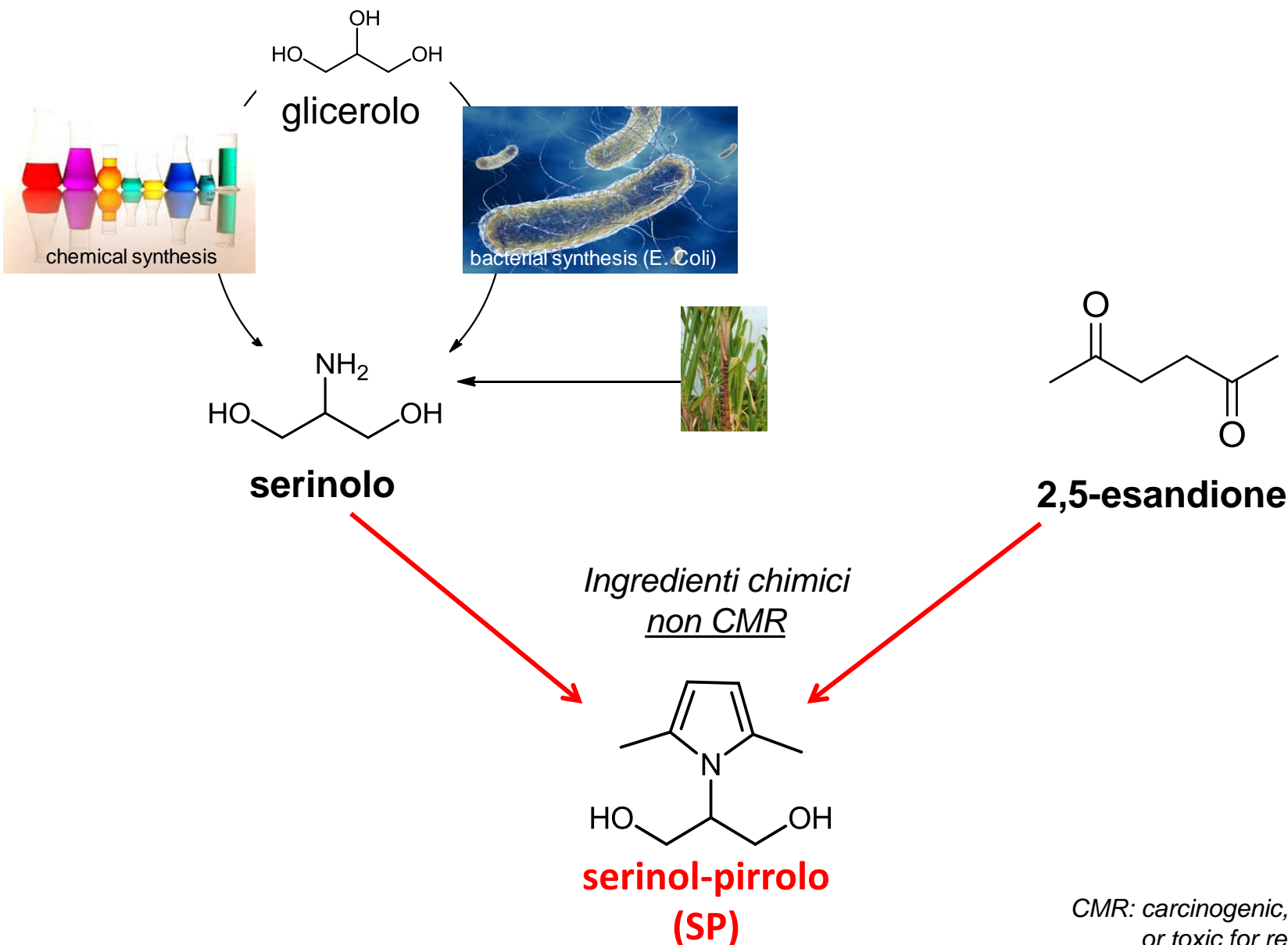
## nano-Grafite

Fornitore	Tipo	% carbon (LOI)	Area superficiale
Asbury Carbon	Synth. Graphite	99,67	360m <sup>2</sup> /g

## CNT

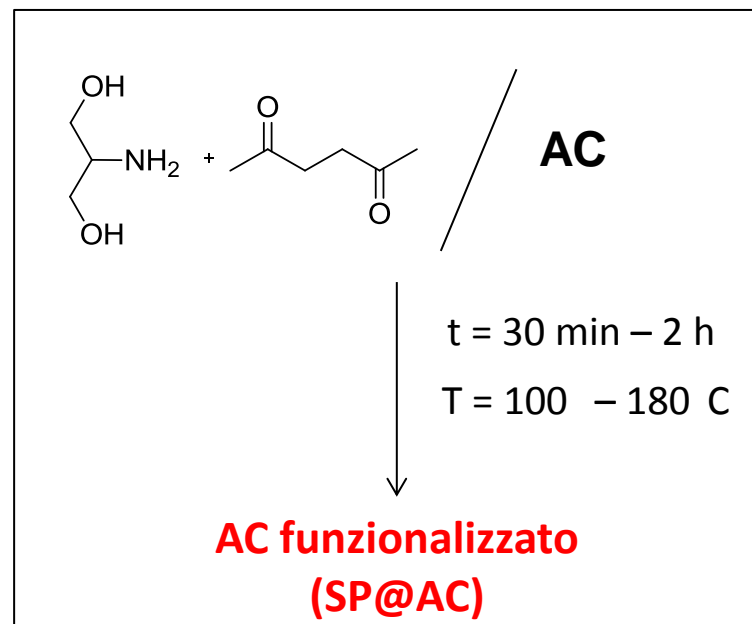
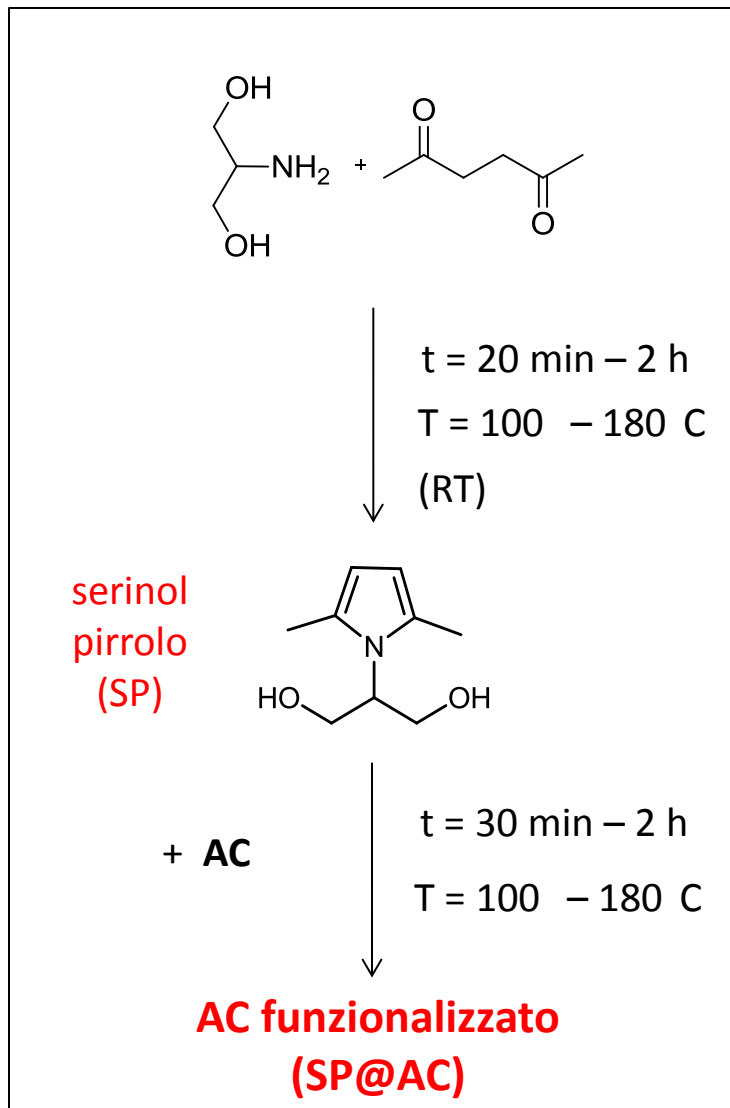
Fornitore	Diametro medio	Lunghezza media	Purezza	Resistività per volume	Area superficiale
Cheap Tubes	13-18 nm	1-11 μm	> 99%	10 <sup>-2</sup> Ω*cm	233m <sup>2</sup> /g

# Serinol pirrolo: la molecola per funzionalizzare gli allotropi del carbonio



# Tecnologia di funzionalizzazione degli allotropi

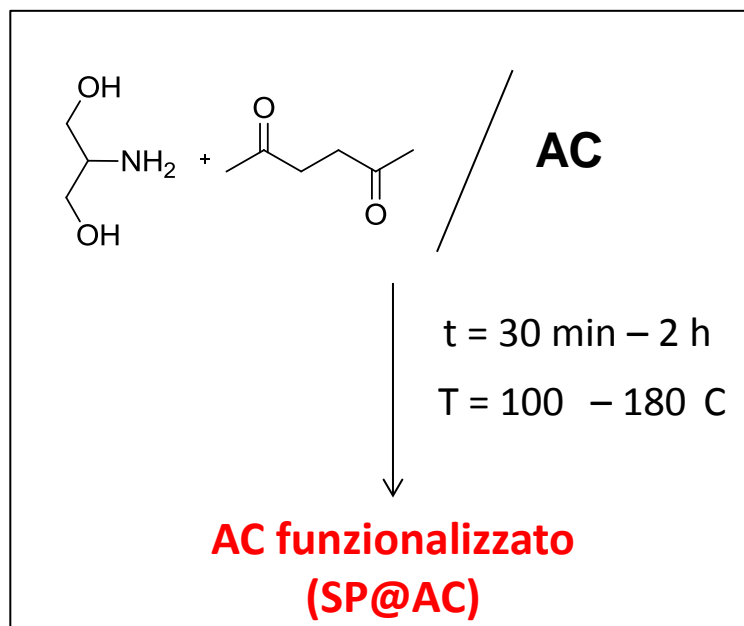
## 2 procedure



**AC** = allotropo del carbonio

- *Carbon black*, nerofumo nanostrutturato
- Grafite, nanografite, *few layer graphene*
- Nanotubi di carbonio

## Dai reagenti al carbonio funzionalizzato



Dai reagenti all'allotropo di carbonio funzionalizzato

**Resa: 90%**

**Efficienza atomica: 80%**

Unico sottoprodotto: acqua

# I vantaggi della tecnologia di funzionalizzazione

---

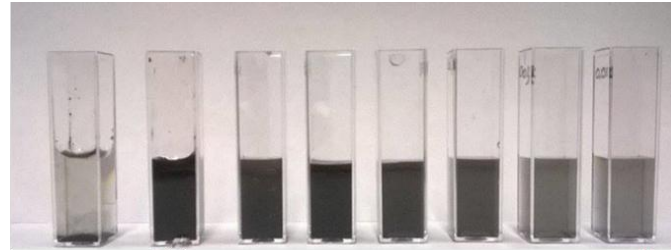
- *One pot*
- Alta resa
- Alta efficienza atomica
- Non ci sono sottoprodotti
- Non ci sono solventi o catalizzatori
- Non si usano ingredienti tossici o nocivi
- Viene mantenuto l'ordine cristallino negli strati grafenici

---

# Vernici a base di nanografite funzionalizzata

# SP@NG – Sospensioni acquose

- **SP@nanografite** per vernici e inchiostri conduttivi a base acqua



↓  
**NG**

**SP@NG**

da 10 a 0.1 g/L



**Preparazione su larga scala**

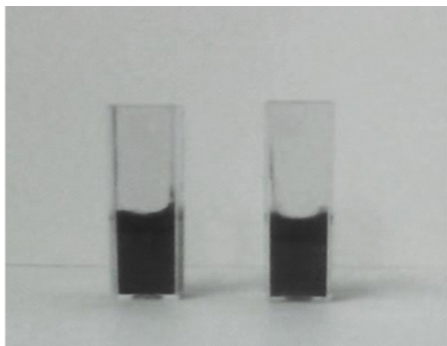
Conc. SP@NG  
da 1 g/L a 200 g/L



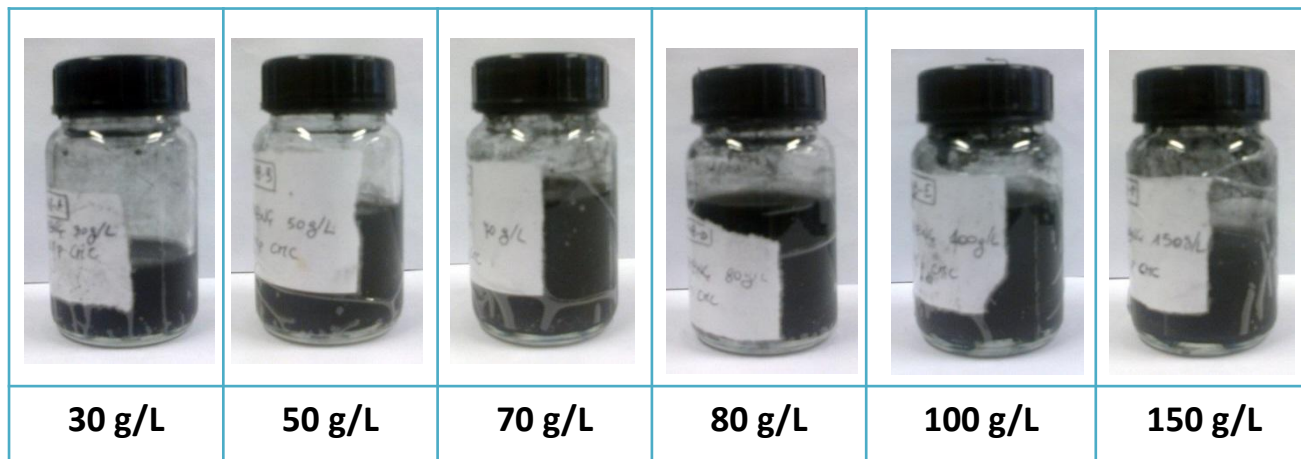
**Coating**

Coating di SP@NG,  
a base acqua / solvente polare

**Basse concentrazioni:** stabili, anche post-centrifuga (30 minuti a 2000 rpm)

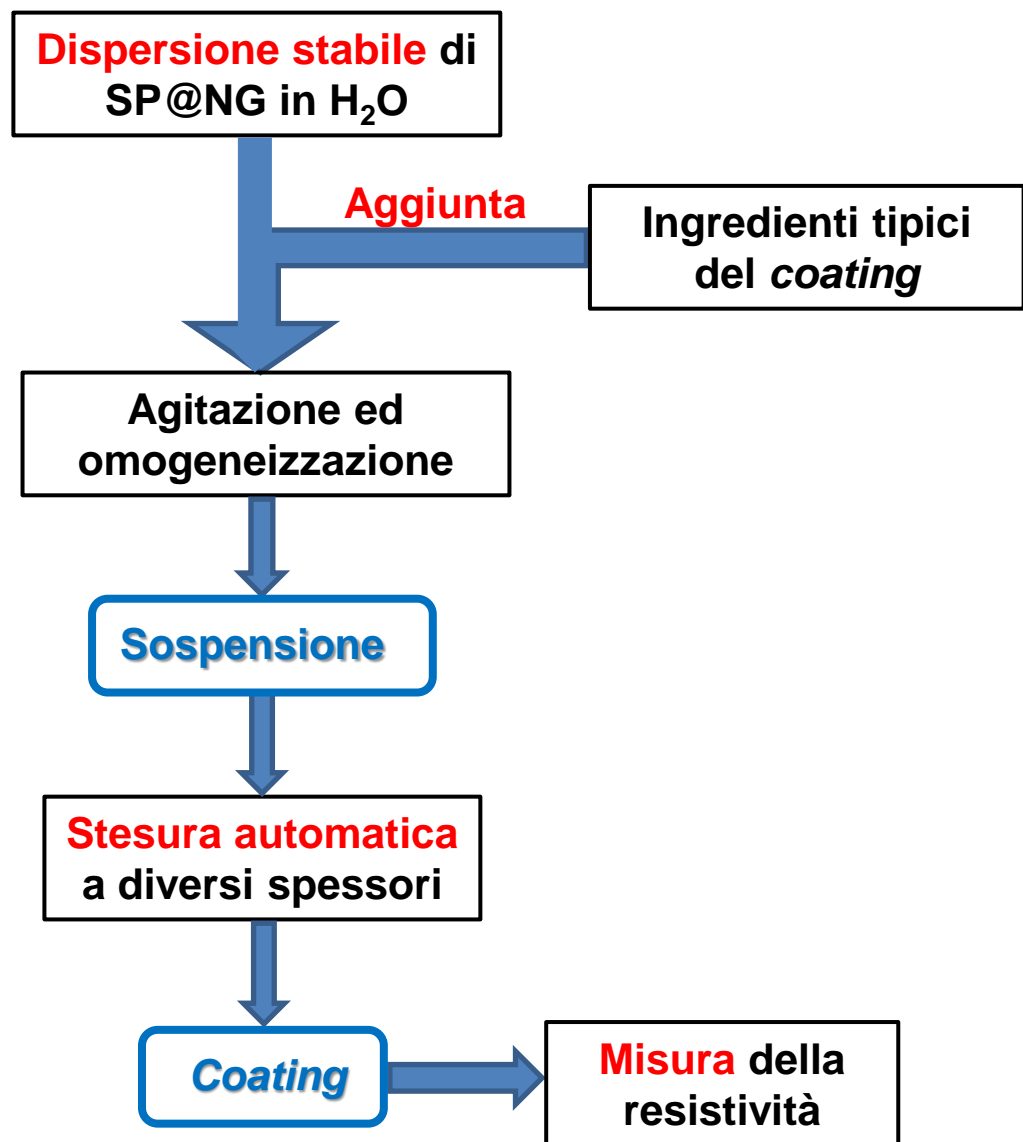


**Alte concentrazioni:** stabili per qualche settimana con l'aggiunta di carbossimetil cellulosa (1%p)





# SP@NG – Preparazione *coating*



*Bar coater*  
K Control Coater (RK)

## Resistività ( $k\Omega/sq$ )

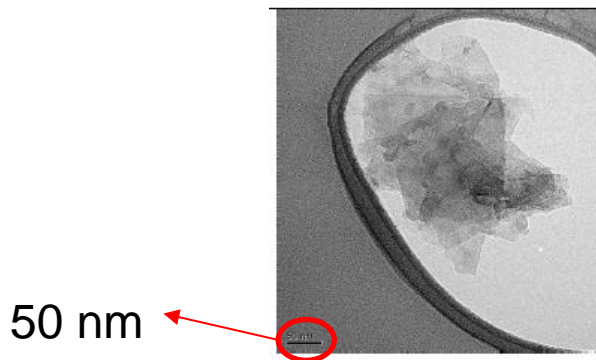
Aumento concentrazione →

Rapporto SP@NG/resina	Concentrazione sospensione						
	30 g/L	50 g/L	70 g/L	80 g/L	100 g/L	150 g/L	200 g/L
80:20	650,0	631,2	543,9	282,0	56,28	42,42	16,34
90:10	209,5	41,42	82,86	18,90	15,80	14,32	4,53
95:5	75,15	45,27	75,12	17,00	11,45	5,73	1,66

← Aumento resistenza

Aumento resina ↑

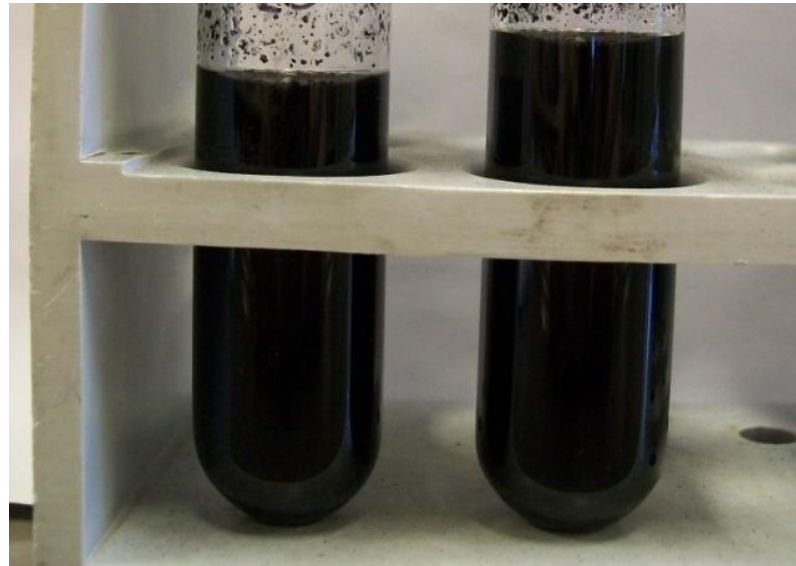
Aumento resistenza ↑



---

# Vernici a base di nanotubi di carbonio funzionalizzati

- SP@nanotubi di carbonio per vernici e inchiostri conduttivi a base acqua

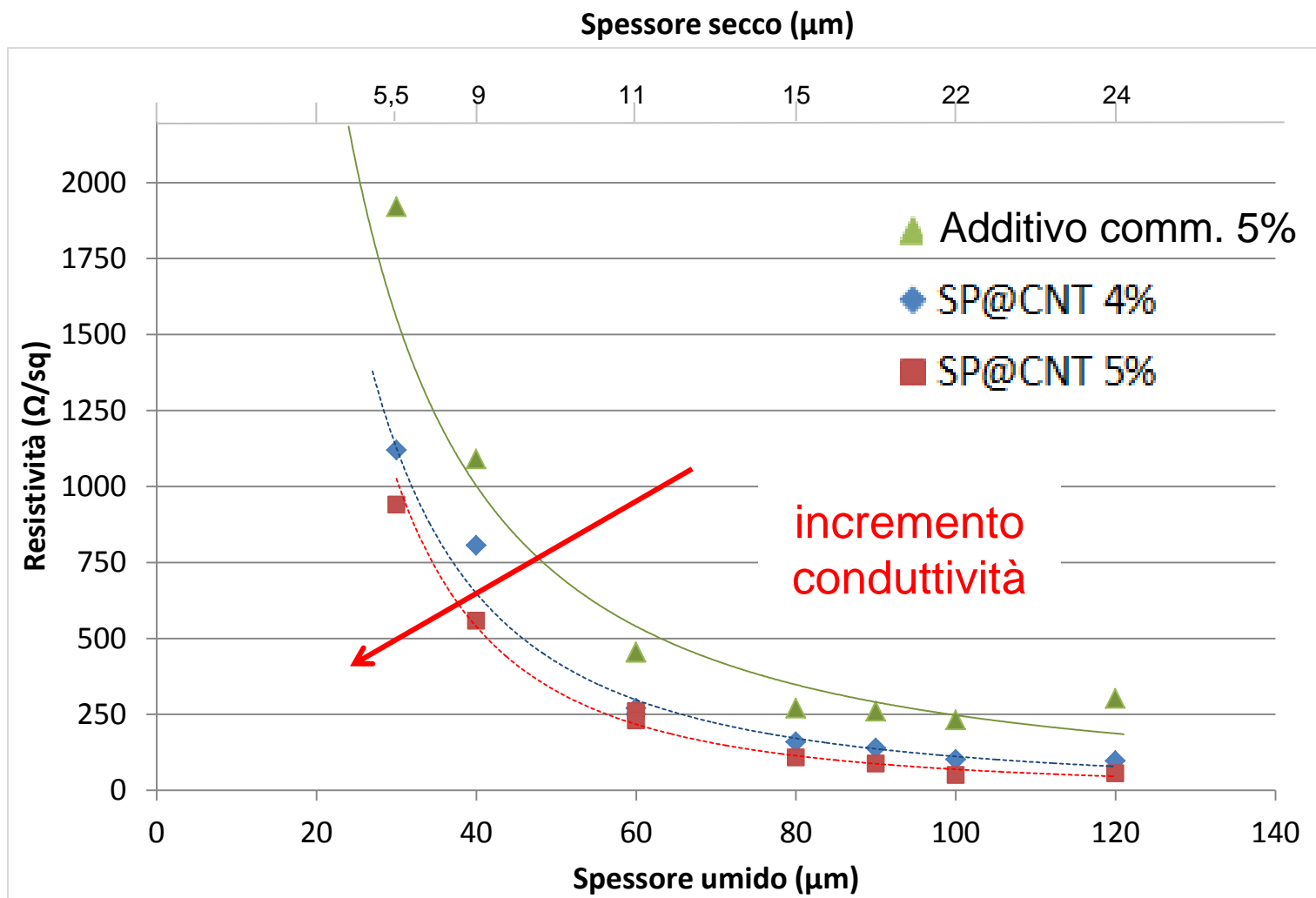


SP@CNT in acqua  
Conc.: 1 g/L (sin) e 30 g/L (ds)

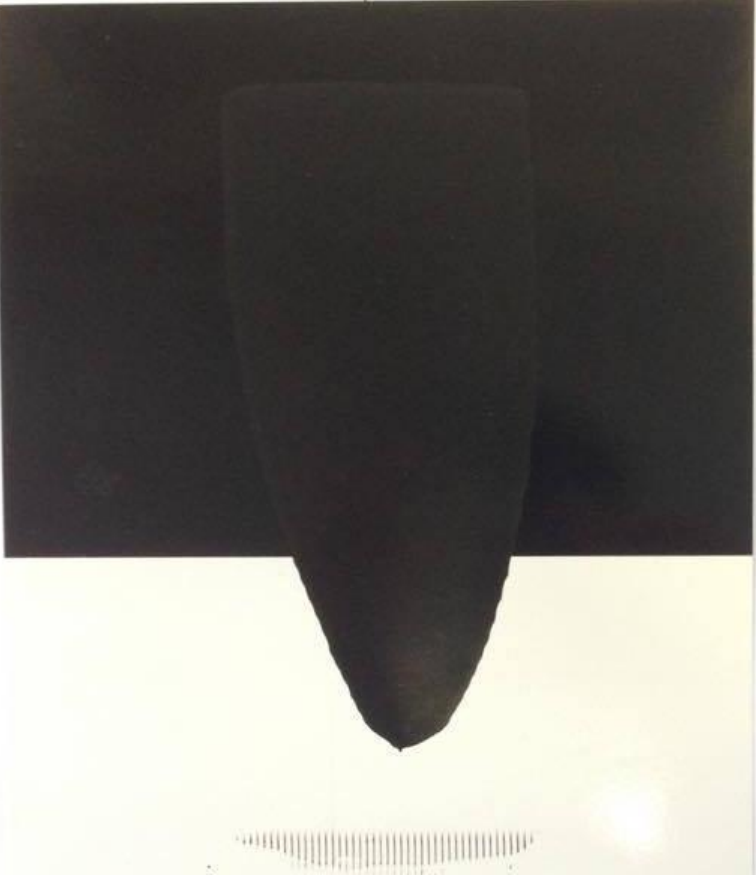

Acqua distillata	80 %p
SP@CNT	4 – 5 %p
Solvente organico	4 – 9 %p
Bagnante polimerico	2 – 2.5 %p
Resina	10 %p

- Solvente acqua
- Nanotubi funzionalizzati → migliori sospensibilità in acqua e stendibilità su carta
- Solvente organico → migliora il *disentanglement* dei nanotubi
- Bagnante polimerico → migliora la sospensibilità e l'omogeneità in acqua
- Resina → garantisce la stendibilità su carta

## Confronto tra la nostra formulazione ed il *benchmark*



## Confronto stesure a 100 $\mu\text{m}$

Formulazione con Additivo commerciale CNT 5%p	Formulazione con SP@CNT	
	4%p	5%p
		
232,0 $\Omega/\text{sq}$	116,5 $\Omega/\text{sq}$	50,0 $\Omega/\text{sq}$

- **Punti chiave**

- Grazie alla chimica della funzionalizzazione degli allotropi del carbonio si è ottenuta una vernice conduttiva  
senza avere utilizzato alcuna tecnologia specifica  
per la preparazione di dispersioni per il *coating*
- Conservate le caratteristiche dei nanotubi di carbonio:  
ibridizzazione  $sp^2$   
rapporto di aspetto
- Stesure omogenee a vari spessori

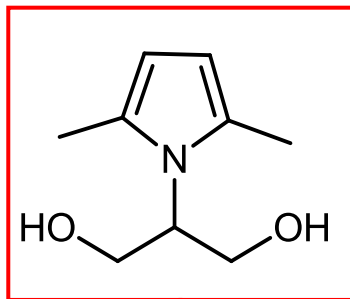


## Domande di Brevetto depositate

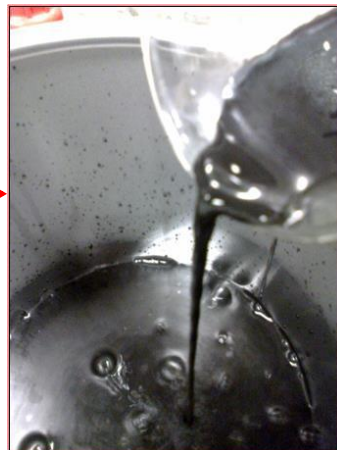
---

<b>Numero Domanda di Brevetto</b>	<b>Titolo</b>
PCT/EP2015/063221	Processo per la sintesi di 2-(2,5-dimetil-1-H-pirrol-1-il)-1,3-propandiolo e suoi derivati sostituiti
PCT/EP2015/068490	Polimero comprendente unità ripetitive costituite da un anello pirrolico sostituito e prodotti di addizione di tali polimeri con allotropi del carbonio
PCT/EP2015/072641	Addotti tra allotropi del carbonio e derivati del serinolo
Domande depositate: 11/2016	Addotti di allotropi del carbonio
	Addotti di allotropi del carbonio e cariche bianche

# Conclusioni



nano  
grafite



CNT

