

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

**Messa a punto di un metodo per la
valutazione delle proprietà elettriche di
polveri conduttive**



Relatore

prof. Alberto Frache

Correlatore

prof. Andrea Castrovinci

Candidato

Simone Canova

Marzo 2020

In collaborazione con:



Innovative Recycling

SIP
sa

Indice

Introduzione	1
1.Stato dell'arte	2
1.1.Filler carboniosi elettricamente conduttivi.....	2
1.2.Metodi sperimentali per la caratterizzazione elettrica delle polveri carboniose	5
1.3.Compound elettricamente conduttivi a base polimerica	10
1.4.Caratterizzazione della conducibilità elettrica di compositi polimerici	16
2.Parte sperimentale	18
2.1.Materiali utilizzati	18
2.2.Apparato sperimentale.....	18
2.2.1.Prototipo	20
2.2.2.Sviluppo della versione definitiva dell'apparato.....	26
2.2.3.Protocollo operativo del test.....	28
3.Discussione dei risultati	36
3.1.Risultati analisi polveri carboniose	36
3.1.1.Polveri di classe I	39
3.1.2.Polveri di classe II	42
3.1.3.Polveri di classe III.....	47
3.2.Influenza generale dei parametri di processo sulle performance dei compound.....	52
3.3.Strategie per una corretta ottimizzazione della conducibilità elettrica dei compound... 54	
3.3.1.Ottimizzazione nella scelta della tipologia di matrice	54
3.3.2.Ottimizzazione nella scelta della carica e dei parametri di processo	55
Conclusioni.....	60
Lista dei simboli.....	61
Appendice: dati sperimentali dei test eseguiti sulle polveri carboniose.....	62
i.Classe I:	62
ii.Classe II:	66
iii.Classe III:	72
Ringraziamenti	76

Introduzione

Con l'affermarsi delle nanotecnologie negli ultimi 20 anni l'impiego di materiali compositi ha sempre più rappresentato una scelta vantaggiosa in vari settori industriali; in particolar modo incorporare in matrici polimeriche cariche secondarie di dimensione nanometrica ha permesso non solo di incrementare le performance meccaniche, ma parallelamente anche di fornire al materiale altre proprietà funzionali quali la conducibilità elettrica. In questo senso le cariche di maggior interesse sono a base carboniosa: il carbon black (CB), i nanotubi di carbonio (CNTs) e le fibre di carbonio (CFs). È possibile così ottenere valori di resistenza elettrica che sono compresi tra $10^5 \Omega \text{ m}$ e $10^{-7} \Omega \text{ m}$, con un comportamento che è a metà tra quello proprio di un materiale isolante e quello di un conduttore (fig.1); in questo senso i nanocompositi a matrice polimerica (PNCs) elettricamente conduttivi trovano un sempre più largo impiego nel mercato dell'elettronica e dell'automotive, per la realizzazione di materiali schermanti contro le radiofrequenze e le interferenze elettromagnetiche (*electromagnetic interference/ radio frequency* o *EMI/RF shielding*), per ottenere componenti in grado di impedire e contenere la formazione di scariche da elettricità statica (*electrostatic discharge* o ESD) come fonte di innesco di esplosioni e combustioni in prossimità di serbatoi o cisterne di carburante; tra gli altri impieghi figurano anche la sensoristica e l'optoelettronica. Il vantaggio rispetto a un materiale metallico è la maggior flessibilità di design in fase di produzione, unita a una maggior resistenza alla corrosione, densità più basse, un più ampio intervallo di conducibilità elettrica e costi contenuti. Il presente elaborato ha come scopo la ricerca di una correlazione diretta, se esistente, tra i dati sperimentali ottenuti caratterizzando elettricamente differenti polveri conduttive carboniose sotto pressione e quelli inerenti ai compound polimerici contenenti le stesse tipologie di cariche appartenenti ad un database di un'azienda del settore. L'intera parte sperimentale si è svolta presso i laboratori della SUPSI di Manno (Ticino, Svizzera) e ha coperto un periodo di circa sei mesi; in questo arco di tempo si è collaborato con due differenti enti aziendali: la Innovative Recycling che ha fornito due tipologie di fibra di carbonio facenti parte dell'insieme dei campioni da testare, e la SIPsa che ha gentilmente messo a disposizione lo storico dati sulla conducibilità elettrica dei compound realizzati internamente alla propria linea di produzione. Pertanto la struttura della tesi è così di seguito organizzata: la prima sezione tratterà lo stato dell'arte, con l'introduzione di alcuni concetti base sulle cariche, sui metodi presenti in letteratura per caratterizzare elettricamente le polveri conduttive, sulla tecnologia per la produzione di compound polimerico con alcuni cenni alla teoria percolativa e agli standard per la determinazione della conducibilità dei prodotti estrusi. Seguirà poi una sezione dedicata alla parte sperimentale con particolare attenzione alla fase di progettazione dell'apparato utilizzato presso i laboratori SUPSI e del protocollo operativo formulato per garantire la riproducibilità dell'esperimento. Successivamente verrà presentata la discussione dei risultati dei test eseguiti sui filler carboniosi, con una loro suddivisione in classi comuni di appartenenza e in seguito verrà analizzata l'influenza generale delle variabili operative sulle performance finali dei compound. Infine verranno presentate alcune linee guida di utilità per le industrie del settore, per terminare poi con il paragrafo delle conclusioni in cui verranno riassunte le considerazioni fatte nel corso dello svolgimento del lavoro di tesi.

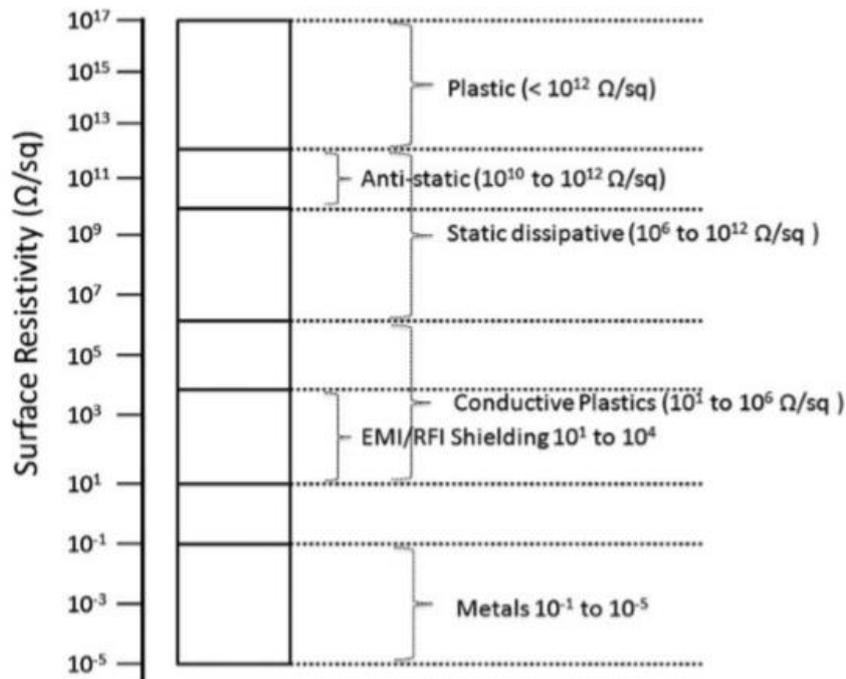


Fig.1: scala di resistività superficiale in funzione di differenti impieghi industriali [1].

1.Stato dell'arte

In questa sezione vengono dapprima esposti alcuni concetti basilari delle cariche elettricamente conduttive per i compound con funzionalità EMI/RF ed ESD; segue poi la descrizione di alcune tipologie di apparati sperimentali per la caratterizzazione della conducibilità di compatti di filler carboniosi di varia natura. Infine si illustrano le metodologie di fabbricazione di compound polimerico, i meccanismi di conduzione che li contraddistinguono per poi concludere con una breve descrizione dei test per la conducibilità elettrica secondo la normativa specifica di riferimento.

1.1.Filler carboniosi elettricamente conduttivi

Allo scopo di garantire funzionalità antistatiche e schermanti alle radiofrequenze vengono in genere incorporate a materiali polimerici cariche a base carbonio: queste infatti presentano una maggior conducibilità elettrica in funzione di differenti fattori, tra cui il grado di grafitizzazione, ovvero l'organizzazione spaziale degli atomi secondo una struttura simile a quella dei piani costituenti la grafite; questo, oltre che della chimica delle materie prime utilizzate dipende molto dalla tipologia di processo attraverso cui queste cariche vengono prodotte, e in particolare risulta proporzionale alla temperatura di sintesi. Vengono poi solitamente impiegati filler di dimensione nanometrica o al più micrometrica: il motivo è legato ad un incremento dell'area di interazione con la matrice, consentendo di ottenere migliori performance globali del composito, tra cui un maggior trasferimento degli sforzi meccanici alla carica con un conseguente incremento della resistenza del pezzo. Risulta

quindi importante caratterizzare i filler in modo da conoscerne con precisione forma e dimensioni, poiché al variare di questi parametri l'effetto sulle proprietà finali del compound sarà profondamente diverso come mostrato in fig.1.1 considerando il caso di un CB; in fig.1.2 sono rappresentate alcune forme tipiche di seconde fasi incorporate a materiali polimerici. Convenzionalmente per le cariche si fa riferimento ad una taglia media utilizzando concetti quali il diametro sferico equivalente o il mesh size: il primo è semplicemente il diametro di una sfera a cui la carica viene approssimata, mentre il secondo è l'apertura delle maglie di un vaglio in grado di trattenere una certa frazione di polvere a valle di un processo di setacciatura. In ogni caso non è sempre così immediato associare queste definizioni ad ogni tipologia di carica in maniera univoca, poiché non viene tenuto conto dell'effettiva morfologia del filler, che può essere più o meno irregolare; inoltre come mostrato in fig.1.3 il medesimo valore di taglia media può essere associato a distribuzioni granulometriche anche molto differenti tra di loro, per cui risulta importante contestualizzare i dati in funzione di un'interpretazione che sia il più possibile critica e completa. In tal senso è necessario considerare un ulteriore parametro caratterizzante, ovvero il fattore di forma (*aspect ratio*, AR), definito come il rapporto tra due dimensioni medie di riferimento per la carica; a seconda della forma propria di quest'ultima tali dimensioni possono rispondere a criteri differenti: per particelle aciculari l'AR non è altro che il rapporto tra la lunghezza media e il diametro medio; di contro per particelle a più basso AR dalla forma bidimensionale viene considerato il rapporto tra il diametro medio di un cerchio che ha la stessa area della superficie del filler, e il proprio spessore. Per molte applicazioni è da preferirsi un AR elevato, poiché contribuisce a migliorare l'interazione con la matrice per via di una maggior area superficiale esposta, e in maniera più pronunciata se combinato con taglie ridotte. Parallelamente la chimica superficiale è un'altra caratteristica di notevole rilievo: spesso infatti a seguito del processo di sintesi le cariche si trovano ad avere superficialmente specie chimiche o gruppi funzionali di varia natura, come avviene spesso nel caso dei carbon black; queste possono fungere da siti utili per un'eventuale funzionalizzazione capace di incrementare il grado di compatibilità con il polimero. Esiste inoltre la possibilità che alcuni gruppi funzionali presenti in superficie possano agire da impurezze assorbendo in maniera preferenziale umidità o additivi contenuti nella formulazione della matrice come stabilizzanti, antiossidanti o agenti reticolanti con un decremento delle prestazioni finali del materiale composito. È quindi di fondamentale importanza caratterizzare la chimica superficiale dei filler da incorporare: per via del loro processo produttivo i CB sono più soggetti a presentare specie quali ossigeno e zolfo in superficie, mentre sia CNTs che CFs convenzionalmente sono privi di funzionalità chimiche, con i primi che solo in alcuni casi possono esibire gruppi carbossilici o metalli di transizione come residui di sintesi.

Taglia particolato	Struttura	
	Bassa	Alta
Grossolana	<ul style="list-style-type: none"> • Minor grado di viscosità • Maggior concentrazione in peso • Minor grado di conducibilità elettrica 	<ul style="list-style-type: none"> • Maggior facilità di dispersione della carica • Colorazione più tenue (tendente al blu)
Fine	<ul style="list-style-type: none"> • Maggiore difficoltà di dispersione • Colorazione più intensa (tendente al marrone) 	<ul style="list-style-type: none"> • Maggior grado di viscosità • Minor concentrazione in peso • Maggior grado di conducibilità elettrica

Fig.1.1: influenza della taglia e della tipologia di struttura sulle caratteristiche di processo e sulle proprietà del compound per un carbon black [2].

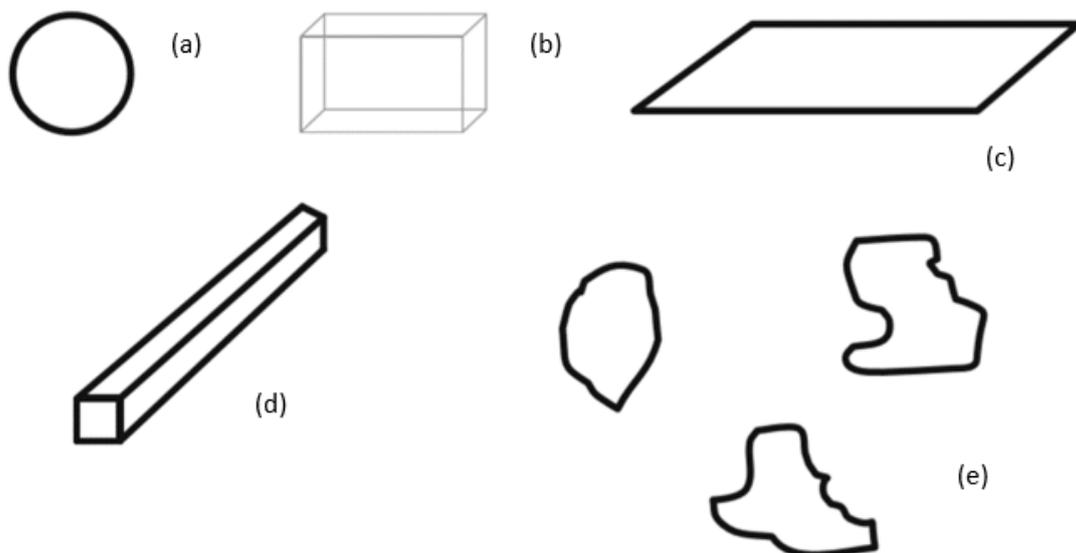


Fig.1.2: tipiche forme delle cariche introdotte in matrici polimeriche: (a) sfere, (b) blocchi, (c) dischi o piattelli, (d) fibre o aghi, (e) forme irregolari [3].

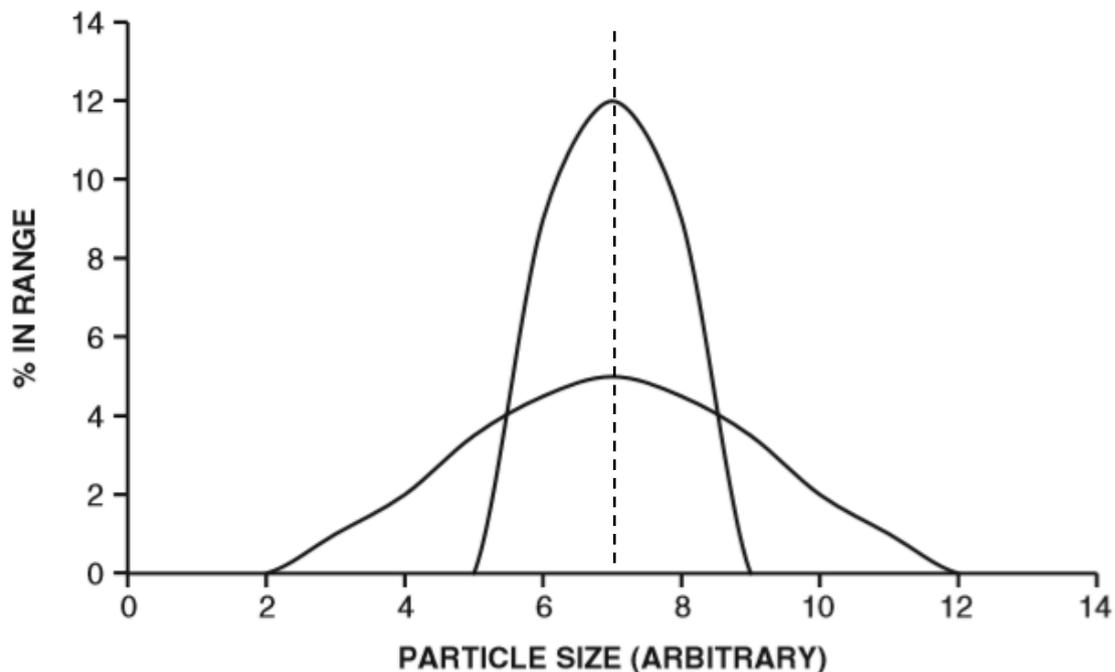


Fig.1.3: confronto tra differenti distribuzioni granulometriche aventi lo stesso valore di taglia media [3].

1.2. Metodi sperimentali per la caratterizzazione elettrica delle polveri carboniose

Già a partire dagli anni 20 del secolo scorso la comunità scientifica ha incominciato a studiare e progressivamente mettere a punto alcuni sistemi sperimentali capaci di testare la conducibilità elettrica di differenti tipologie di polveri, tra cui quelle carboniose, al variare del grado di compattazione sia in corrente continua (DC) che alternata (AC) [4]. Un esempio dei primi apparati utilizzati è mostrato in fig.1.4: l'architettura risulta particolarmente semplice, e nel corso degli anni è rimasta invariata, salvo apportare di volta in volta qualche accorgimento prettamente tecnico per superare o anche solo contenere alcuni limiti dello strumento. La prova viene comunemente eseguita ponendo la polvere all'interno di una cavità in materiale isolante di forma cilindrica, salvo poi compattarla isostaticamente mediante l'impiego di due pistoni, di cui quello inferiore è convenzionalmente statico, costituiti da materiale metallico collegati ai terminali di un multimetro che, applicando una differenza di potenziale genera un passaggio di corrente elettrica attraverso la colonna di polvere; le misurazioni vengono effettuate via via a pressioni di compattazione crescente, valutando quindi la conducibilità dei campioni in funzione del loro stato di aggregazione. La pressione viene solitamente applicata mediante l'impiego di opportune presse, oppure per gravità ponendo carichi crescenti sul pistone superiore. Tuttavia come accennato in precedenza l'utilizzo di questi sistemi porta a considerare alcuni effetti parassiti importanti: primo tra tutti la disomogeneità nell'applicazione di pressione, che conseguentemente porta ad altrettante disomogeneità di densità all'interno del compatto di polveri rendendo più difficoltosa l'interpretazione dei dati di conducibilità ottenuti [6]; per questo inconveniente sono state studiate alcune soluzioni nel

tempo, tra cui l'utilizzo di entrambi i pistoni per compattare i campioni (fig.1.4c), progettare le superfici interne del case con forma conica (fig.1.5), un pre-miscelamento delle polveri, o ancora l'utilizzo di additivi lubrificanti. L'usura del case è un altro problema a cui si deve necessariamente far fronte quando questa risulta essere troppo severa, operando una sua sostituzione quando necessario. Alcune configurazioni prevedono l'utilizzo di sonde anulari disposte lungo tutta l'altezza del sistema per meglio quantificare la conducibilità elettrica dei grani di polvere in funzione della loro posizione all'interno del compatto (fig.1.4b), data la disomogeneità nella distribuzione dei contatti tra le particelle vicinali funzione della loro forma e dimensione, oltre che di parametri puramente strumentali.

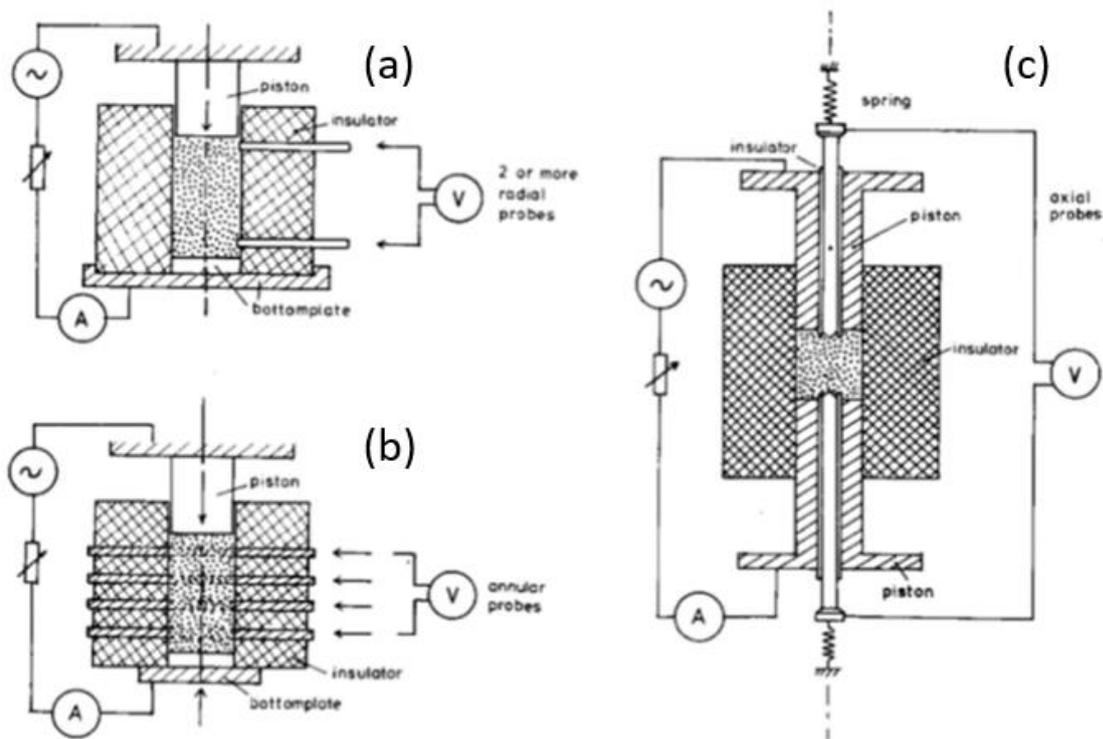


Fig.1.4: esempi di sistemi sperimentali studiati per testare la conducibilità delle polveri carboniose in funzione del progressivo grado di compattazione: (a) sistema a pressatura isostatica, (b) sistema a pressatura isostatica munito di più sonde anulari, (c) sistema a pressatura mediante entrambi i pistoni [4].

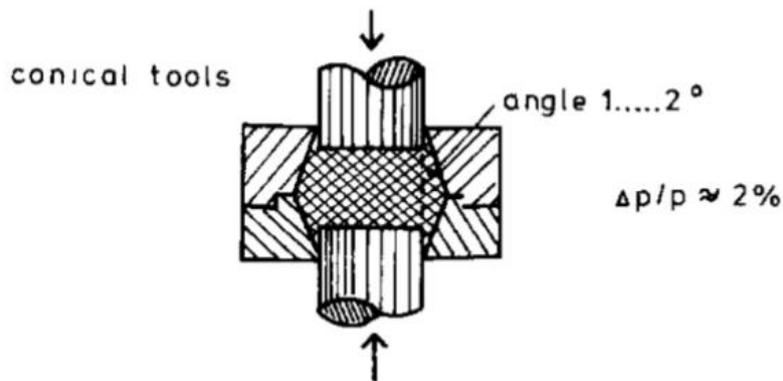


Fig.1.5: design conico della superficie interna del porta-campione al fine di limitare l'effetto della presenza di gradienti di pressione nel compatto di polveri [4].

Convenzionalmente vengono impiegati voltaggi costanti a bassa intensità, per meglio identificare possibili discontinuità nei valori di conducibilità registrati; in maniera analoga l'intensità di campo applicata è piuttosto bassa per evitare di incorrere in effetti di isteresi per σ [4].

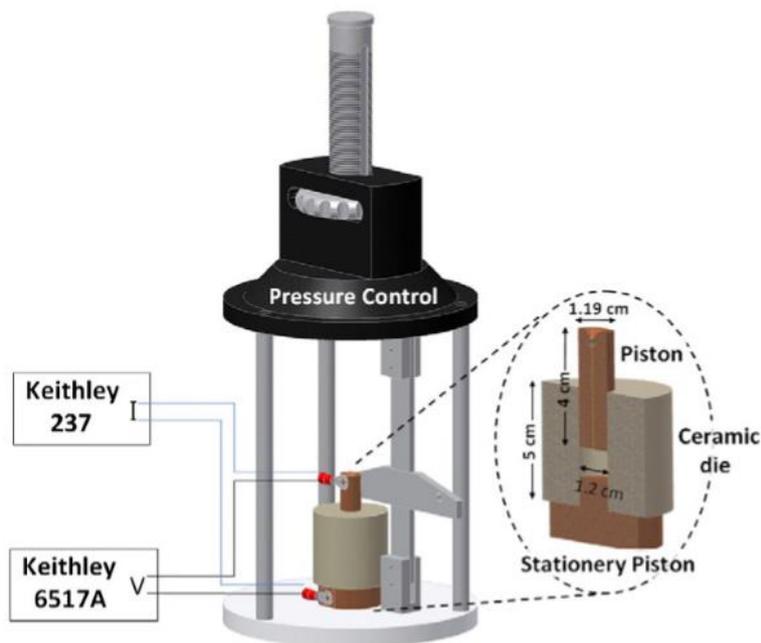


Fig.1.6: esempio di moderno apparato sperimentale utilizzato per le misure di conducibilità delle polveri sotto pressione [5].

La conducibilità elettrica può dipendere da una serie differente di fattori prevalentemente fisici, tra cui il numero di coordinazione riferito ai contatti tra particelle vicinali; la sua dipendenza rispetto al grado di pressione delle polveri è rappresentata in fig.1.7. Si possono convenzionalmente distinguere tre differenti fenomeni durante la fase di compattazione: in un primo momento (tratto A del grafico) si ha un assestamento della polvere, la quale tende a

disgregarsi facilmente senza formare un compatto coerente; segue poi una fase in cui i grani subiscono una deformazione elastoplastica (tratto B), aumentando la propria area di contatto e formando un aggregato che rimane comunque piuttosto fragile e con una pronunciata tendenza a sgretolarsi. Quest'ultimo tratto è quello più definito secondo studi in letteratura, e la cui natura dipende fortemente dalla tipologia di campione testato così come dalla forma dei grani [4]. Infine aumentando ulteriormente la pressione si giunge ad una condizione di plateau (tratto C) a conducibilità costante, in cui si ha una chiusura delle porosità internamente al compatto. Da notare come in quest'ultimo stadio il valore di σ rimanga inferiore rispetto a quello di un materiale massivo: ciò è dovuto al fatto che all'interno del compatto siano comunque presenti dei bordi di grano, i quali agiscono come impurezze influenzando negativamente le performance del compatto. Quest'ultimo nell'ultima fase di pressatura risulta particolarmente coerente e disgregabile solo attraverso l'utilizzo di mulini o macinatori; inoltre la forma e le dimensioni originarie dei grani vengono alterate irreversibilmente.

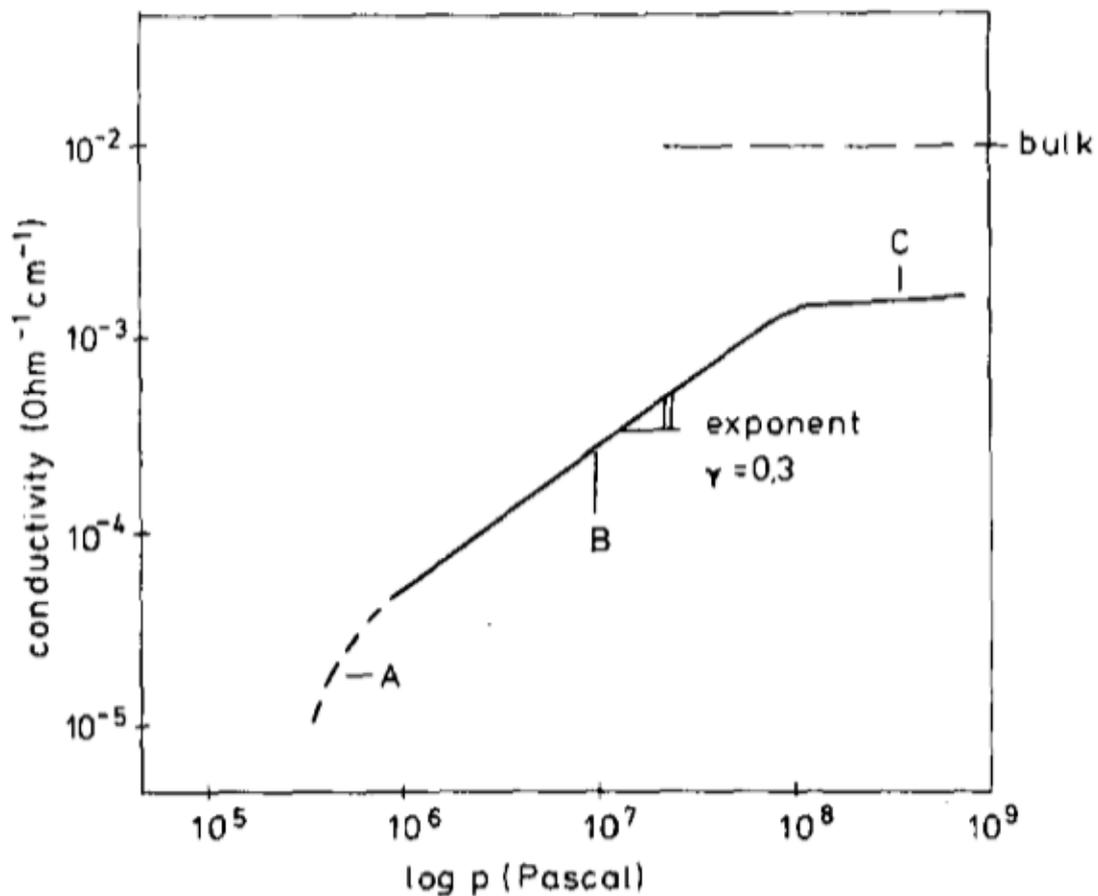


Fig.1.7: andamento del valore di conducibilità elettrica in funzione della pressione per campioni di polvere conduttiva; è possibile distinguere le fasi di riarrangiamento dei grani (A), la loro deformazione elastoplastica (B) e la chiusura delle porosità con il raggiungimento di un plateau di conducibilità (C) [4].

Come testimoniato da diverse fonti in letteratura [5][6] i dati ottenuti risultano essere fortemente dipendenti dall'altezza iniziale della colonna di polvere interna al case, pertanto

per garantire una buona riproducibilità delle prove sperimentali occorre dosare accuratamente il quantitativo di polvere da introdurre nel porta-campione: esiste infatti un valore caratteristico di ogni tipologia di campione in funzione di quella che è la sua densità apparente, e conseguentemente la sua forma e dimensione. Se il quantitativo introdotto è inferiore alla soglia critica il campione è maggiormente suscettibile a effetti parassiti quali la riorientazione delle particelle poiché ve n'è una frazione importante a diretto contatto con le pareti della camera contenitiva; di contro utilizzare quantità superiori alla soglia raccomandata porta all'insorgere di gradienti di pressione, quindi anche di densità molto elevati che compromettono l'attendibilità dell'esperimento. In fig.1.8 è possibile capire come la densità e la conducibilità elettrica evolvano al variare della pressione per differenti tipologie di polvere testata; nel primo grafico (fig.1.8a) si possono distinguere a prescindere dal tipo di filler due tratti lineari distinti: il primo mostra una densificazione che nelle regioni a bassa pressione è dovuta alla ri-orientazione e alla rottura di aggregati debolmente legati ad opera della frizione tra particelle vicinali. Superato il punto di transizione il secondo tratto invece mostra una densificazione più marcata frutto della deformazione elastoplastica degli aggregati, con una diminuzione della distanza tra particelle primarie che li costituiscono; grafici del tutto analoghi sono presenti in letteratura anche per il confronto tra conducibilità e densità. Nel secondo grafico (fig.1.8b) viene invece mostrata l'evoluzione della conducibilità elettrica con l'aumento della pressione: il dato più sorprendente riguarda il comportamento di nanoparticelle come i CNTs e il grafene, teoricamente più performanti di altre polveri, che qui mostrano valori di σ molto inferiori ai campioni in grafite; ciò prova come per questa tipologia di filler a ridotte dimensioni i contributi di resistenza superficiale diventino più importanti e penalizzanti in questi test, dato l'elevato rapporto area superficiale/volume che li caratterizza.

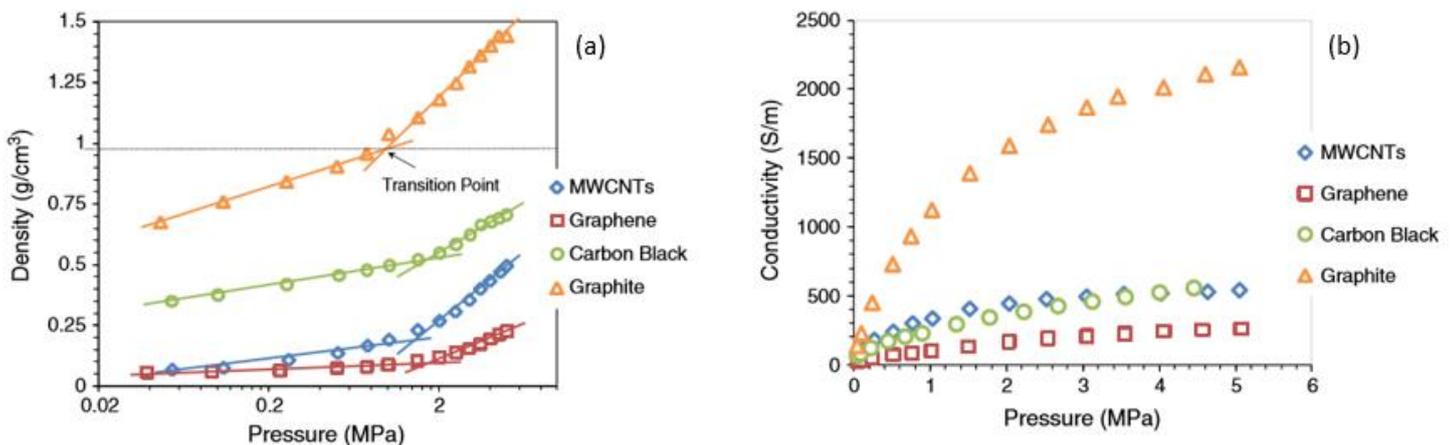


Fig.1.8: evoluzione della densità (a) e della conducibilità elettrica (b) al variare della pressione per differenti tipologie di polvere carboniosa [5].

Dal punto di vista prettamente chimico sono davvero pochi i fattori d'interesse: i migliori risultati in termini di conducibilità elettrica si ottengono per un maggior grado di grafitizzazione delle polveri carboniose; studi scientifici invece testimoniano come la

presenza di impurezze superficiali come ossigeno e zolfo non influenzi in maniera importante il valore di σ contrariamente a quanto ipotizzato teoricamente [7]; quest'ultima considerazione vale specialmente per i carbon black, che per via dei loro metodi di sintesi presentano un maggior numero di impurezze chimiche superficiali rispetto ai CNTs.

1.3. Compound elettricamente conduttivi a base polimerica

La scelta del processo produttivo idoneo tra quelli maggiormente diffusi in funzione delle proprietà finali che si vogliono ottenere dal compound è una prima fase cruciale. In generale lo scopo è di preservare il più possibile l'AR delle cariche al fine di contenerne la concentrazione all'interno della matrice. I processi più utilizzati sono convenzionalmente tre: il compounding in soluzione, la polimerizzazione in situ e il mixing del fuso polimerico. Il primo è in grado di garantire un'eccellente dispersione del filler a causa della bassa viscosità del mezzo impiegato, sebbene abbia un notevole impatto sulla salute dell'uomo e dell'ambiente per via dell'utilizzo massivo di solventi organici; va inoltre aggiunto che per garantire un buon livello di dispersione vengono solitamente impiegati ultrasuoni, i quali sono potenzialmente in grado di compromettere l'AR delle cariche. La polimerizzazione in situ favorisce la formazione di un'interfaccia di legame stabile tra il polimero e il rinforzante, con un buon grado di dispersione, non essendo tuttavia ad oggi un processo commercialmente a buon mercato. Infine il melt mixing è tra tutti quello più diffuso a livello industriale per la realizzazione di compound polimerico con un ottimo grado di dispersione e distribuzione della carica; gli inconvenienti maggiori risultano essere una più difficile lavorabilità del fuso a causa di un possibile aumento di viscosità dovuto all'aggiunta del filler, oltre ad una possibile diminuzione dell'AR di quest'ultimo a valle del processo. È comunque possibile ovviare a questi inconvenienti, o quantomeno limitarne gli effetti sulle proprietà finali del materiale con un'attenta progettazione e controllo del metodo di produzione. Di norma le cariche introdotte all'interno del materiale polimerico si presentano sotto forma di agglomerati con taglie di qualche centinaio di μm costituiti da particelle primarie; queste sono tenute insieme da forze di interazione debole di tipo Van der Waals, per cui una prima fase prevede l'applicazione di sforzi di taglio in fase di lavorazione in grado di vincere la coesione di questi aggregati, operando una miscelazione dispersiva delle cariche; una volta ultimato questo primo step occorre poi cercare di ottenere una distribuzione il più possibile omogenea (fig.1.9). Quest'ultima considerazione ha una valenza generale; per alcune tipologie di applicazione risulta più utile bilanciare i differenti gradi di dispersione e distribuzione al fine di ottenere specifiche proprietà. A tale scopo vengono impiegati degli estrusori: questi possono presentare una o due viti rotanti, venendo distinti in monovite e bivate. Quest'ultima categoria è quella maggiormente utilizzata in linea di produzione, poiché in grado di impartire maggiori sforzi di taglio al materiale grezzo garantendo così una più efficiente lavorazione; in questo senso esiste un'ulteriore suddivisione in co-rotanti o controrotanti a seconda che il verso di rotazione delle viti sia rispettivamente lo stesso o opposto. Nel primo caso rispetto al secondo la macchina per via della propria configurazione è in grado di amplificare lo shear esercitato sul polimero.

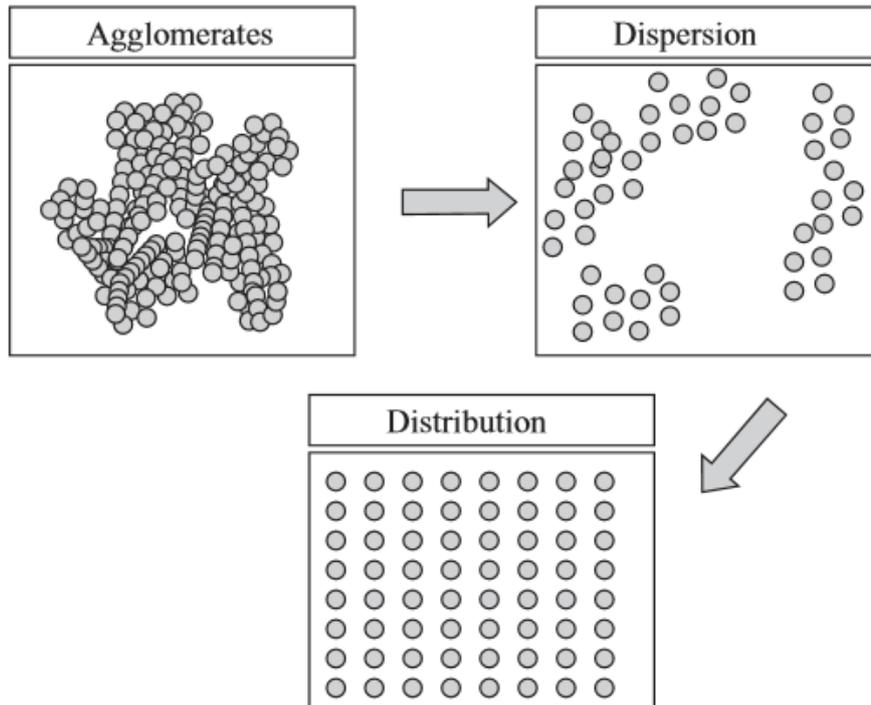


Fig.1.9: variazione della struttura della carica nel corso dei differenti step caratterizzanti il processo di melt mixing [8].

L'apparato in sé (fig.1.10) consiste di una tramoggia, per mezzo di cui vengono introdotte le materie prime da lavorare, e un cilindro contenitivo in acciaio termicamente condizionato all'interno del quale ruotano le viti azionate da un'unità motrice; queste presentano un profilo che può essere variato a seconda delle esigenze tramite l'impiego di elementi dalle differenti funzionalità: dal trasporto alla distribuzione e dispersione (fig.1.11), o all'occorrenza componenti di retroflusso utili ad aumentare il tempo di residenza del materiale all'interno dell'estrusore.

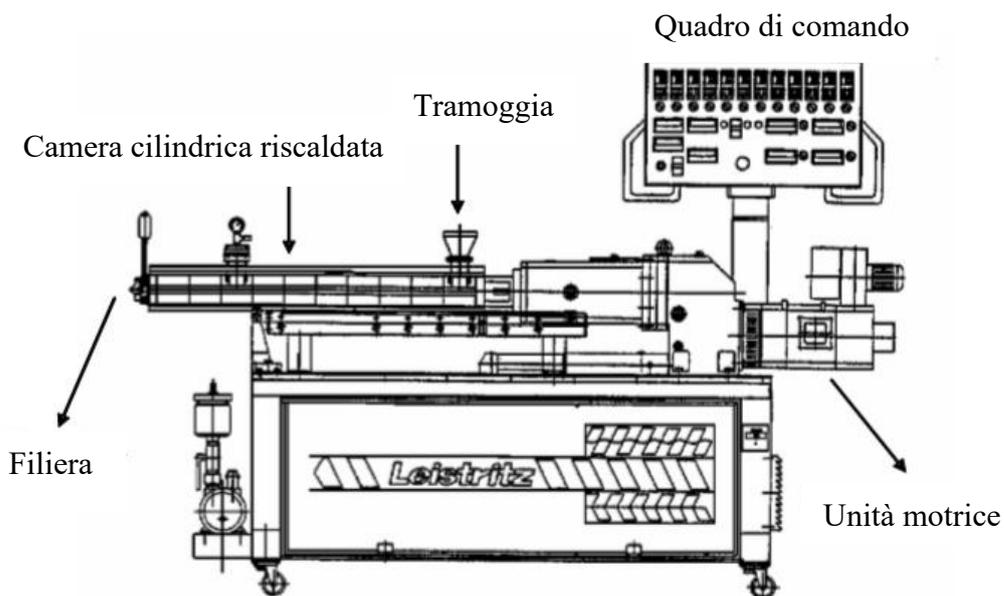


Fig.1.10: visione d'insieme di un estrusore per la produzione di compound polimerico [9].

Il corpo in acciaio è anch'esso componibile (fig.1.12), dando la possibilità di introdurre nel senso del suo sviluppo uno o più bocche secondarie di alimentazione, necessarie per l'introduzione di filler ad alto AR senza che questi vengano sottoposti ad un'eccessiva sollecitazione meccanica e conseguentemente subiscano un'alterazione della forma. Infine è presente una filiera attraverso cui viene estruso il compound, in seguito raffreddato tramite un bagno in acqua e dimensionato per mezzo di una taglierina.

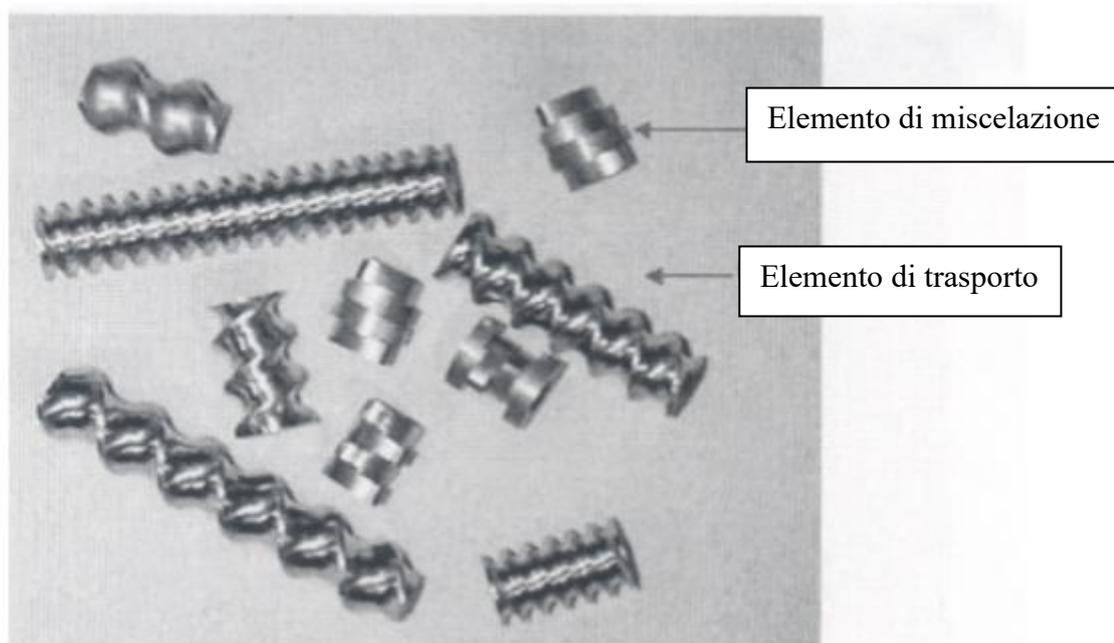


Fig.1.11: vista d'insieme di alcuni elementi che compongono il profilo vite di un estrusore [9].



Fig.1.12: elementi costituenti la camera di contenimento di un estrusore bivate [8].

Ogni volta che si progetta un materiale composito a base polimerica elettricamente conduttivo è necessario essere a conoscenza del quantitativo di carica utile a produrre un incremento significativo del valore di σ ; tale quantità prende il nome di soglia di percolazione (P_c), e rappresenta il limite di concentrazione al di sotto del quale le performance elettriche sono regolate dal carattere della matrice secondo quello che viene definito “regime non metallico” in cui le cariche organizzate sottoforma di aggregati costituiscono delle seconde fasi tra loro isolate; superato il valore di P_c di contro si raggiunge il così detto “regime metallico”

caratterizzato da un elevato grado di conducibilità elettrica, la cui variazione in questo scenario è regolata dalla seguente espressione:

$$\sigma \approx (P - P_c)^t$$

dove P è la concentrazione di filler conduttivo e t l'esponente universale della teoria percolativa, il quale solitamente assume un valore circa pari a 2 [10]. In fig.1.13 è mostrato un esempio di curva di percolazione per un composito a base polimerica elettricamente conduttivo: è possibile vedere come in funzione della variazione del quantitativo di carica all'interno della matrice si passi bruscamente da un comportamento proprio di un materiale isolante ad uno tipico di un conduttore elettrico; ciò avviene in seguito alla formazione di un reticolo di cariche in mutuo contatto l'una con le altre in corrispondenza del limite rappresentato da P_c .

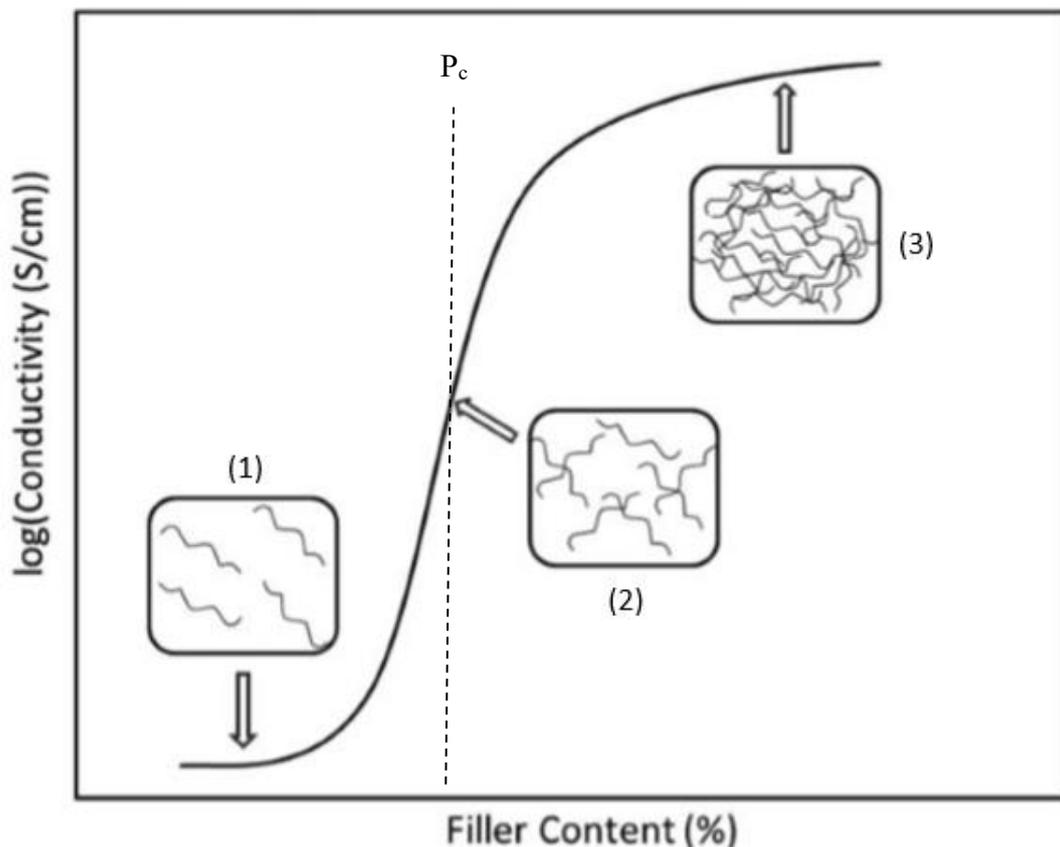


Fig.1.13: andamento del valore di conducibilità in funzione della percentuale di carica utilizzata nel compound; è possibile distinguere: (1) regime “non-metallico”, (2) raggiungimento della soglia di percolazione P_c con formazione del network conduttivo, (3) regime “metallico” [1].

Tale reticolo viene comunemente detto network percolativo e permette alle cariche elettriche di fluire attraverso il composito. All'atto pratico è tuttavia necessario limitare il valore di P_c al fine di evitare di compromettere le proprietà meccaniche finali del manufatto, oltre a

contenere i costi di produzione e agevolare la fase di mixing senza incrementare eccessivamente la viscosità del fuso durante il processo di estrusione; a tale scopo alcuni studi in letteratura [10] hanno confermato come la soglia di percolazione sia fortemente dipendente dall'AR delle cariche introdotte (fig.1.14) secondo la seguente relazione:

$$P_c = \frac{0,6}{AR}$$

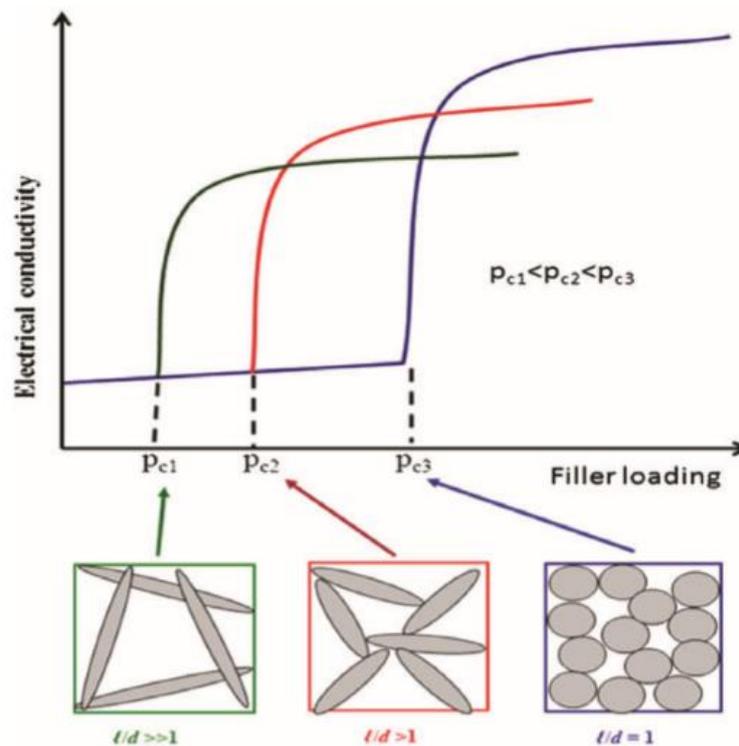


Fig.1.14: soglia di percolazione P_c al variare dell'AR della carica conduttiva [10].

Al fine di ottenere efficacemente un network percolativo occorre bilanciare gli effetti di mixing dispersivo e distributivo durante la fase di processo: i risultati migliori in questo senso si ottengono puntando ad un maggior grado di dispersione ed una omogeneità di distribuzione contenuta cercando di preservare l'AR del filler; in caso contrario si incorre nella formazione di agglomerati o cariche isolate all'interno della matrice senza che vi sia alcun punto fisico di contatto con formazione di un reticolo conduttivo vero e proprio (fig.1.15).

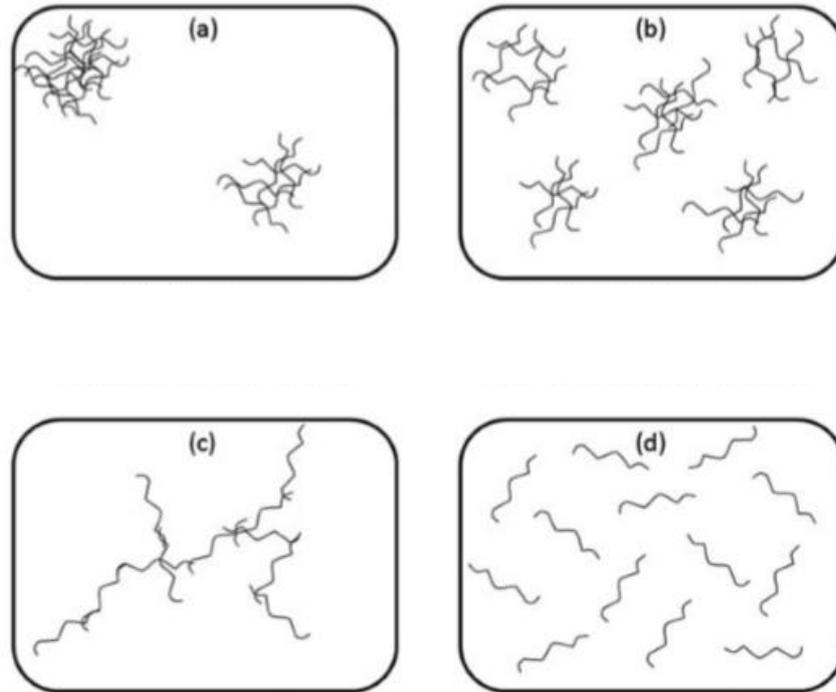


Fig.1.15: effetto di differenti gradi di dispersione e distribuzione di carica all'interno della matrice polimerica: (a) agglomerazione dovuta a scarsa dispersione e distribuzione, (b) agglomerazione in seguito a scarsa dispersione con una buona distribuzione, (c) percolazione frutto di scarsa distribuzione ma buona dispersione, (d) omogeneità completa dovuta ad alti gradi di dispersione e distribuzione [1].

Oltre a questo meccanismo ne esiste poi un altro basato sulla conduzione per effetto tunnel: quando le cariche sono tra loro adiacenti senza però che sussista un effettivo contatto fisico tra le rispettive superfici gli elettroni possono vincere le barriere di potenziale dovute all'interposizione della matrice fra i filler, e conseguentemente trasferirsi localmente generando un flusso elettrico all'interno del composito. La conducibilità derivante è fortemente dipendente da un parametro definito come distanza di tunneling (ξ) secondo una legge di proporzionalità inversa [11]. Il valore di ξ è caratteristico di ogni tipologia di carica come mostrato in tab.1.1, tuttavia risulta sempre essere inferiore ai 10 nm per via della fisica alla base del fenomeno di conduzione.

Tipologia di carica	Distanza di tunneling ξ [nm]
Grafene	9,22
Nano-sfere	1,50
CNTs	1,65
Nano-fibre	5,9

Tab.1.1: distanze di tunneling per differenti tipologie di cariche conduttive [11].

1.4. Caratterizzazione della conducibilità elettrica di compositi polimerici

Il compound polimerico estruso sotto forma di spaghetti viene sottoposto ad un test di conducibilità secondo la normativa UNI EN ISO 3915: su di esso viene applicata una pasta d'argento al fine di migliorare il contatto con gli elettrodi, i quali generalmente presentano terminali a bocca di coccodrillo; essi vengono collegati ad un multimetro forzando il passaggio di un valore preimpostato di corrente (I) attraverso l'estruso misurando differenza di potenziale (ΔV). Di conseguenza il valore di resistenza viene ricavato secondo la consueta formula:

$$R = \frac{\Delta V}{I}$$

Dove R è la resistenza elettrica riportata in Ω , e I e ΔV rispettivamente la corrente e la differenza di potenziale in ampere [A] e volt [V].



Fig.1.16: spaghetti estruso con pasta d'argento applicata per eseguire test di conducibilità elettrica secondo normativa UNI EN ISO 3915.

Riferimenti bibliografici:

- [1]: Syed K.H. Gulrez, M.E. Ali Mohsin, Hamid Shaikh, Arfat Anis, Anesh Manjaly Pulose, Mukesh K. Yadav, Eng Hau P. Qua, S.M. Al-Zahrani, "A Review on Electrically Conductive Polypropylene and Polyethylene", Polymer composites-2014
- [2]: John Murphy, "Additives for Plastics Handbook", Elsevier (2001)
- [3]: Roger Rethon, "Fillers for Polymer Applications", Springer (2017)
- [4]: Karl-Joachim Euler, "The conductivity of compressed powders. A review", Journal of Power Sources, 3 (1978) 117 - 136
- [5]: Bernardo Marinho Marcos Ghislandi Evgeniy Tkalya Cor E.Koning Gijsbertus de With, "Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder", Powder Technology 221 (2012) 351-358
- [6]: A. Celzard, J.F. Mareche, F. Payot, G. Furdin "Electrical conductivity of carbonaceous powders", Carbon 40 (2002) 2801–2815
- [7]: Dana Pantea, Hans Darmstadt, Serge Kaliaguine, Christian Roy, "Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology", Applied Surface Science 217 (2003) 181–193
- [8]: PolyCond Consortium, "An Introduction to Conductive Polymer Composites", Smithers Rapra (2011)
- [9]: Rina Chokshi, Hossein Zia, "Hot-Melt Extrusion Technique: A Review", Iranian Journal of Pharmaceutical Research (2004) 3: 3-16
- [10]: Mohammad Jouni, David Djurado, Valérie Massardier and Gisèle Boiteux, "A representative and comprehensive review of the electrical and thermal properties of polymer composites with carbon nanotube and other nanoparticle fillers", Polym. Int 2017; 66:1237–1251
- [11]: G. Ambrosetti, C. Grimaldi, I. Balberg, T. Maeder, A. Danani and P. Ryser, "Solution of the tunneling-percolation problem in the nanocomposite regime", Physical Review B 81, 155434 (2010)

2. Parte sperimentale

2.1. Materiali utilizzati

Nel corso della fase sperimentale sono state testate differenti tipologie di polveri carboniose, fornite dall'azienda di compounding SIPsa. L'insieme dei filler sottoposti a prove di conducibilità elettrica è stato alquanto eterogeneo: tra i carbon black hanno figurato tipologie con dimensione media d_m degli aggregati rispettivamente di 44 μm , 63 μm , 66 μm , 98 μm e 129 μm , mentre per i nanotubi sono state analizzate due differenti taglie medie pari a 58 μm e a 85 μm . Inoltre è stato possibile testare due tipologie di fibre di carbonio riciclate, con pezzatura corta (circa 20 μm) e lunga (circa 200 μm), fornite dall'azienda Innovative Recycling. La classificazione dei campioni secondo il parametro d_m è stata eseguita a valle di un'analisi di alcune immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM) presso la sede di Alessandria del Politecnico di Torino; in questo modo per mezzo di alcune misurazioni a mano è stato possibile ricavare un certo numero di dimensioni caratteristiche utili a distinguere le differenti polveri.

2.2. Apparato sperimentale

Per testare la conducibilità elettrica di differenti filler carboniosi sotto pressione è stato utilizzato uno strumento come in fig.2.1: esso è costituito da due viti in acciaio zincato aventi filettatura M10, opportunamente lavorate al fine di ricavare due sedi per l'alloggiamento degli elettrodi, ed un corpo centrale in materiale plastico isolante costituito da polioossimetilene (POM, APSoplast® POM-H SL, Angst+Pfister) anch'esso lavorato sia per ricavare un foro filettato compatibile con la vite, sia per ottenere delle sedi compatibili con la morsa di uno stativo da banco. Il modello finale è stato progettato con un'architettura molto simile ad analoghi apparati sperimentali citati in letteratura [1][2][3], partendo da un precedente modello realizzato e in seguito modificato utilizzando il software di programmazione tecnica NX12®. Per eseguire le misure elettriche è stato utilizzato un multimetro Hewlett Packard modello 4263B (leggibilità di 0,001 $\text{m}\Omega$, fig.2.3) opportunamente configurato per restituire in output resistenza e reattanza dei vari campioni.

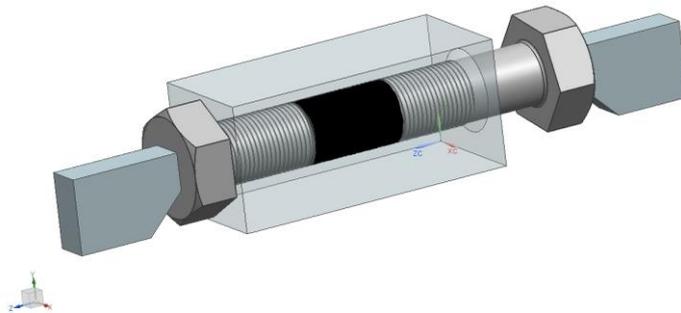
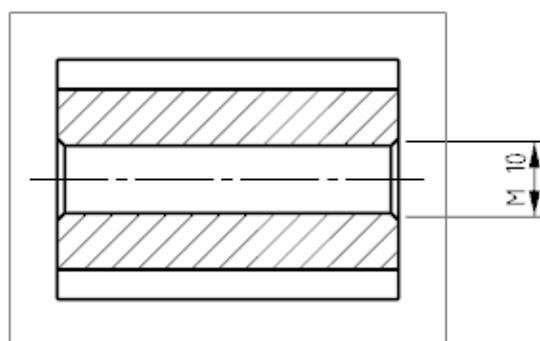
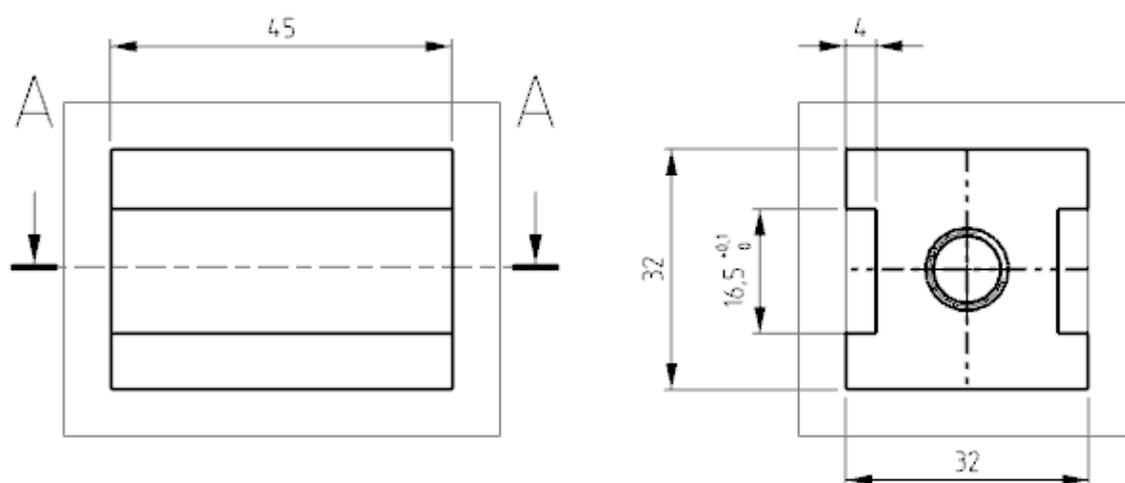


Fig.2.1: assieme dell'apparato sperimentale; è possibile notare la configurazione in esercizio con entrambi gli elettrodi inseriti nelle sedi, una vite in battuta e una in compressione e la colonna di polvere (in nero) compattata all'interno del case.



Sezione A-A

Fig.2.2: tavola di progetto in CAD del case polimerico, versione definitiva in POM bianco.

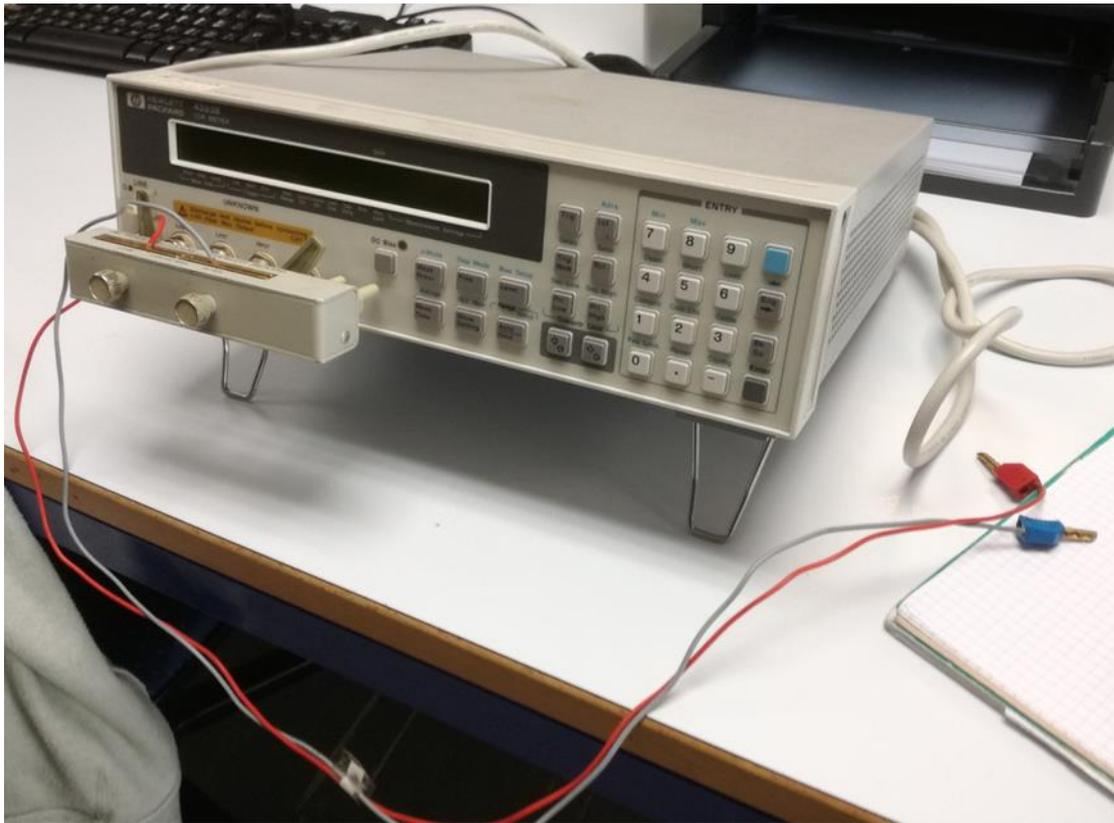


Fig.2.3: multimetro HP modello 4263B utilizzato nel corso della fase sperimentale.

2.2.1. Prototipo

Il modello originale era inizialmente caratterizzato da dimensioni inferiori relativamente all'area trasversale, oltre che dall'assenza di sedi di bloccaggio per le morse dello stativo da banco; inoltre il materiale plastico con cui in prima battuta è stato realizzato il corpo centrale era in poliuretano termoplastico (TPU, SikaBlock® M960, Sika). Queste caratteristiche iniziali si traducevano in una scarsa stabilità durante l'applicazione della coppia meccanica, compromettendo la riproducibilità delle misure. Il TPU si è dimostrato più suscettibile all'esposizione ai solventi durante la fase di pulizia e rimozione dei residui carboniosi dal case; è stata inoltre riscontrata mediante prove preliminari di serraggio in laboratorio (con il sistema privo di polveri al suo interno) anche una minor resistenza meccanica e all'attrito durante l'applicazione della coppia. Questo aspetto ha limitato il range iniziale di sollecitazione ad un massimo di 2.3 Nm al fine di evitare un danneggiamento della filettatura, recuperabile solo con una successiva operazione di maschiatura. In fig.2.4-2.5 è possibile notare l'effetto dell'eccesso di sollecitazione sulla parte interna del sistema.

Inizialmente per le misure elettriche è stato scelto come strumento un multimetro modello Agilent 34405A (HP, leggibilità 0,001 m Ω), salvo poi passare al 4263B della HP; il motivo era legato al fatto che l'Agilent 34405A, invertendo la posizione degli elettrodi, misurava un valore di resistenza elettrica con una differenza anche di 10 Ω tra le diverse configurazioni. Questo giustifica anche come la sperimentazione, che in prima battuta avrebbe dovuto essere condotta in DC, è stata in seguito eseguita in AC.

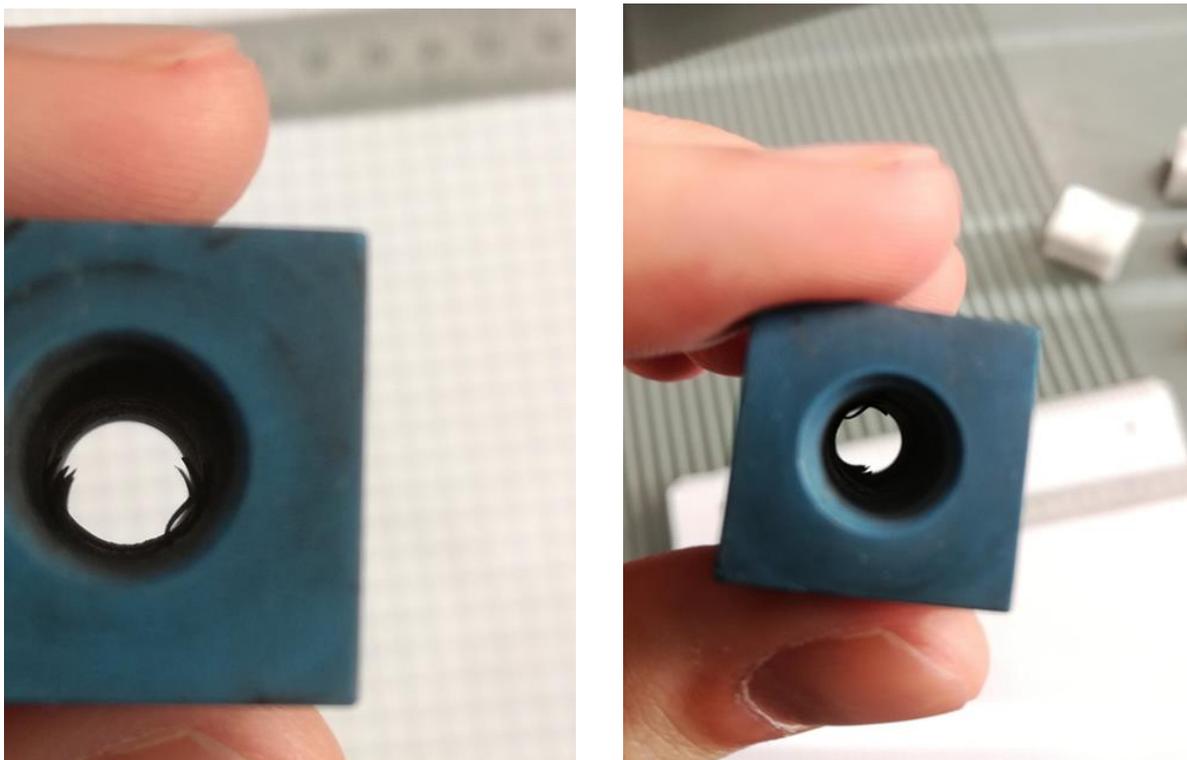


Fig.2.4-2.5: particolare del filetto usurato per l'eccessiva sollecitazione meccanica, versione prototipo in TPU.



Fig.2.6: semilavorato di partenza in poliuretano termoplastico M960 della Sikablock®.

Successivamente si è passati ad un secondo prototipo, mantenendo inalterate le dimensioni, in POM nero; come semilavorato di partenza si è utilizzato uno scarto da officina sottoposto ad un'analisi FTIR mediante uno spettrometro IR Nicolet iS5 (Thermoscientific, fig.2.9) al fine di verificare la composizione chimica del materiale. A tale scopo è stata asportata dallo scarto una scheggia di piccole dimensioni mediante l'utilizzo di un taglierino; la si è poi posta sulla pedana porta-campione per poi procedere con l'acquisizione dati. Lo spettro ottenuto è mostrato in fig.2.10 e confrontato con un analogo trovato in letteratura [4] si può dimostrare l'effettiva composizione chimica del pezzo, e di conseguenza identificare in maniera univoca la tipologia di polimero. Il blocco è stato poi lavorato secondo il progetto iniziale per ottenere

una versione utilizzabile per saggiare l'affidabilità del nuovo materiale plastico utilizzato, sia nei confronti del solvente che come tenuta meccanica.

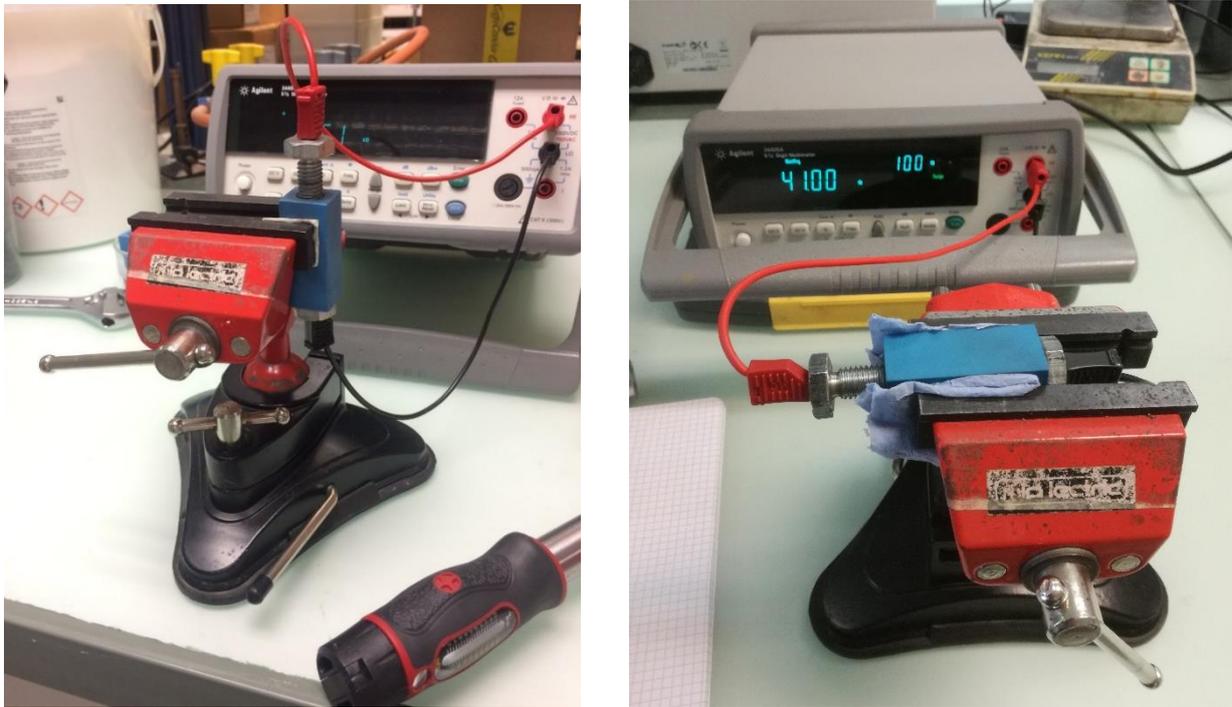


Fig.2.7-2.8: prototipo del sistema utilizzato in configurazione di test: verticale (a sinistra) e orizzontale (a destra).



Fig.2.9: spettrometro IR modello Nicolet iS5 (Thermoscientific) utilizzato per la caratterizzazione chimica del materiale per la realizzazione di parte della seconda versione prototipo.

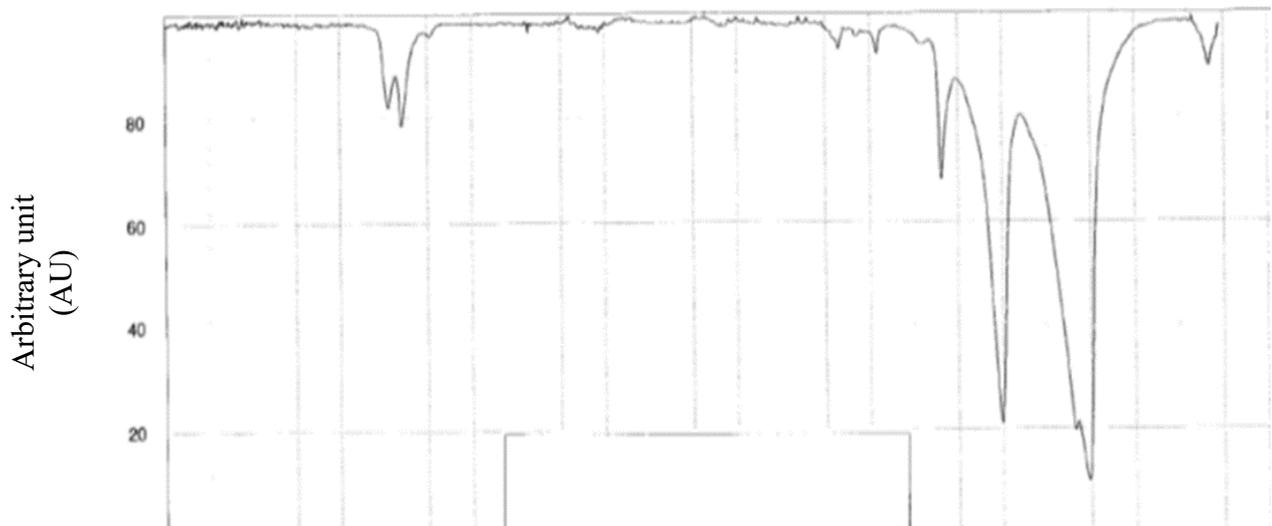
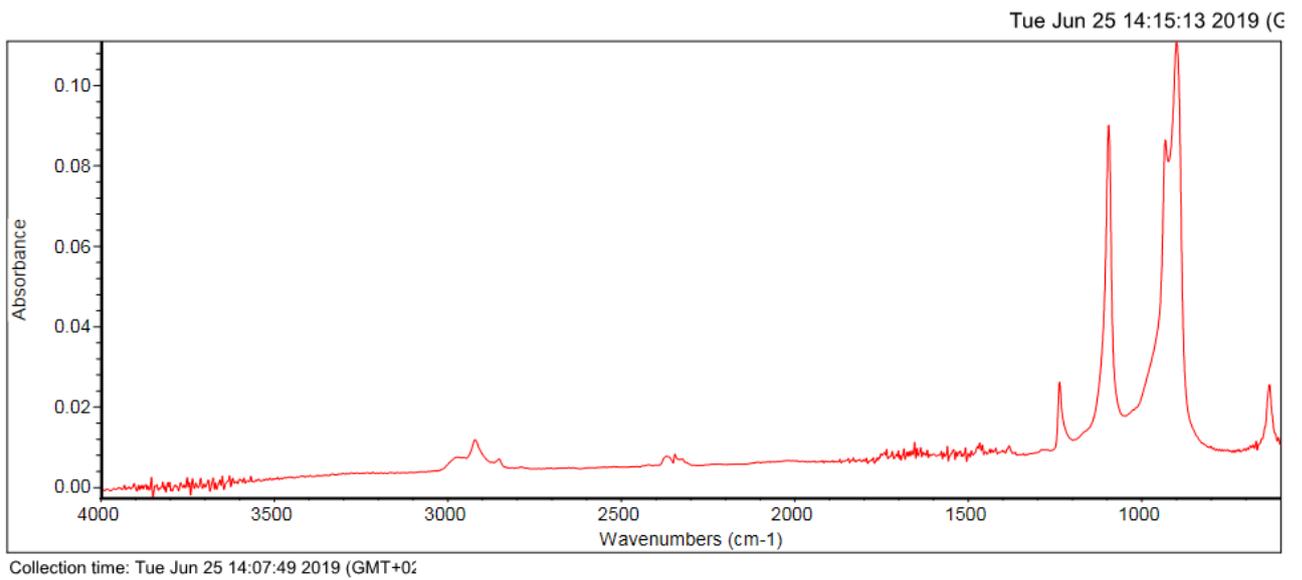


Fig.2.10-2.11: output di analisi FTIR del campione in POM nero utilizzato per la seconda versione prototipo, confrontato con un analogo riferimento in letteratura [4].

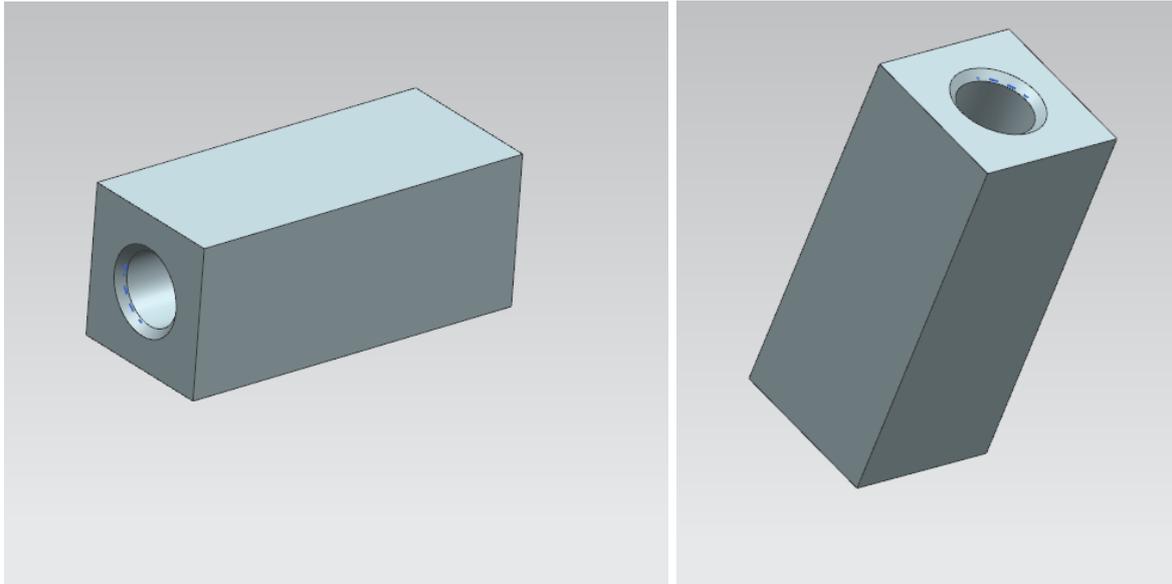


Fig.2.12-2.13: visione 3D in NX12® per la versione prototipo del case polimerico.

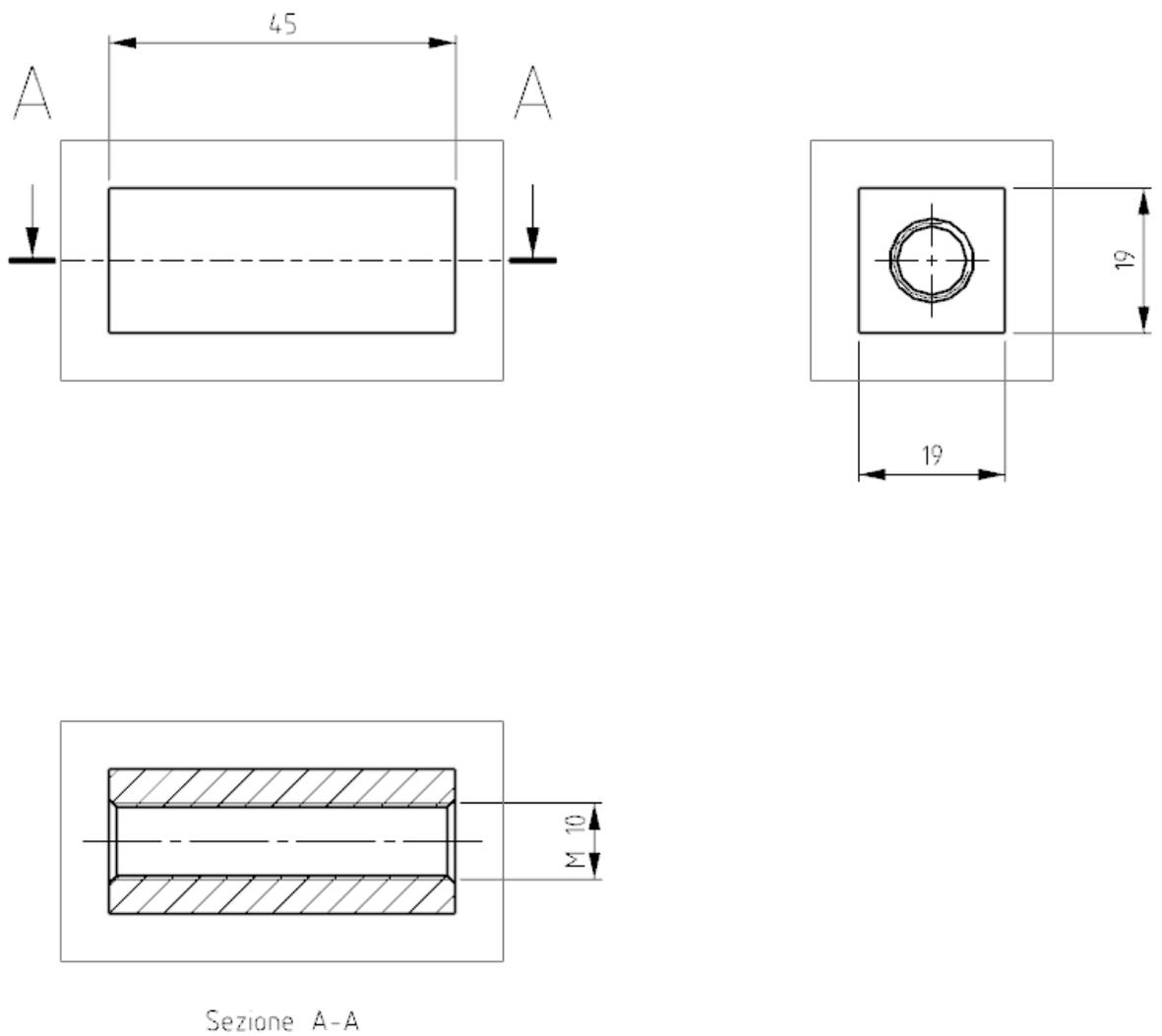


Fig.2.14: tavola di progetto in CAD del case polimerico, versione prototipo in TPU.

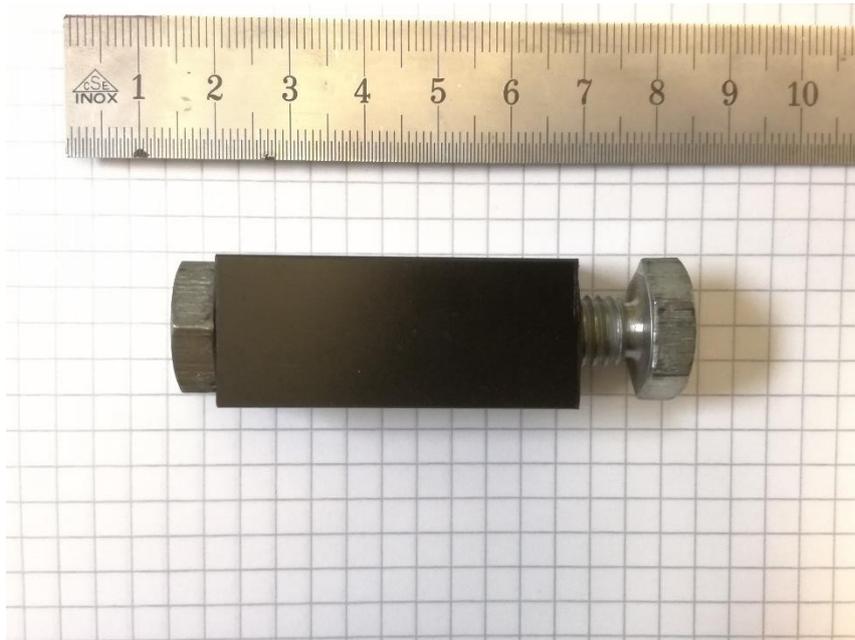


Fig.2.15: seconda versione prototipo in POM nero.



Fig.2.16: multimetro modello Agilent 34405A (HP) inizialmente utilizzato per le misure preliminari in DC.

2.2.2.Sviluppo della versione definitiva dell'apparato

Terminata la prima fase di test sui prototipi, si è deciso di realizzare la versione definitiva del sistema utilizzando come semilavorato di partenza una barra in POM del diametro di 50 mm e lunghezza 0,4 m, la quale è stata opportunamente lavorata alle macchine utensili per ottenere la forma finale del case polimerico; la scelta è ricaduta su un materiale bianco per un maggior contrasto con le polveri carboniose, in modo da evidenziare più efficacemente gli eventuali residui da rimuovere durante la fase di pulizia. Similmente ad altri sistemi presenti in letteratura, è necessario che il porta-campione sia costituito da un isolante, così da forzare il passaggio di corrente longitudinalmente da un elettrodo all'altro attraverso la colonna di polvere. Per quanto riguarda il prototipo, il parallelepipedo ottenuto dalla fase di lavorazione aveva una sezione 19x19 mm; per la versione definitiva si è passati ad un'area trasversale maggiore del valore di 32x32 mm. Con questo accorgimento si è evitato un contatto tra le estremità delle teste delle viti e la morsa metallica dello stativo, facendo sì che non vi fossero cortocircuiti da contatto durante l'esecuzione della prova. Sempre rispetto al prototipo iniziale sono state progettate e ricavate delle sedi al fine di agevolare l'accoppiamento con la morsa e garantire staticità durante l'applicazione della coppia meccanica nel corso della prova; senza questo espediente il sistema tendeva a non tenere la posizione a causa dello scarso grip con l'ancoraggio da banco. Inizialmente il sistema privo di scanalature veniva disposto verticalmente; in seguito le scanalature sono state progettate in modo da fissare l'apparato in posizione orizzontale. La scelta di adottare questa configurazione era essenzialmente dovuta ad una maggior facilità nell'applicazione della coppia per mezzo della chiave dinamometrica. Successivamente disponendo di una morsa da banco fissa in grado di garantire una maggior tenuta si è tornato ad adottare una posizione verticale. Secondo alcune ipotesi sviluppate durante la fase di sperimentazione quest'ultimo orientamento eviterebbe la sedimentazione delle polveri tra le creste della filettatura rispetto ad una configurazione orizzontale, e conseguentemente ulteriori gradienti di pressione dovuti alla presenza di zone in cui il campione è meno sollecitato perché schermato dal filetto. Relativamente alle viti si è arbitrariamente scelta come base di lavoro uno standard con filettatura M10, su cui sono state effettuate alcune lavorazioni all'utensile al fine di ottenere un foro interno alla testa del diametro di 4 mm, sede per gli elettrodi del multimetro, oltre che una spianatura della testa stessa per garantire un appoggio saldo per il calibro in fase di misurazione dell'altezza della vite superiore nel corso della prova; infine è stata ricavata una gola di raccordo alla congiunzione tra la vite e la testa per garantire che questa (nello specifico quella inferiore), al massimo dell'avvitamento andasse in battuta con la superficie del porta-campione, garantendo la tenuta delle polveri.



Fig.2.17: tondo in POM bianco della Angst+Pfister, semilavorato di partenza per la realizzazione del portacampione [5].

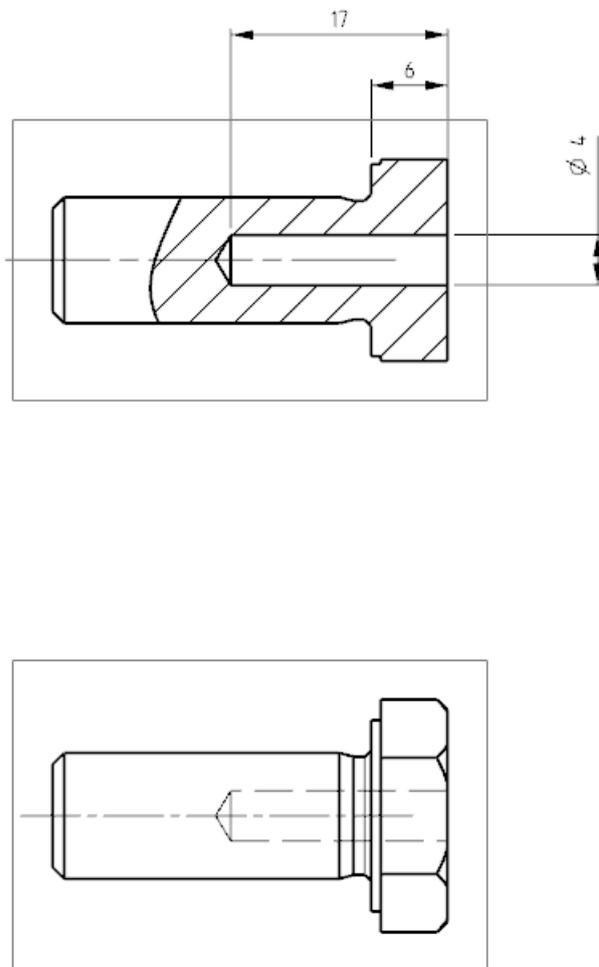


Fig.2.18: tavola di progetto realizzata in CAD delle viti a testa esagonale filettatura M10; in sezione è evidenziata la presenza del foro circolare di diametro 4 mm, sede di alloggiamento degli elettrodi, oltre che dei raccordi di scarico (gole) alla congiunzione testa-corpo della vite.

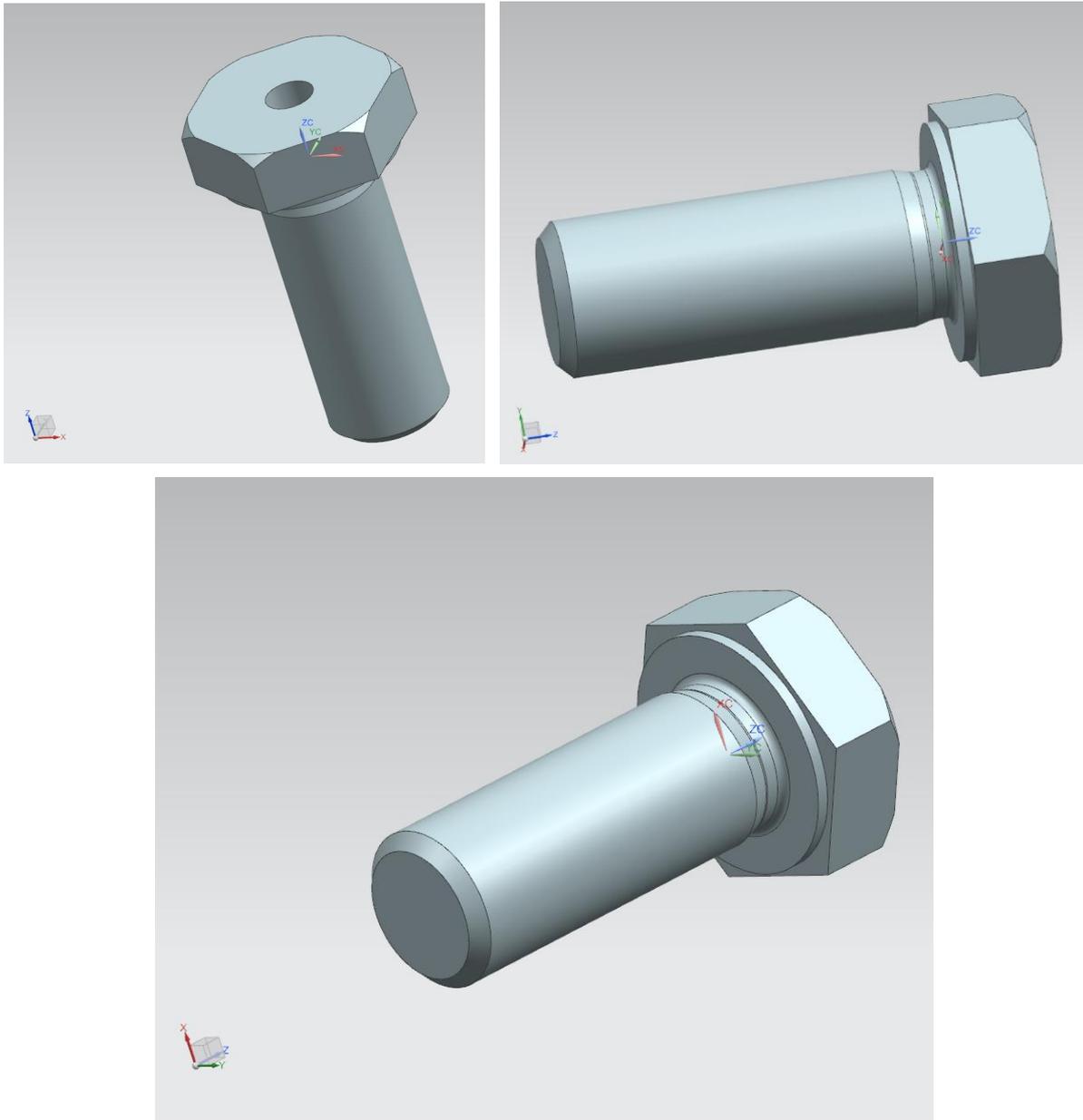


Fig.2.19-2.21: visione 3D in NX12® per il progetto delle viti di sistema.

2.2.3. Protocollo operativo del test

Il protocollo sviluppato per garantire una buona riproducibilità delle misure di test prevede che ogni tipologia di polvere venga prima deposta in un contenitore cilindrico in plastica e sottoposta ad una miscelazione mediante un mixer TURBULA® modello T2F (WAB Group, fig.2.34); questa operazione, che dura all'incirca dai 3 ai 5 minuti, consente di omogenizzare la distribuzione granulometrica in fase di carica del sistema, garantendo una ripetibilità dell'esperimento. Parallelamente vengono eseguite delle misure di impedenza a vuoto sul sistema, privo di polveri al suo interno, applicando una coppia meccanica (pari a 40 Nm) che ha il compito di serrare le viti portandone le estremità a contatto, creando un cortocircuito; prima di eseguire questa operazione è importante pulire con un panno imbevuto di solvente (alcol etilico) sia le viti che i puntali degli elettrodi, al fine di eliminare impurità organiche

che altrimenti altererebbero le misure. I valori d'interesse sono rispettivamente resistenza a vuoto R_0 , reattanza a vuoto X_0 e sporgenza della vite superiore a completo serraggio h_0 ; questi andranno poi sottratti ai dati sperimentali per quantificare il comportamento elettrico intrinseco dei campioni. Oltre alla chiave in questa prima fase, come pure in quella sperimentale, è stato utilizzato un calibro digitale modello S_Cal EVO (Sylvac, leggibilità di 0,01 mm) per valutare l'altezza della colonna di polvere carboniosa; lo strumento è anche dotato di un supporto montabile che garantisce una maggior stabilità e precisione in fase di misura. Una volta registrati i dati di onset e terminata la fase di mixing delle polveri, queste vengono caricate all'interno dell'apparato sperimentale; per una maggior riproducibilità per ogni tipologia di filler viene utilizzata la stessa quantità in grammi per ogni prova. Tale quantità corrisponde sempre al completo riempimento del case ed è caratteristico di ogni polvere in base alla sua densità apparente. L'operazione di carica dei campioni viene eseguita facendo uso di una bilancia da laboratorio modello SE 1202 (VWR®, leggibilità di 0,01 gr.), il cui assetto deve rigorosamente essere in bolla per una corretta pesata; è possibile calibrare l'inclinazione della piattaforma tramite i supporti di sostegno che svolgono anche la funzione di manopole regolatrici. Si esegue prima la tara sul case per poi introdurre la quantità di polvere tramite una spatola da laboratorio e un piccolo imbuto in materiale plastico, ricavato modificando un sottile porta-campione cilindrico, ottenendo così una bocca di dosaggio che non gravi sull'equilibrio del sistema durante il suo riempimento. Al termine della fase di carica la vite superiore viene leggermente serrata a mano per garantire il contenimento del campione prima di procedere al test vero e proprio, in cui il sistema viene bloccato mediante l'utilizzo di uno stativo o una morsa da banco. Mediante una chiave dinamometrica modello MANOSKOP 730/4 (STAHLWILLE, capacità 8-40 Nm e innesto da 17 mm) viene poi applicata una coppia meccanica, la quale di volta in volta andrà a comprimere le polveri modificandone lo stato di aggregazione interna; a causa della debole tenuta del materiale polimerico di partenza per il prototipo il range tollerato andava dagli 1.0 ai 2.3 Nm (facendo uso di una chiave da laboratorio a capacità ridotta), mentre per la versione definitiva in POM si sono scelti tre intervalli:

- 16-20 Nm, range a coppie “basse”

- Tre valori distinti, rispettivamente 24, 28 e 32 Nm, range a coppie “medie”

- 36-40 Nm, range a coppie “alte”

i cui aggettivi che li descrivono si riferiscono all'effettiva capacità della chiave dinamometrica. La scelta di distinguere tre differenti intervalli è legata alla volontà di seguire l'evoluzione del comportamento elettrico dei campioni con il progredire della prova. Per garantire l'acquisizione di dati il più possibile attendibili ogni qualvolta i valori letti dallo strumento non si sono presentati stabili si è ricorso ad una campionatura ad intervalli regolari, nello specifico dopo 5, 10 e 15 secondi; si è poi fatta una media aritmetica ottenendo un valore univoco. Vista la grande suscettibilità da parte del materiale polimerico agli sforzi meccanici e di attrito, e tenendo conto della bassa conducibilità termica del materiale ogni valore di coppia è stato applicato avendo l'accortezza di compiere avvitiamenti il più lenti e gradualmente possibile, in modo da evitare un eccessivo stress termomeccanico sulla filettatura interna la quale altrimenti si sarebbe danneggiata prematuramente. Per ogni punto della prova sono stati registrati sia i valori reali e immaginari dell'impedenza elettrica (rispettivamente resistenza e reattanza) al variare della frequenza sia la progressiva diminuzione della sporgenza della vite superiore, in un range di cinque punti: 100 Hz, 120 Hz, 1kHz, 10kHz e 100 kHz. Prima di ogni misura ci si è sincerati dell'effettiva bontà dei contatti elettrici tra le sedi presenti nelle

viti zincate e gli elettrodi, muovendo questi ultimi ad accoppiamento avvenuto e pulendoli con dell'alcol etilico nel caso in cui vi fosse un accumulo di impurità all'interfaccia. I dati così ottenuti sono stati prima registrati manualmente e organizzati in una tabella cartacea precedentemente redatta, e in seguito inseriti all'interno di un foglio Excel preimpostato in modo da avere un set di valori "conducibilità vs. densità del compatto di polveri" per ogni campione e un relativo grafico che ne riassume l'evoluzione durante le prove. Dopo aver testato l'ultimo punto di coppia la vite superiore è stata leggermente allentata a 40 Nm per facilitarne la rimozione nella successiva fase di pulizia dello strumento; dopo aver avuto cura di svitare anche la vite inferiore sono stati rimossi i residui di polvere, rigorosamente sotto cappa mediante l'ausilio di uno scovolino metallico da laboratorio. In seguito le tre parti del sistema sono state riposte in una vaschetta di alluminio e immerse in alcol etilico; il contenitore così riempito è stato posto in un sonicatore modello TRANSSONIC T420 (Elma®) e sottoposto ad un ciclo di depurazione in solvente tramite ultrasuoni della durata di 15 minuti. Una volta tolte dal contenitore le viti sono state semplicemente riposte su carta assorbente, avendo ben cura di non metterle a contatto con umidità, mentre il case è stato sciacquato sotto un getto d'acqua per eliminare i grumi di filler ancora presenti tra la filettatura interna. Questo è un passaggio molto importante, in quanto se bagnate le viti possono sviluppare all'interno dell'alloggiamento degli elettrodi dell'ossido in condizioni di corrosione ad umido, alterando la resistenza intrinseca del sistema e di conseguenza falsando le misure. Successivamente ad un'asciugatura manuale con carta assorbente è stata utilizzata una pistola ad aria compressa per eliminare i residui di solvente ed umidità dalle cavità dei pezzi che compongono il sistema, salvo poi procedere con un'altra misura; la pulizia è prevista anche per i contenitori di polvere carboniosa utilizzati nella fase di mixing: in questo caso l'interno viene prima svuotato del contenuto, soffiato con aria compressa per eliminarne i residui e pulito con un panno imbevuto di alcol etilico.

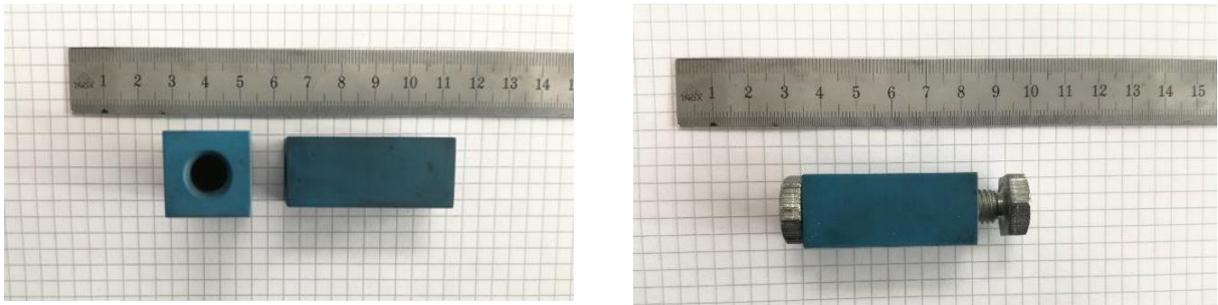


Fig.2.22-2.23: visione d'insieme della versione prototipo in TPU del sistema di sperimentazione.



Fig.2.24: particolare delle viti in acciaio zincato con filettatura M10 utilizzate per la realizzazione del sistema sperimentale.

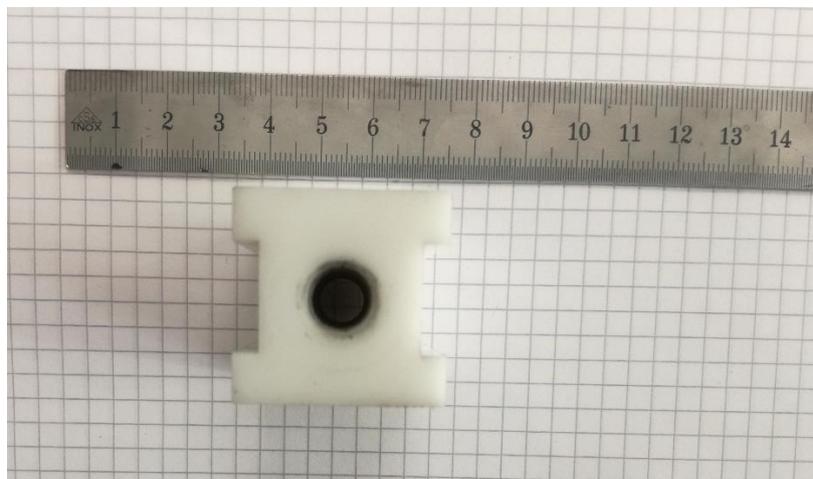
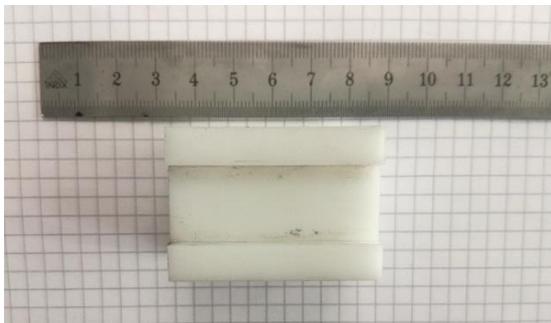


Fig.2.25-2.27: visione d'insieme del sistema sperimentale nella sua versione definitiva in POM.

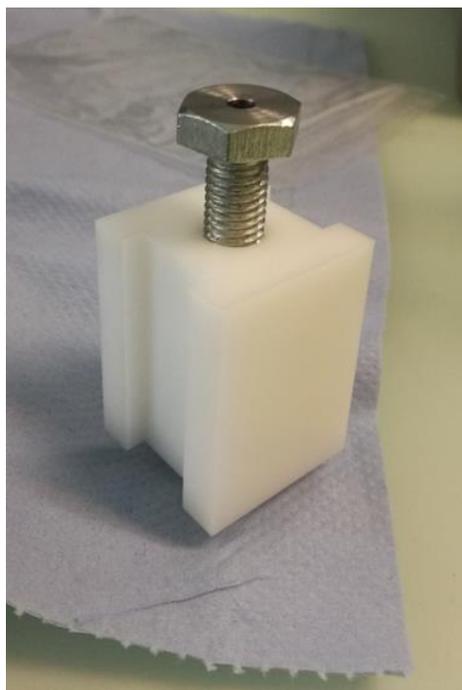


Fig.2.28: immagine del sistema sperimentale nella sua versione definitiva in POM.



Fig.2.29: bilancia digitale da laboratorio modello SE 1202 (VWR®, leggibilità di 0,01 gr.) utilizzata per il dosaggio delle polveri all'interno del sistema.



Fig.2.30: strumenti da laboratorio utilizzati nel corso della fase sperimentale; dal basso verso l'alto: scovolino metallico, spatola per il dosaggio delle polveri e imbuto in materiale plastico ricavato partendo dal taglio di un porta-campione.



Fig. 2.31: chiave dinamometrica modello MANOSKOP 730/4, (capacità 8-40 Nm, STAHLWILLE) utilizzata per impartire al sistema la coppia meccanica.



Fig. 2.32: sistema nella sua versione definitiva in POM inserito nella morsa dello stativo da banco tramite le sedi laterali nella sua configurazione orizzontale.



Fig. 2.33: sonicatore modello TRANSSONIC T420 (Elma®) utilizzato per la pulizia dello strumento.

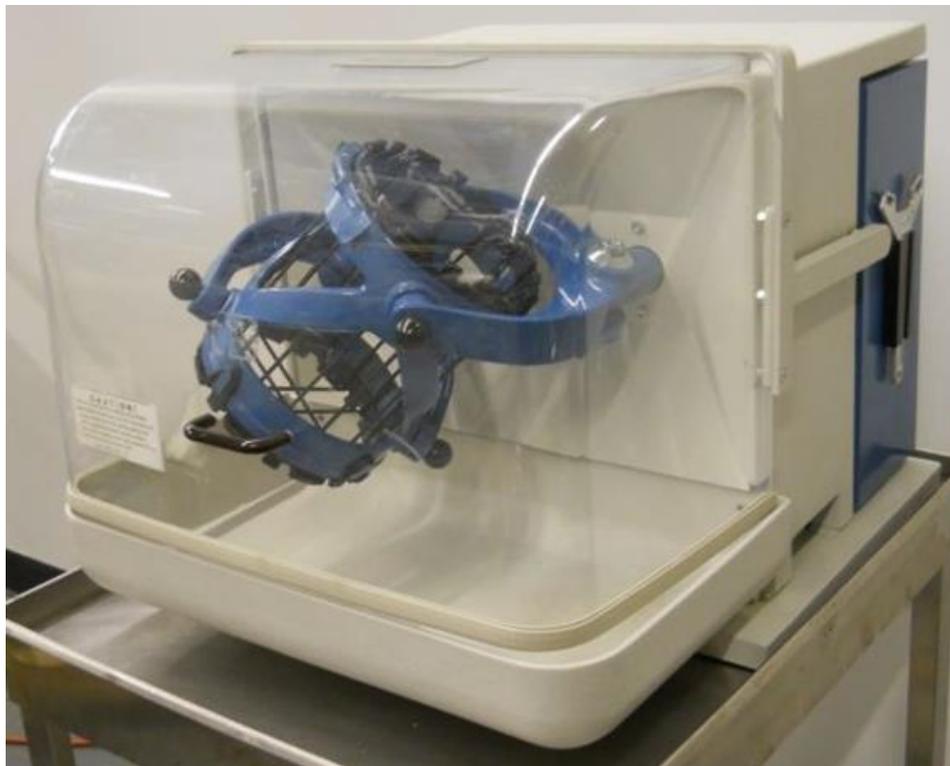


Fig. 2.34: mixer TURBULA® modello T2F (WAB Group) utilizzato per la miscelazione delle polveri carboniose [6].

Riferimenti bibliografici:

[1]: A. Celzard, J.F. Mareche, F. Payot, G. Furdin “*Electrical conductivity of carbonaceous powders*”, Carbon 40 (2002) 2801–2815

[2]: Bernardo Marinho Marcos Ghislandi Evgeniy Tkalya Cor E.Koning Gijsbertus de With, “*Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder*”, Powder Technology 221 (2012) 351-358

[3]: Karl-Joachim Euler, “*The conductivity of compressed powders. A review*”, Journal of Power Sources, 3 (1978) 117 - 136

[4]: A.H. Kuptsov and G.N. Zhizhin, “*Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers*”, Elsevier 1998

[5]:[https://www.apsoparts.com/ishop/it-IT/Tecnologia%20delle%20materie%20plastiche/Prodotti%20semilavorati/Tondi/Materiali%20tecnoplastici,%20\(PA,%20POM,%20PET\)/Tondi%20POM-C%20naturale%20\(bianco\)/product/node/14757/product/02.3202.01.xhtml](https://www.apsoparts.com/ishop/it-IT/Tecnologia%20delle%20materie%20plastiche/Prodotti%20semilavorati/Tondi/Materiali%20tecnoplastici,%20(PA,%20POM,%20PET)/Tondi%20POM-C%20naturale%20(bianco)/product/node/14757/product/02.3202.01.xhtml)

[6]: <http://www.michaelbenaltinc.com/View/WAB-Glen-Mills-Turbula-T2C-Mixer-5406>

3. Discussione dei risultati

I dati e le considerazioni di seguito riportate riassumono quelli che sono i risultati raccolti al termine della fase sperimentale; ad ulteriore conferma dell’elevato carattere conduttivo delle polveri testate si è potuto osservare come le resistenze di tutti i campioni in esame fossero estremamente ridotte, nell’ordine dei mΩ. Come detto in precedenza per ogni filler sono state effettuate tre prove nel range 16-40 Nm, in modo così da poter effettuare un’analisi statistica dei valori registrati oltre a valutare gli effettivi limiti e pregi dello strumento.

3.1. Risultati analisi polveri carboniose

Al termine della fase sperimentale tutti i dati raccolti sono stati organizzati e rielaborati in modo da evidenziare l’evoluzione della conducibilità elettrica con il progressivo addensamento durante la prova, a seguito della compressione meccanica esercitata dalla vite superiore del sistema per ogni tipologia di polvere. È interessante notare come il comportamento non sia univoco, ma vari in base alla forma, dimensione e distribuzione granulometrica dei filler testati; sono state perciò individuate tre sottoclassi tra i campioni analizzati, in funzione dello studio grafico delle curve costituite dai valori elettrici campionati: classe I, classe II e classe III. In fase di revisione e trasposizione dei risultati si è tuttavia scelto di omettere tutti quelli inerenti agli intervalli di frequenza maggiori di 100 Hz (rispettivamente 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz), accantonando di fatto lo studio dei campioni in corrente alternata. Il motivo risiede nel fatto che per eseguire questa tipologia di misure occorre ipotizzare a priori un modello fisico plausibile che ben rappresenti dal punto di vista elettrotecnico il comportamento intrinseco delle polveri; sebbene esistano già in letteratura diversi modelli proposti [1][2], questi non sembrano ancora universalmente validi e riconosciuti. Inoltre l’utilizzo di uno strumento datato e non particolarmente performante come il 4263B della Hewlett Packard non ha sempre permesso di impostare input di misura specifici con un’adeguata precisione nella restituzione delle variabili di interesse in output. Tenendo conto quindi dei soli valori a 100 Hz è stato stilato un ranking di conducibilità elettrica delle differenti tipologie di polvere come mostrato in tab.3.1: oltre ad un valor medio

di conducibilità è stata riportata anche la relativa deviazione standard e un parametro percentuale denominato *coefficiente di variazione* (CV), definito come

$$\% CV = 100 \times \frac{SD}{\bar{\sigma}}$$

ovvero il rapporto percentuale tra la deviazione standard e il rispettivo valor medio; questo dato nell'analisi statistica di una popolazione di dati consente di quantificare l'affidabilità di una misura; teoricamente più il valore è basso (idealmente < 10%) più un dato è preciso e affidabile [3]. I valori di CV ottenuti ben evidenziano i limiti dello strumento utilizzato, direttamente correlabili alle dimensioni dei campioni analizzati: si può infatti notare come per la fibra di carbonio 200 μm la sollecitazione massima ammessa sia pari a 37 Nm; superato questo punto il CV subisce un incremento del 15% e si registrano valori di conducibilità totalmente fuori scala. Ciò è con ogni probabilità imputabile alla taglia del filler testato, la maggiore nell'insieme in esame, prossima come ordine di grandezza ai mm; guardando al coefficiente di variazione si può ipotizzare che l'intervallo di taglia media ammesso per i campioni contenendo l'errore statistico, e pertanto ottenendo misure più valide sia approssimativamente tra 40 e 60 μm .

Ranking sui valori medi di conducibilità [16-40 Nm]					
Polvere	σ_{medio} [S/m]	SD _{media}	CV [%]	notazione scientifica	
Nanotubi (58 μm)	122	112	91	1,2	$\times 10^2$ S/m
Carbon black (44 μm)	276	103	37	2,8	
Carbon black (98 μm)	488	192	39	4,9	
Nanotubi (85 μm)	542	500	92	5,4	
Carbon black (66 μm)	1220	950	78	1,2	$\times 10^3$ S/m
Carbon black (129 μm)	1263	687	54	1,3	
Fibra di carbonio corta (≈ 20 μm)	1460	355	24	1,5	
Carbon black (63 μm)	2218	434	20	2,2	
Fibra di carbonio lunga (≈ 200 μm) (16-37 Nm)	2742	3431	125	2,7	

Tab.3.1: ranking delle polveri carboniose testate in base al valor medio di conducibilità nel range 16-40 Nm; in giallo sono evidenziati i campioni maggiormente conduttivi.

L'utilizzo del sistema nella sua versione prototipale, sebbene in seguito sia stato accantonato per alcuni limiti strutturali, ha comunque permesso di evidenziare, facendo un confronto con la sua versione definitiva l'evoluzione del valore di reattanza delle polveri; si è potuto così evidenziare come un maggior grado di compressione porti ad uno shift della parte immaginaria dell'impedenza verso valori maggiormente positivi di circa 1-2 ordini di grandezza, tendendo quindi ad un carattere più induttivo. In letteratura per questa tipologia di sistemi fisici viene comunemente introdotto un contributo capacitivo per modellizzare il comportamento della superficie delle polveri (fig.3.1): questo ha senso se si pensa alle aree di due grani interfacciate l'una all'altra, in cui l'unico mezzo a tenerle separate è l'aria (ovvero un dielettrico); quanto appena descritto fisicamente non è nient'altro che la trasposizione pratica di un capacitore. È presumibile che, man mano che si procede con la compattazione, questo effetto venga meno poiché viene a diminuire la distanza fra bordi di grani adiacenti; in questo scenario la distribuzione dei contatti è molto eterogenea e vede l'alternarsi su scala microscopica e lungo tutto il perimetro del grano di aree in cui si ha un contatto tra creste

superficiali e vuoti, creando un percorso maggiormente tortuoso per la corrente elettrica all'interno del compatto di polveri. È pertanto possibile modellizzare per lo stato aggregato un comportamento prossimo a quello di un induttore. A titolo di esempio nei grafici sottostanti (fig.3.2-3.3) viene riportata l'evoluzione dei valori di reattanza in funzione della compressione, nei range di coppia 1.0-2.3 Nm e 16-40 Nm; i dati si riferiscono al CB $d_m = 66 \mu\text{m}$, ma le conclusioni in generale valgono per ogni polvere testata.

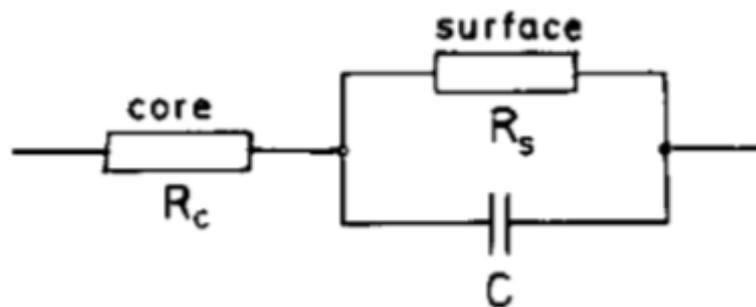


Fig.3.1: modello fisico proposto in letteratura per modellizzare il comportamento elettrico delle polveri in compressione [1].

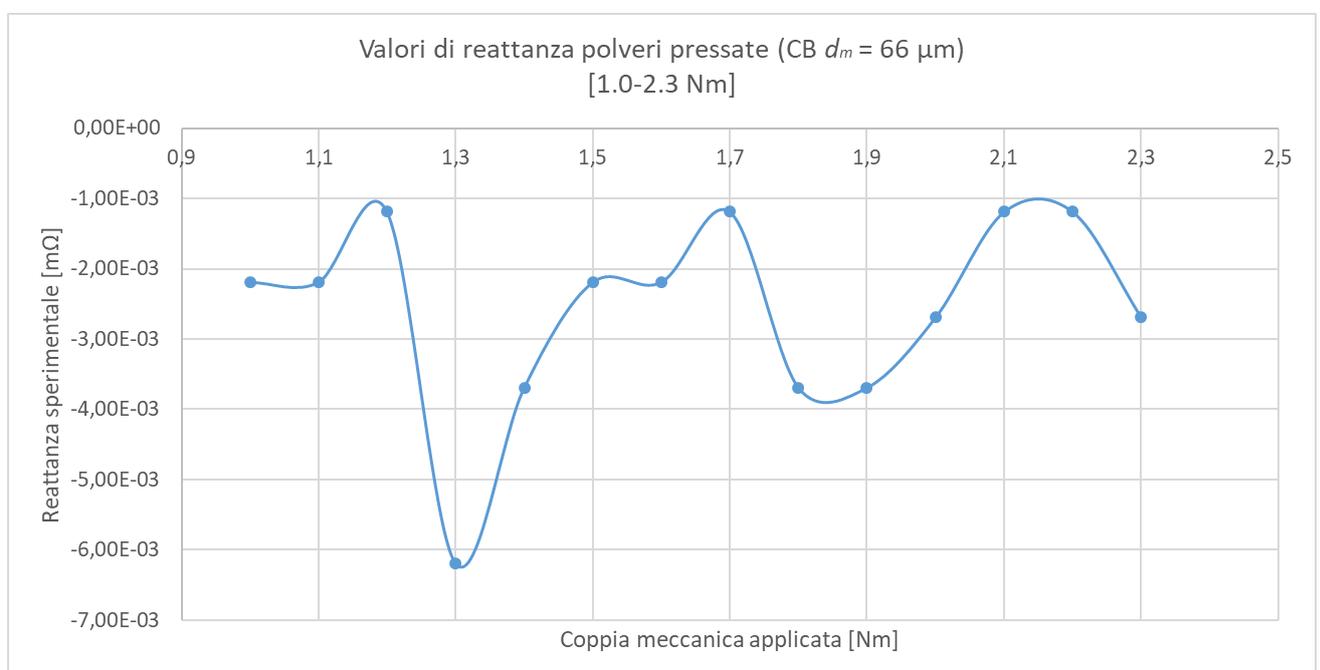


Fig. 3.2: evoluzione del valore di reattanza durante compressione nel range 1.0-2.3 Nm per il carbon black $d_m = 66 \mu\text{m}$.

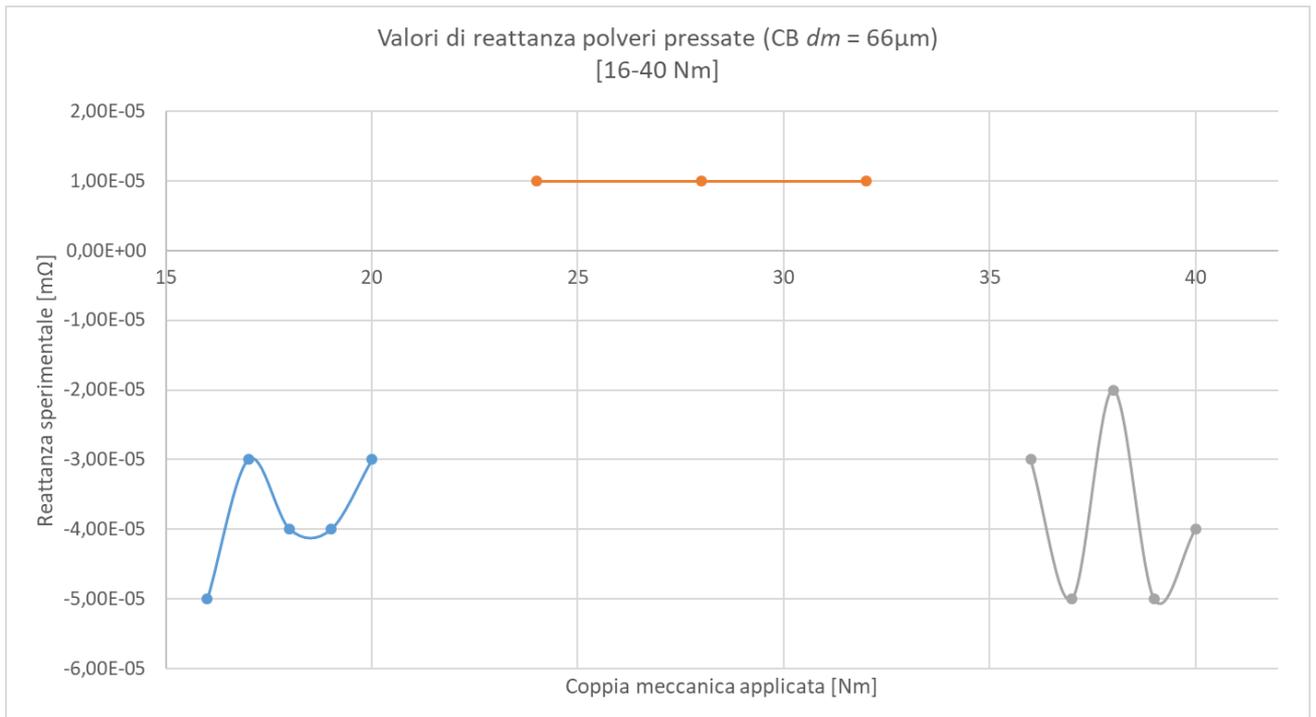


Fig. 3.3: evoluzione del valore di reattanza durante compressione nel range 16-40 Nm per il carbon black $d_m = 66 \mu\text{m}$.

3.1.1. Polveri di classe I

Appartengono a questo sottogruppo i carbon black $d_m = 63 \mu\text{m}$ e $66 \mu\text{m}$; l'evoluzione del comportamento elettrico durante la prova è riassunto dai grafici in fig.3.5 e fig.3.7. Per una corretta interpretazione dei dati si ricorda che l'errore sperimentale del $d_m = 63 \mu\text{m}$ è circa la metà rispetto a quello relativo al $d_m = 66 \mu\text{m}$. Per entrambe le tipologie di polvere si ha una debole crescita del valore di conducibilità nel range 16-20 Nm, seguito da una brusca decrescita che porta ad un plateau tra i 500 e pochi S/m nel range 24-32 Nm, salvo poi risalire e raggiungere delle condizioni di massimo per coppie tra 36 e 40 Nm. L'ipotesi più attendibile che può essere formulata per spiegare un simile comportamento è legata al cambiamento di struttura con la compressione: durante l'applicazione della coppia meccanica la polvere viene compattata, e in questa fase la conducibilità elettrica cresce in modo simil lineare e i grani sono a stretto contatto gli uni con gli altri; la loro rottura è favorita dalla presenza di punti di contatto herziani tra le rispettive superfici, ed essa dà luogo alla formazione di frammenti di varia distribuzione granulometrica. In questo contesto è possibile che aggregati di maggiori dimensioni generino particolato più grossolano capace di creare delle strutture a ponte in cui possono venire a mancare contatti fisici tra le polveri (specialmente le più fini) o comunque venir ridotti in numero; venendo a mancare i punti di contatto si ha la presenza di sacche d'aria all'interno del volume di riferimento, la quale agisce come dielettrico impattando negativamente sulla conducibilità. Aumentando ulteriormente il grado di compressione queste strutture interne tendono a frantumarsi generando particolato fine e favorendone parallelamente una maggior compattazione; ciò corrisponde con ogni probabilità al passaggio da plateau a bassi valori di σ alle condizioni di massimo elettrico. A conferma di queste ipotesi vi sono le immagini SEM ricavate dall'analisi dei due carbon black: nei porli sui porta-campione adesivi questi sono stati schiacciati, rivelando la tendenza a generare

aggregati di dimensione eterogenea e dalle superfici di frattura irregolari, pur mantenendo a livello macroscopico globale una forma tondeggiante. È necessario specificare che la maggior irregolarità della curva σ vs ρ relativa al carbon black $d_m = 63 \mu\text{m}$ è dovuta esclusivamente all'introduzione del range 24-32 Nm mediante una prova complementare rispetto a quella per gli altri due intervalli, diversamente a quanto fatto per le altre polveri; il motivo è legato al fatto che i valori di coppia "media" sono stati inclusi nel protocollo di misura solo a cavallo tra la fase di test preliminari e l'inizio della sperimentazione vera e propria.

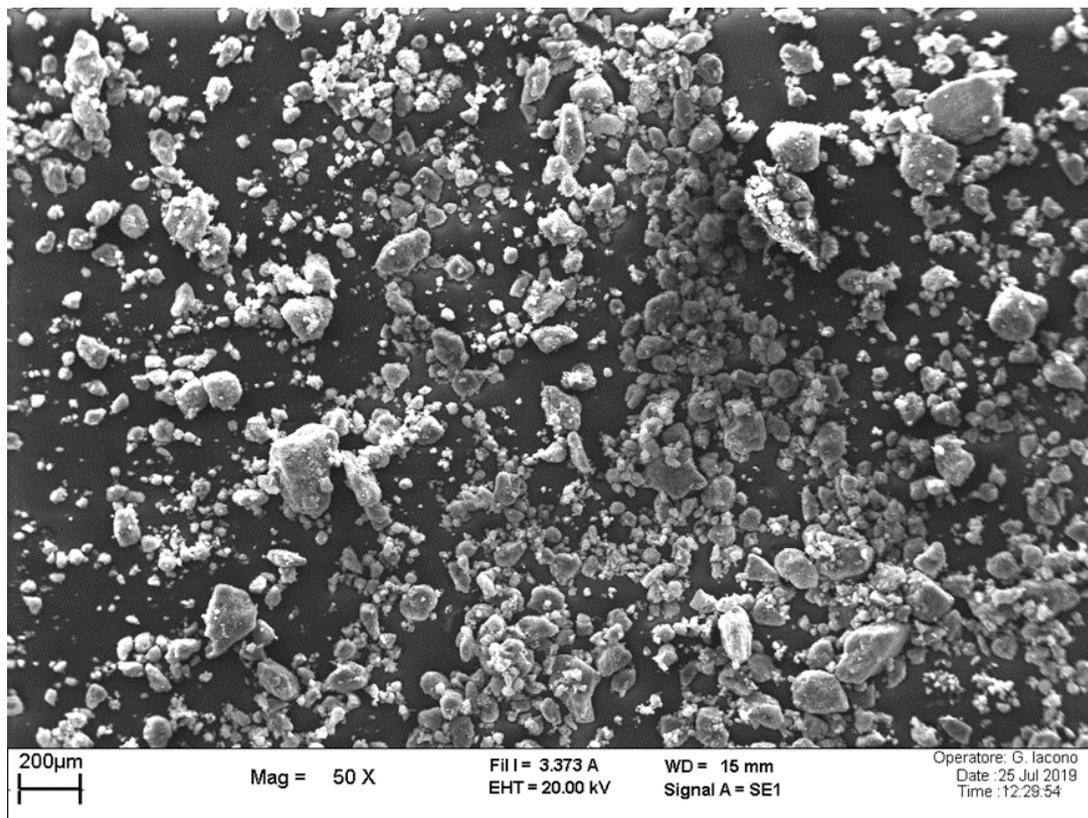


Fig. 3.4: immagine SEM di un campione di carbon black $d_m = 63 \mu\text{m}$.

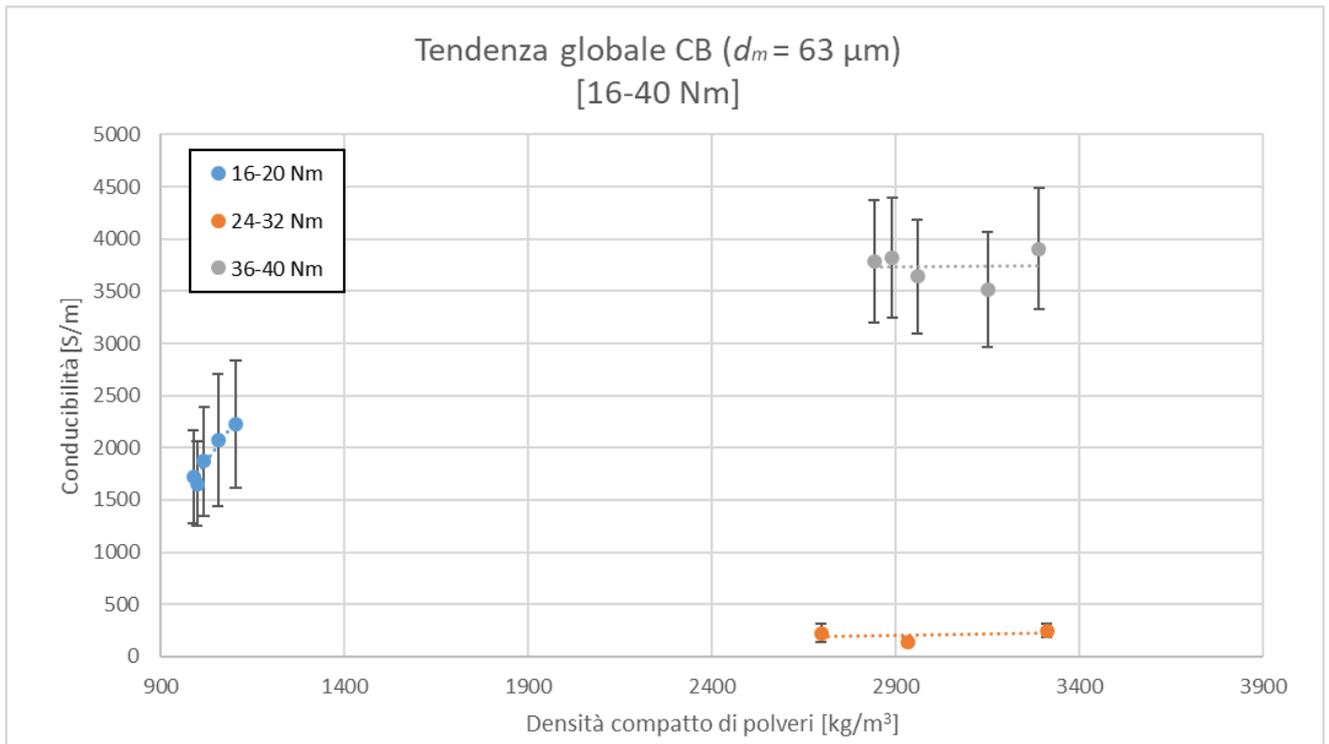


Fig. 3.5: grafico σ - ρ per il carbon black $d_m = 63 \mu\text{m}$ nel range di coppia 16-40 Nm.

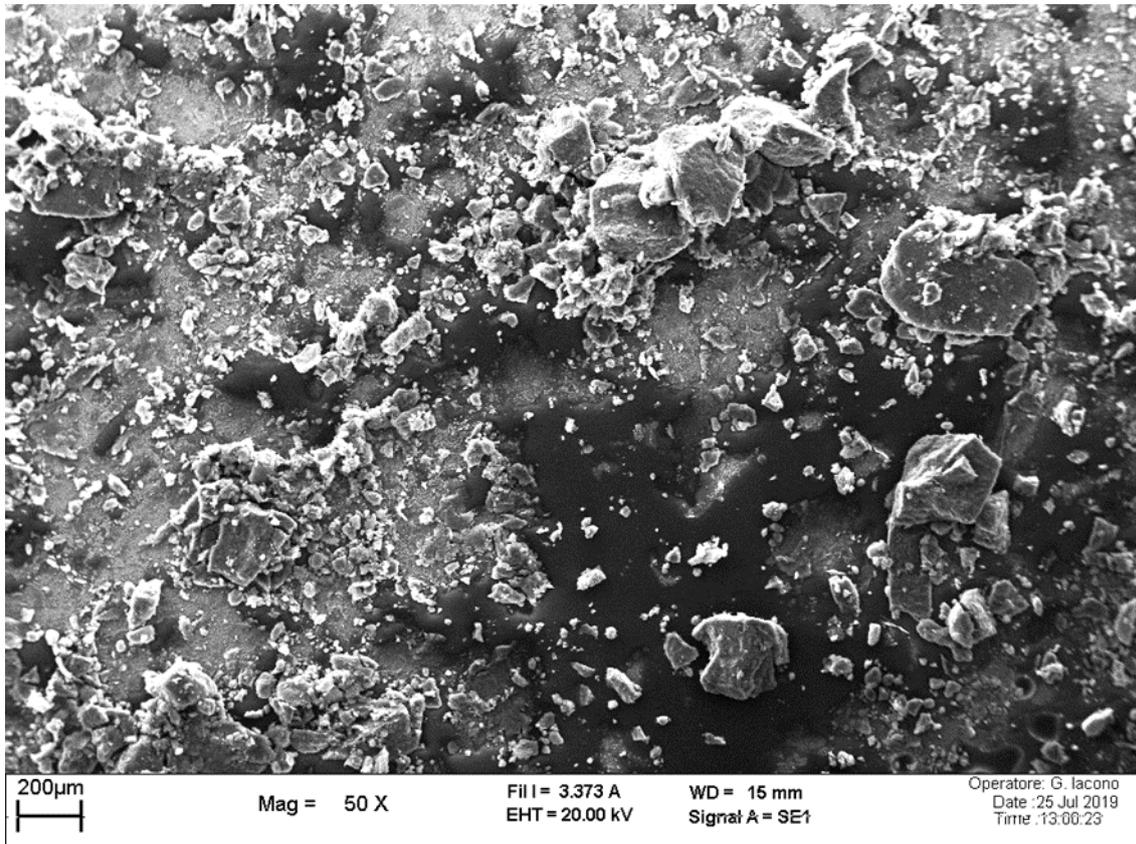


Fig. 3.6: immagine SEM di un campione di carbon black $d_m = 66 \mu\text{m}$.

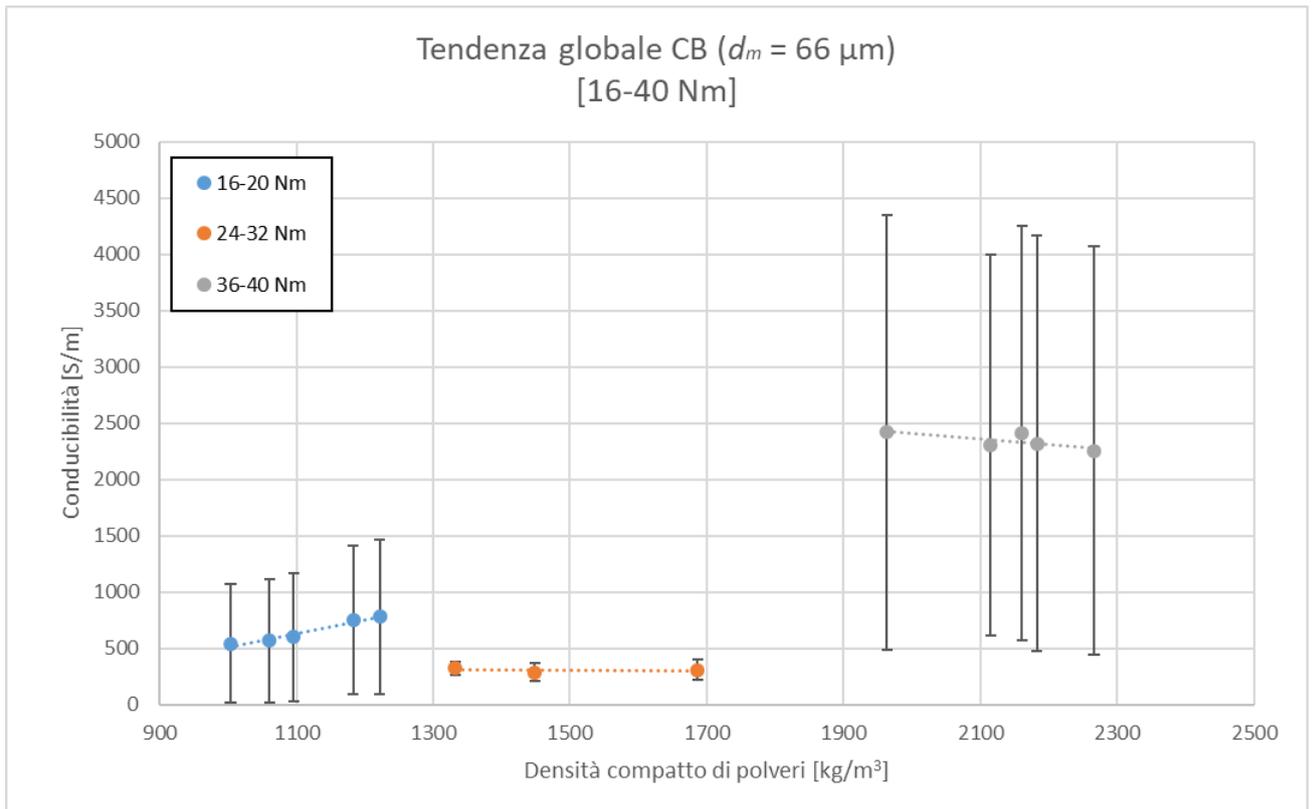


Fig. 3.7: grafico σ - ρ per il carbon black $d_m = 66 \mu\text{m}$ nel range di coppia 16-40 Nm.

3.1.2. Polveri di classe II

Sperimentalmente il carbon black $d_m = 98 \mu\text{m}$, la fibra di carbonio lunga, i nanotubi $d_m = 58$ e $85 \mu\text{m}$ manifestano lo stesso comportamento elettrico sotto pressione e pertanto possono essere raggruppati in una classe comune di appartenenza; si segnala che, prendendo a riferimento i nanotubi $d_m = 58 \mu\text{m}$ l'errore sperimentale delle restanti polveri è maggiore di circa due volte (CB $d_m = 98 \mu\text{m}$), quattro volte e mezzo (nanotubi $d_m = 85 \mu\text{m}$) e trenta volte (fibra di carbonio lunga). La peculiarità di queste polveri consiste nel raggiungere i massimi di σ entro gradi di compressione modesti (nel range medio-basso di coppia), salvo poi tendere con alcune leggere fluttuazioni ad un plateau di minimo. Per quanto riguarda il carbon black questo si presenta sotto forma di aggregati millimetrici di forma sferoidale estremamente friabili; essi sono infatti costituiti da una miriade di particolato più fine che tende a sfaldarsi in maniera più o meno pronunciata a seconda dell'entità dello sforzo applicato. Poiché la disgregazione è graduale si può pensare che nelle prime fasi di compattazione gli sferoidi conservino in parte una struttura simil macroscopica con formazione di una progenie secondaria di particolato molto fine; questo va così a compattarsi in blocco intorno alle porzioni di dimensione maggiore formando un volume coeso che manifesta i valori di conducibilità maggiori. Se tuttavia si aumenta il grado di sollecitazione anche le porzioni di dimensioni maggiori tendono a sfaldarsi, portando come risultato ad un compatto di particolato estremamente fine. In uno scenario come questo avere polveri di dimensione così ridotta porta ad un aumento della resistenza elettrica, dovuto essenzialmente ad un simultaneo aumento dell'area superficiale interna nel volume in esame; come documentato in letteratura avere particelle di dimensioni così fini implica un complessivo aumento del rapporto tra la superficie specifica e il volume delle polveri, rendendo più difficoltoso il passaggio di

corrente che fisicamente è più favorito dai contributi di bulk [4][5]. Per i nanotubi il discorso è differente: essi si presentano sotto forma di piccoli aggregati sferoidali micrometrici dall'ampia distribuzione granulometrica; macroscopicamente questo è il risultato dell'avvolgimento di tante strutture filiformi di dimensione nanometrica, i nanotubi veri e propri. In letteratura è noto come filler ad alto fattore di forma come questi abbiano all'interno di matrici polimeriche soglie di percolazione estremamente basse se comparate con altre strutture carboniose di forma differente [6][7]; bastano infatti pochi contatti ben distribuiti all'interno del polimero per garantire conducibilità elettrica al composito, e ciò è possibile grazie all'anisotropia strutturale dei nanotubi. Tenendo presente questa considerazione è ipotizzabile che a coppie medio-basse si formi sotto sollecitazione meccanica una struttura percolativa che è in grado di manifestare i valori più alti di σ ; comprimendola maggiormente tale struttura viene fatta collassare su sé stessa, e poiché i filler in questione hanno dimensione nanometrica il comportamento ad alte coppie sarà del tutto identico al caso del $d_m = 98 \mu\text{m}$. Si possono fare le medesime considerazioni per la fibra di carbonio lunga: presentandosi con un involuppo macroscopico di filamenti di carbonio riescono a configurarsi in una struttura percolativa già a coppie medio-basse a causa del loro stato di aggregazione, salvo poi allontanarsi dalle condizioni di optimum per coppie più alte.

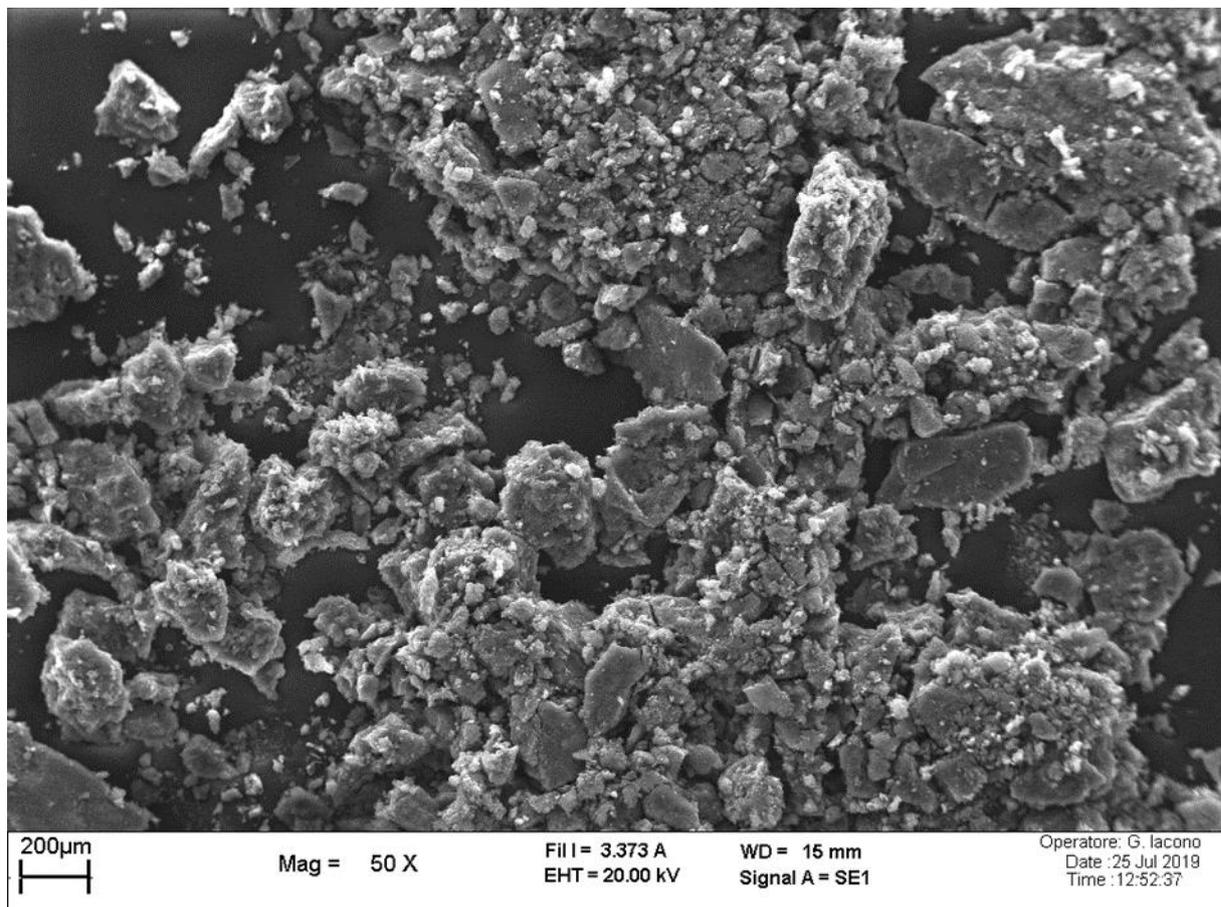


Fig. 3.8: immagine SEM di un campione di carbon black $d_m = 98 \mu\text{m}$.

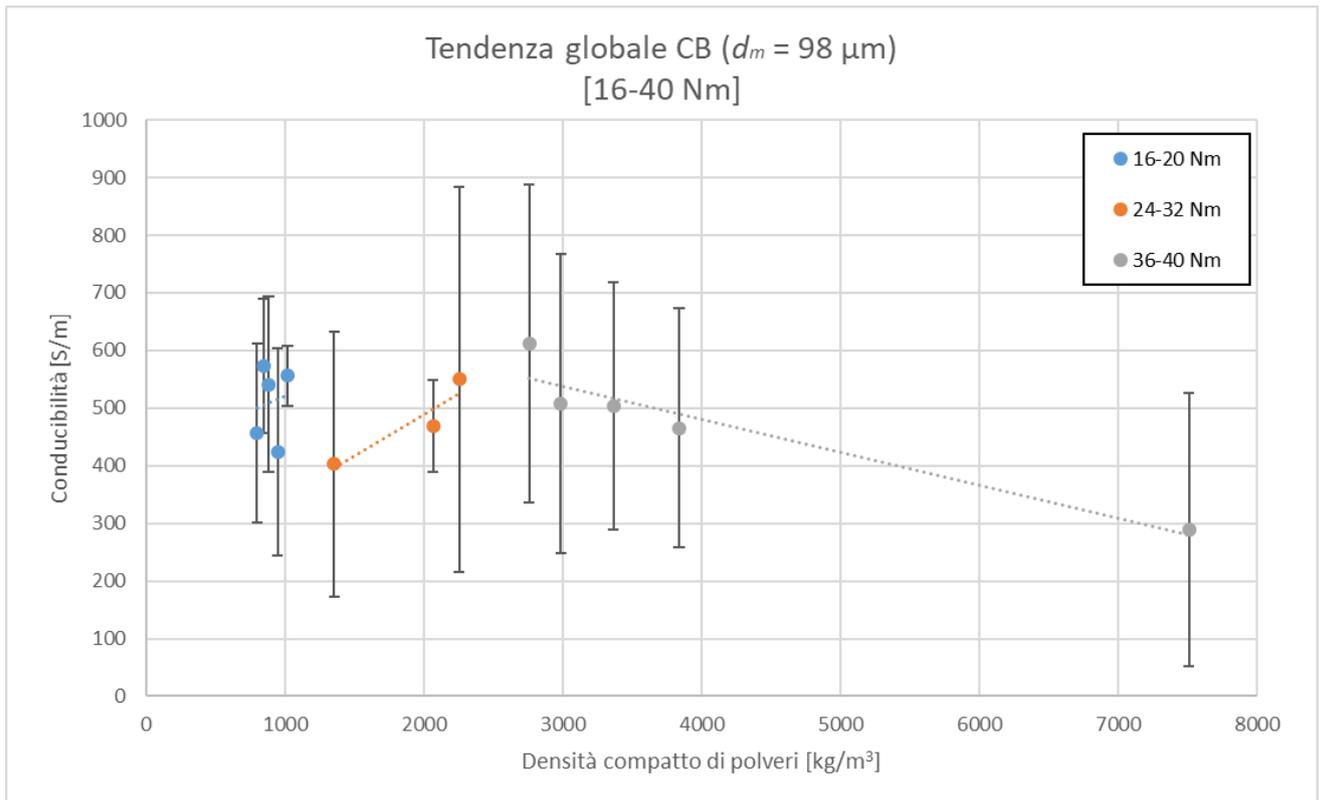


Fig. 3.9: grafico σ - ρ per il carbon black $d_m = 98 \mu\text{m}$ nel range di coppia 16-40 Nm.

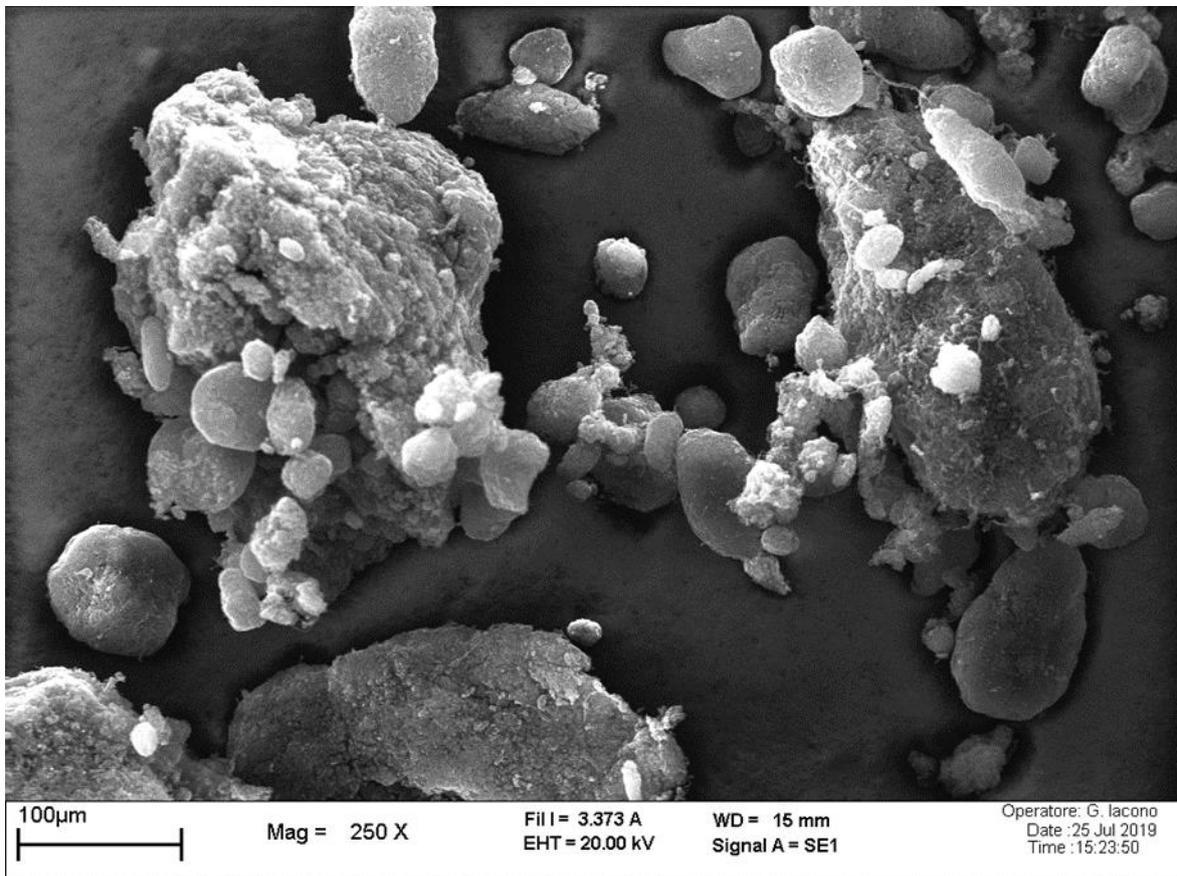


Fig. 3.10: immagine SEM di un campione di nanotubi $d_m = 85 \mu\text{m}$.

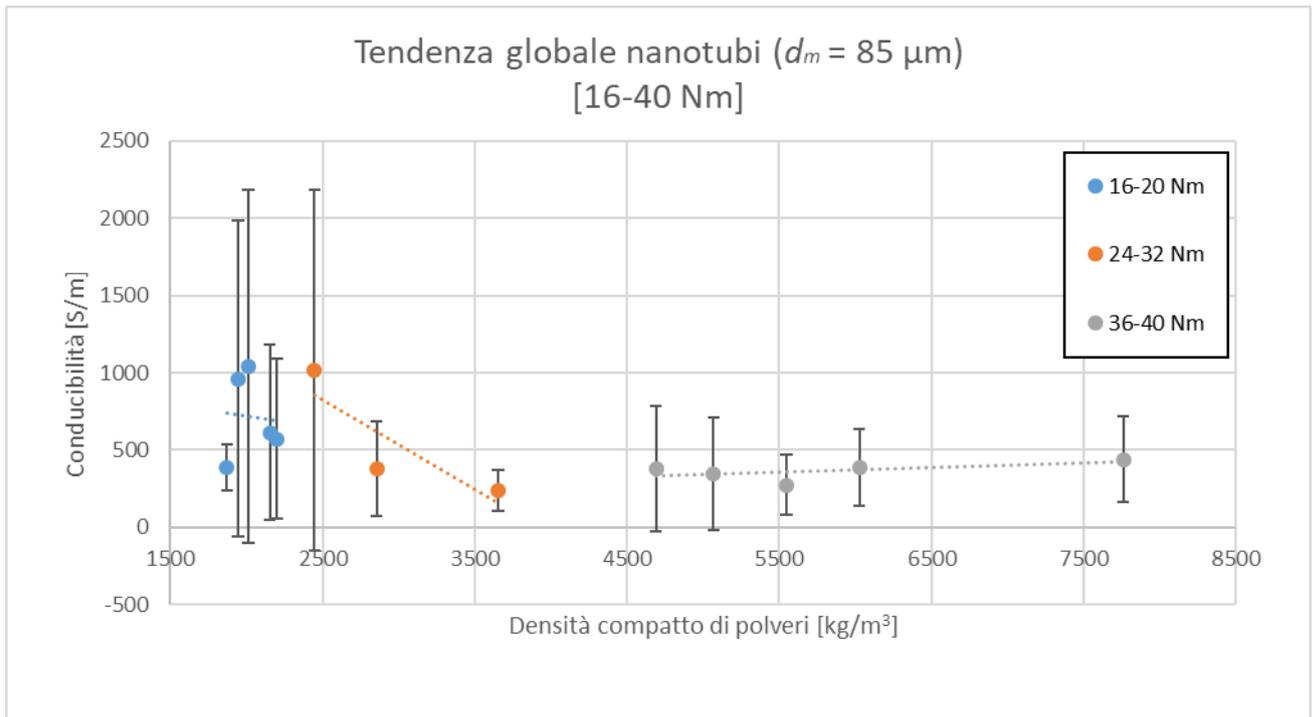


Fig. 3.11: grafico σ - ρ per i nanotubi $d_m = 85 \mu\text{m}$ nel range di coppia 16-40 Nm.

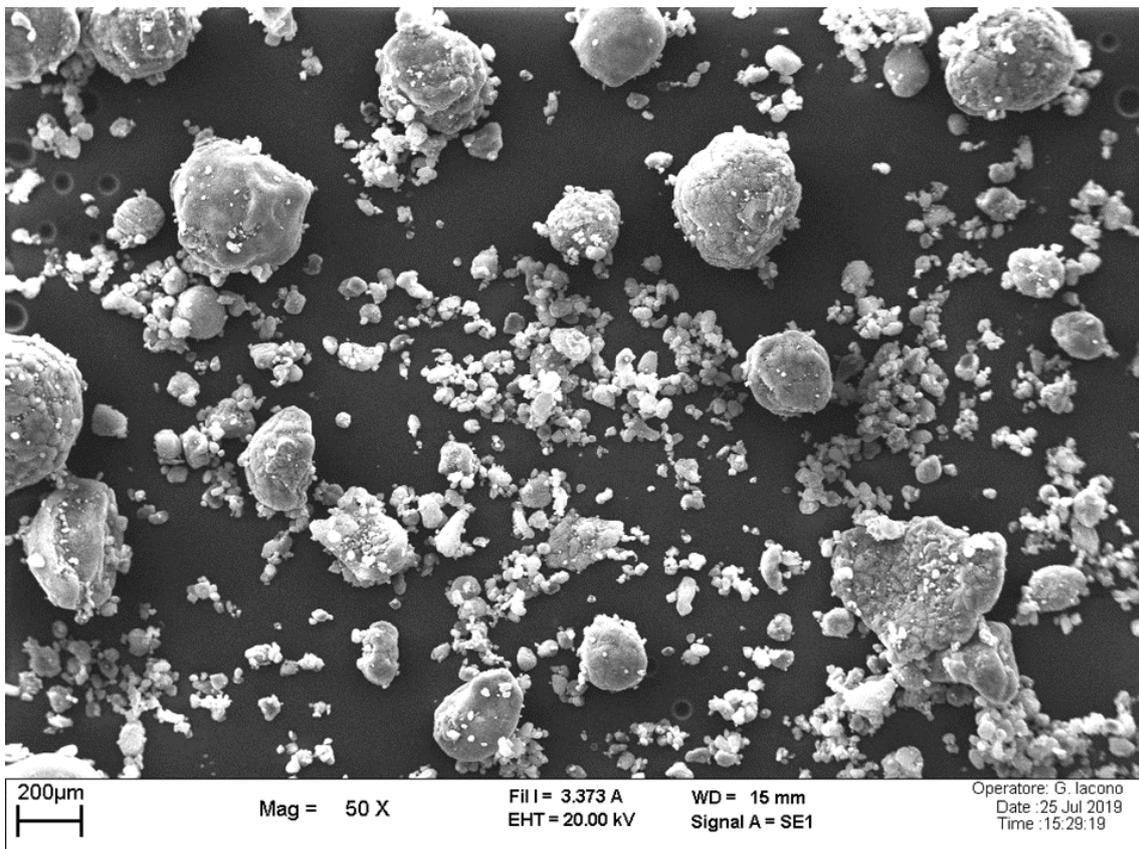


Fig. 3.12: immagine SEM di un campione di nanotubi $d_m = 58 \mu\text{m}$.

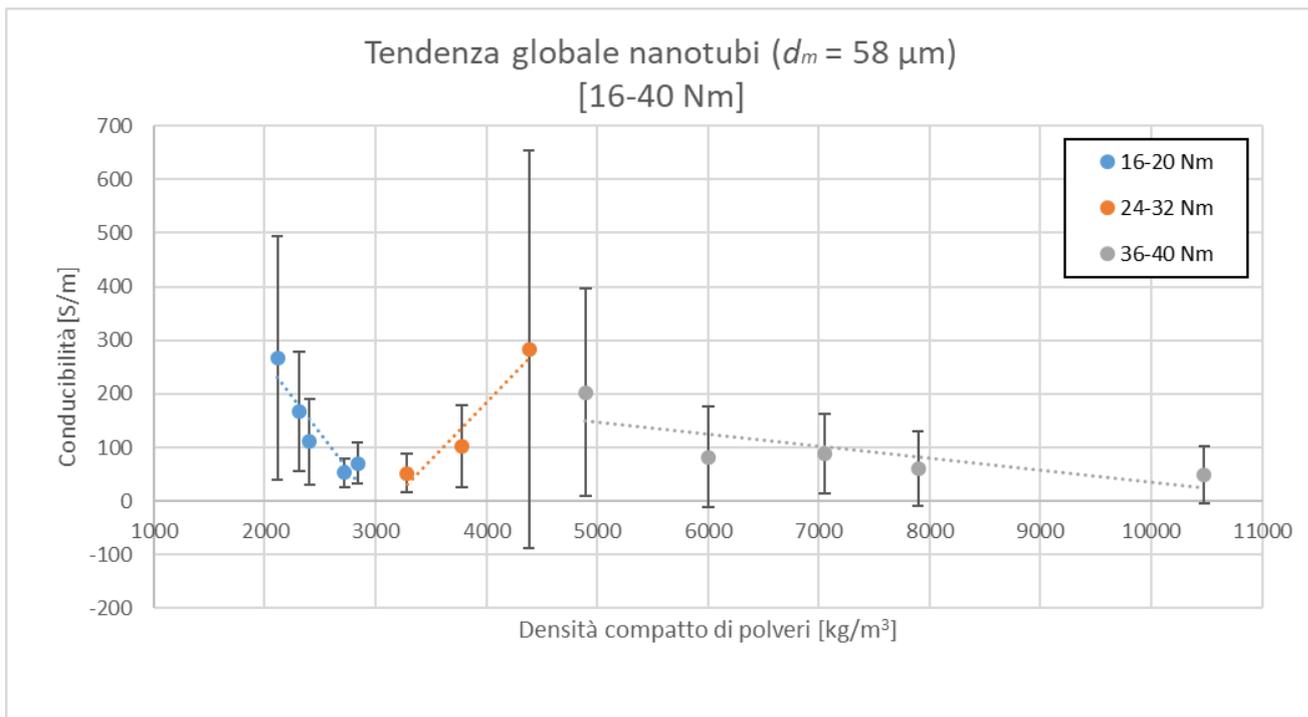


Fig. 3.13: grafico σ - ρ per i nanotubi $d_m = 58 \mu\text{m}$ nel range di coppia 16-40 Nm.

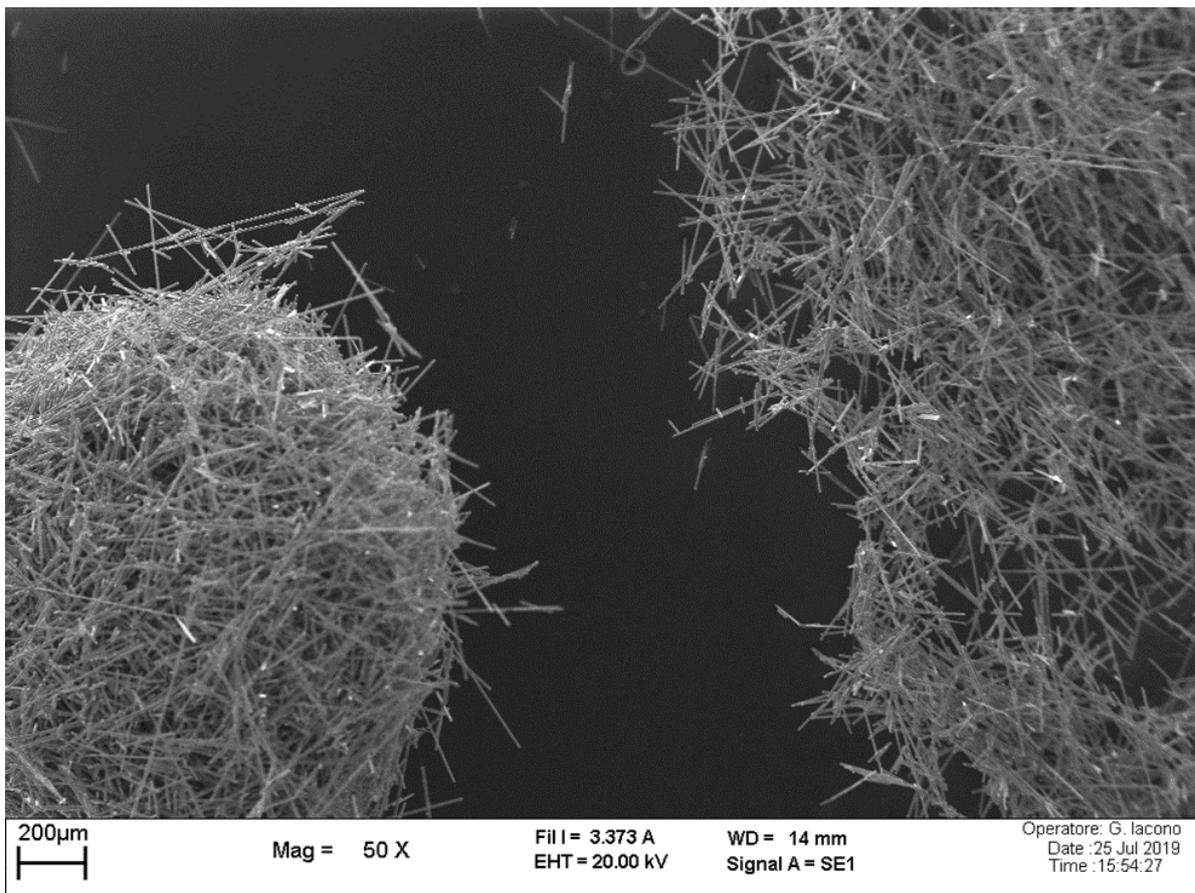


Fig. 3.14: immagine SEM di un campione di fibra di carbonio lunga.

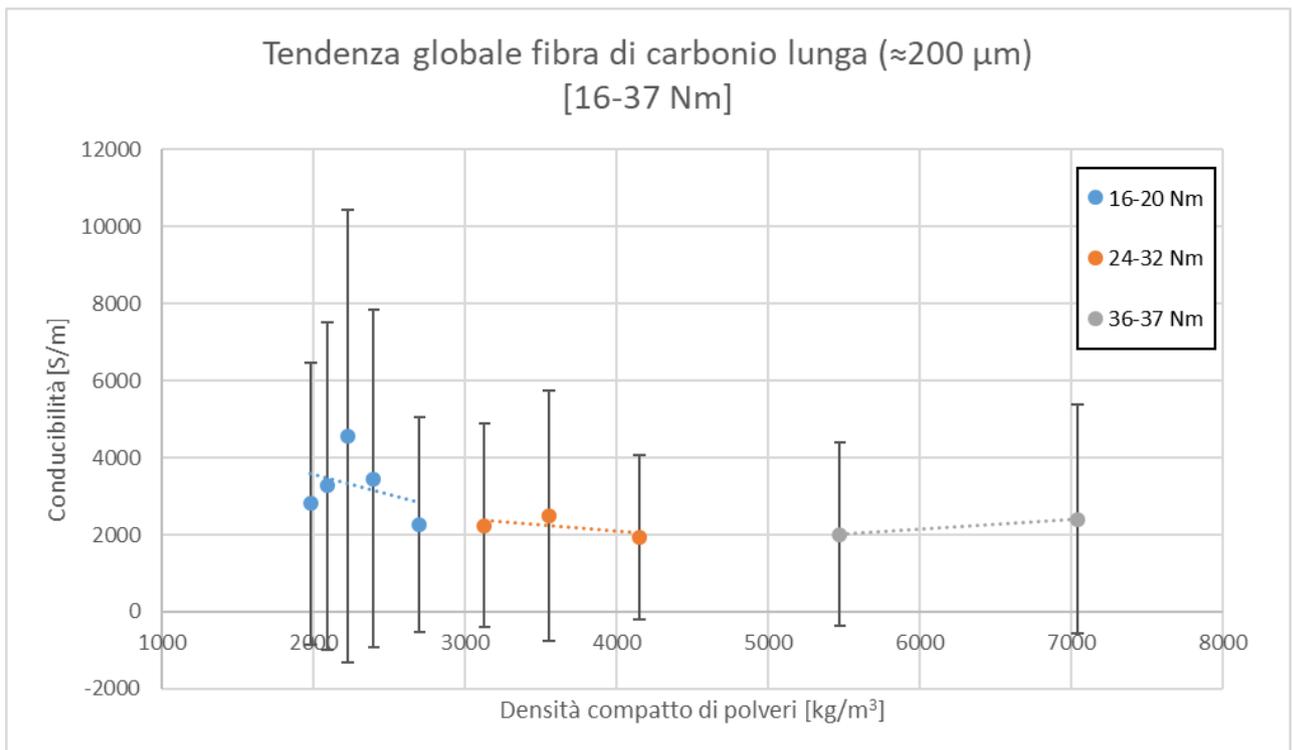


Fig. 3.15: grafico σ - ρ per la fibra di carbonio lunga nel range di coppia 16-37 Nm.

3.1.3. Polveri di classe III

I CB con d_m pari a $44 \mu\text{m}$, $129 \mu\text{m}$ e fibra di carbonio corta appartengono al terzo sottogruppo dal comportamento elettrico peculiare; esso è il più intuitivo da comprendere dal punto di vista fisico, in quanto prevede una crescita monotonica della conducibilità elettrica in maniera direttamente proporzionale alla densificazione delle polveri. Come per le precedenti classi si specifica che, preso come riferimento il carbon black $d_m = 44 \mu\text{m}$ l'errore sperimentale per le restanti polveri risulta essere superiore di circa tre volte e mezzo (fibra di carbonio corta) e sette volte (CB $d_m = 129 \mu\text{m}$). Come si può evincere dai grafici fig.3.17, fig.3.19 e fig.3.21 l'andamento di σ con ρ è simil lineare, e può essere giustificato tenendo conto che i campioni in esame sono in parte costituiti da una discreta percentuale di fini unita ad aggregati o strutture di dimensione più grossolana, maggiormente omogenea e coesa; questa combinazione di taglie granulometriche fa sì che durante la fase di compattazione il particolato più fine vada a riempire i vuoti formati tra le particelle più grosse, creando così un volume compatto di polveri dove viene preservato il contributo di bulk per la conduzione dato dai grani macroscopici (i quali difficilmente tendono a frantumarsi rispetto ad altre polveri) mentre l'eventuale gap creato dalla presenza di vuoto tra questi viene colmato dai contatti fisici con la frazione dei fini. Secondo letteratura [4] la presenza di grafici a tendenza bilineare con punti di transizione è tipica di particelle anisotrope, con un primo tratto rappresentativo della frizione tra agglomerati e rottura di quelli più deboli, e un miglioramento dei contatti tra particelle senza variare la struttura interna globale degli aggregati superstiti; il secondo tratto a tendenza lineare sembra essere invece frutto di processi di deformazione elastoplastica tra particelle all'interno di conglomerati di dimensioni maggiori, con conseguente diminuzione delle distanze tra costituenti primari all'interno di essi. Per il carbon black $d_m = 44 \mu\text{m}$ il primo tratto di curva sembra essere il più impattante sull'aumento di conducibilità, con la seconda porzione di grafico tendente quasi a plateau; del

tutto opposto l'andamento delle curve relative al carbon black $d_m = 129 \mu\text{m}$ e alla fibra di carbonio corta, in cui le deformazioni elastoplastiche sono maggiormente responsabili del miglioramento del comportamento elettrico globale. È interessante notare come, sempre da letteratura, polveri dalla forma maggiormente isotropa come il CB non dovrebbero mostrare tendenze bilineari in grafici del tipo σ vs ρ , contrariamente alle evidenze sperimentali qui riportate; la ragione è probabilmente riconducibile ai limiti dello strumento, tra cui la presenza della filettatura interna capace di dare luogo a disomogeneità di pressione all'interno del case, oltre a fenomeni di attrito più severi. Da escludere invece l'effetto della struttura del CB, in quanto gli studi bibliografici riportano analisi sul CB $d_m = 98 \mu\text{m}$, il medesimo testato in questo lavoro e caratterizzato da un'eccentricità pronunciata, il quale esibisce un comportamento modellizzabile come $\sigma = \rho^4$ differente da quello appena descritto (fig.3.22) [4].

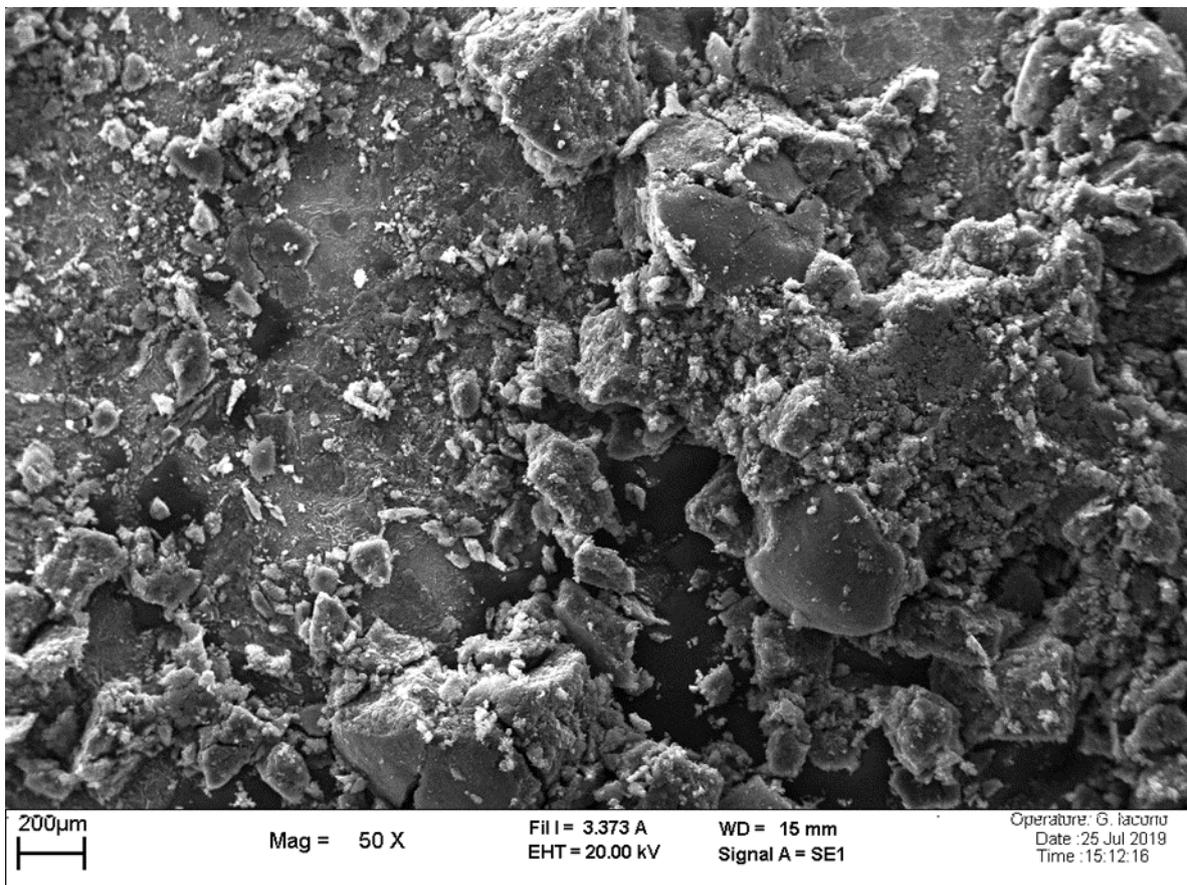


Fig. 3.16: immagine SEM di un campione di carbon black $d_m = 44 \mu\text{m}$.

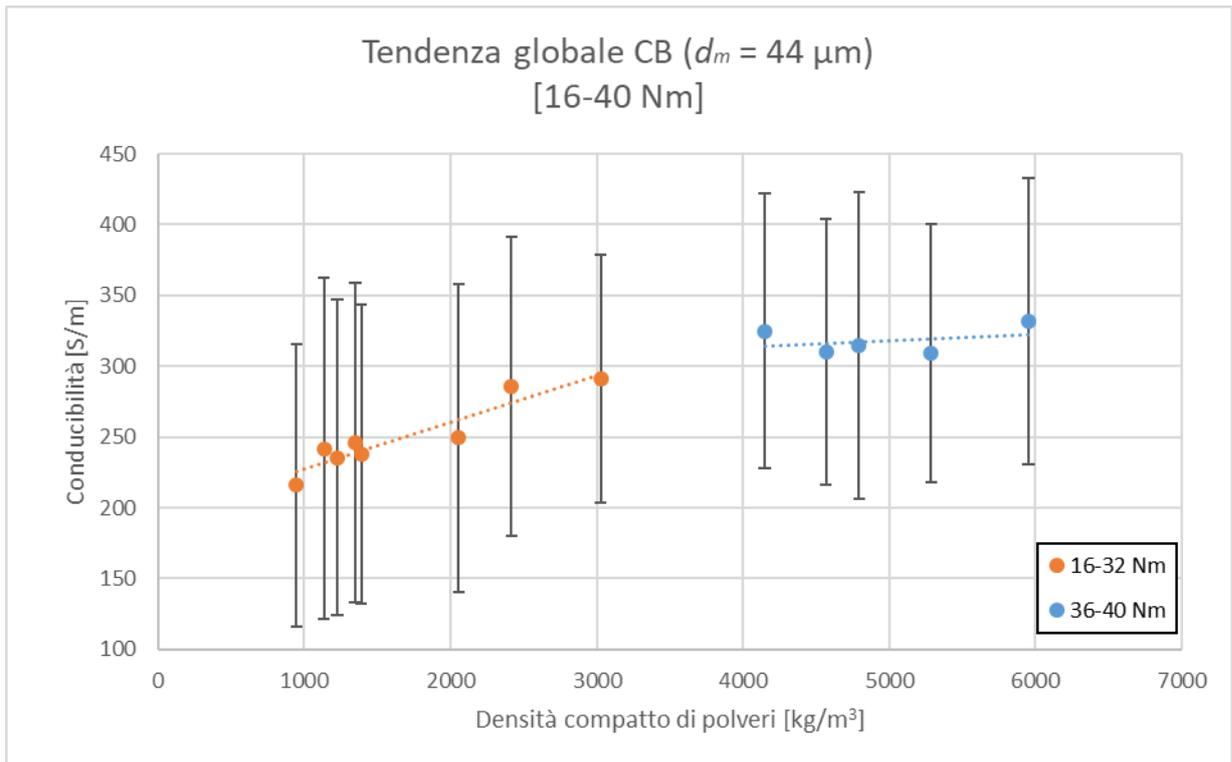


Fig. 3.17: grafico σ - ρ a tendenza bilineare per il carbon black $d_m = 44 \mu\text{m}$ nel range di coppia 16-40 Nm.

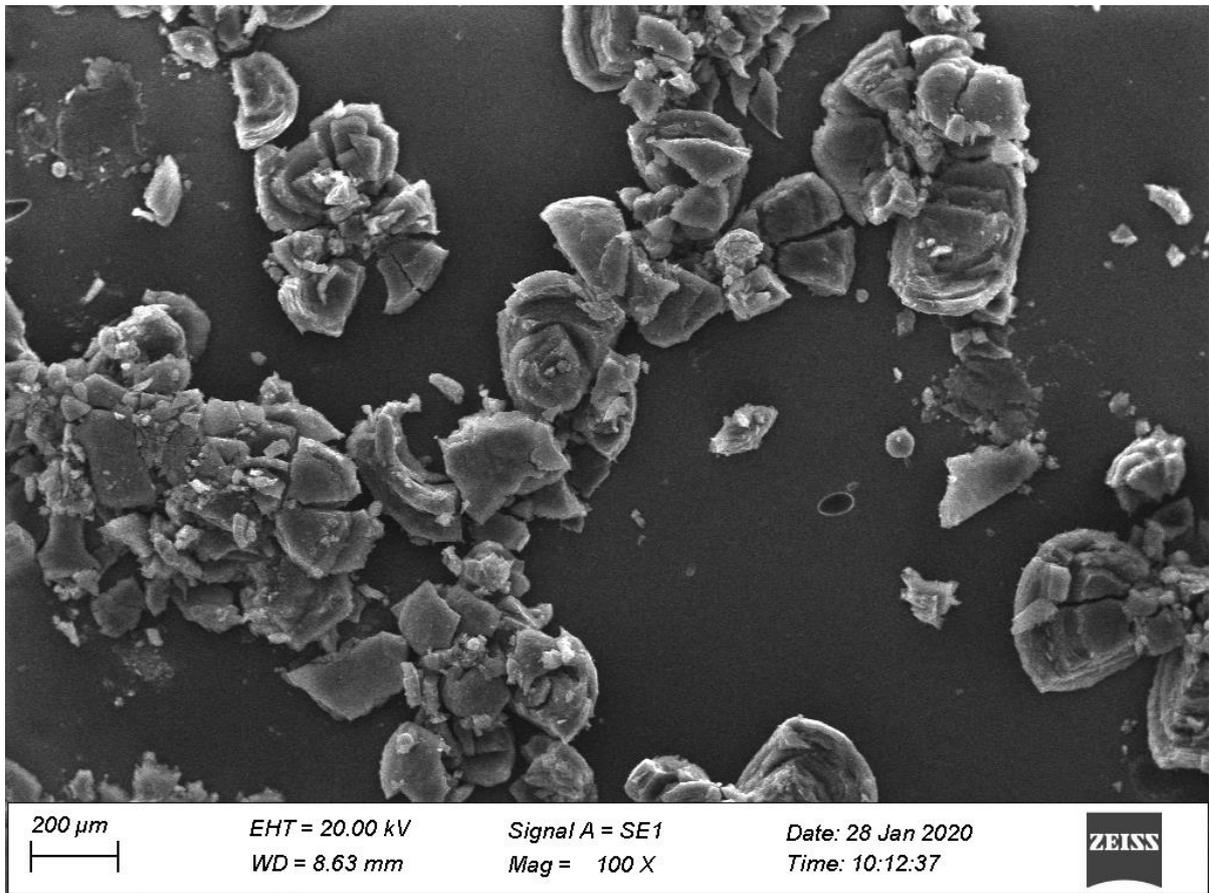


Fig. 3.18: immagine SEM di un campione di carbon black $d_m = 129 \mu\text{m}$.

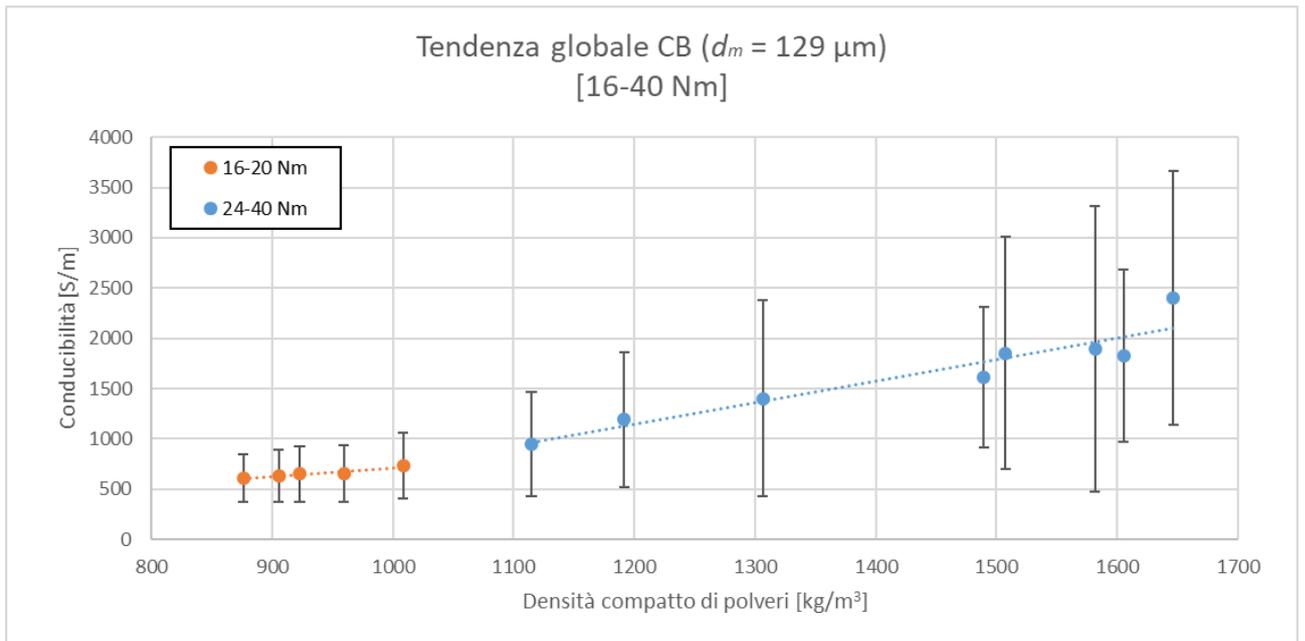


Fig. 3.19: grafico σ - ρ a tendenza bilineare per il carbon black $d_m = 129 \mu\text{m}$ nel range di coppia 16-40 Nm.

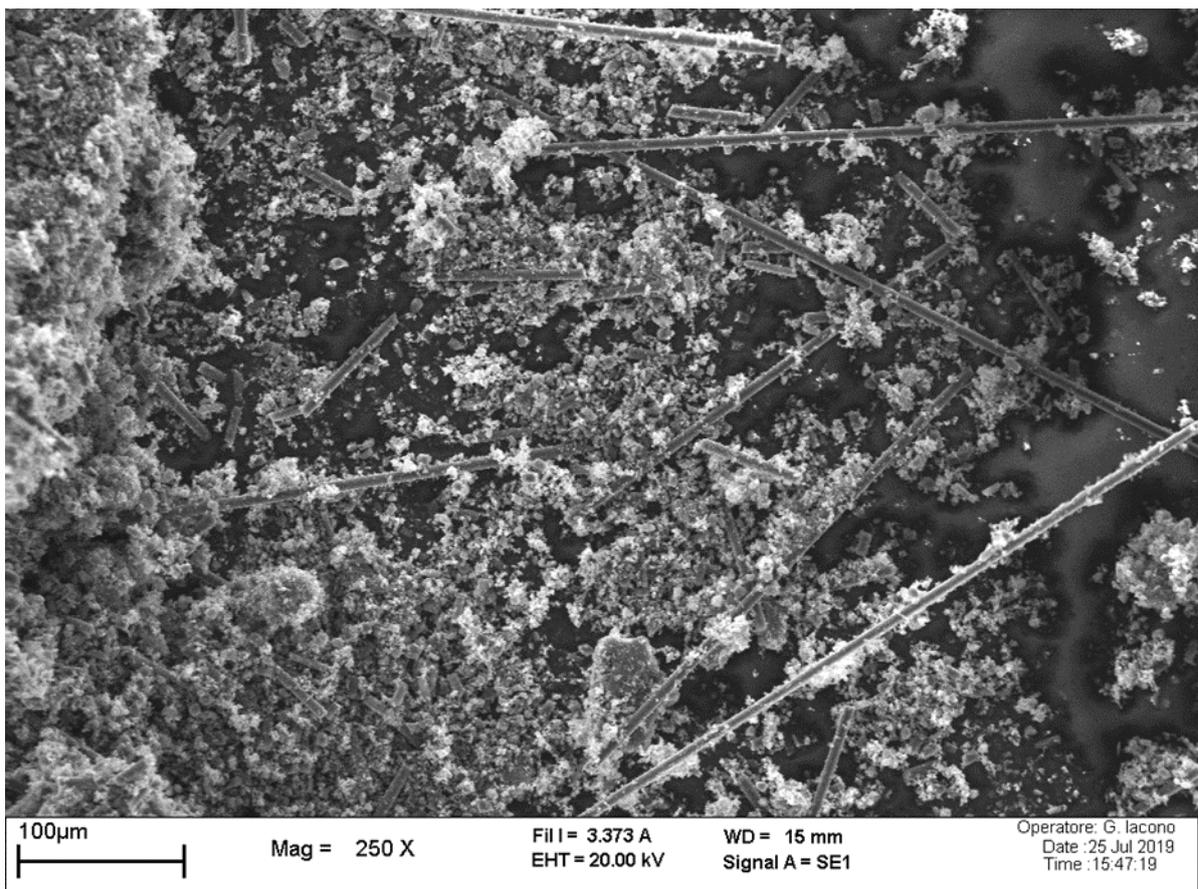


Fig. 3.20: immagine SEM di un campione di fibra di carbonio corta.

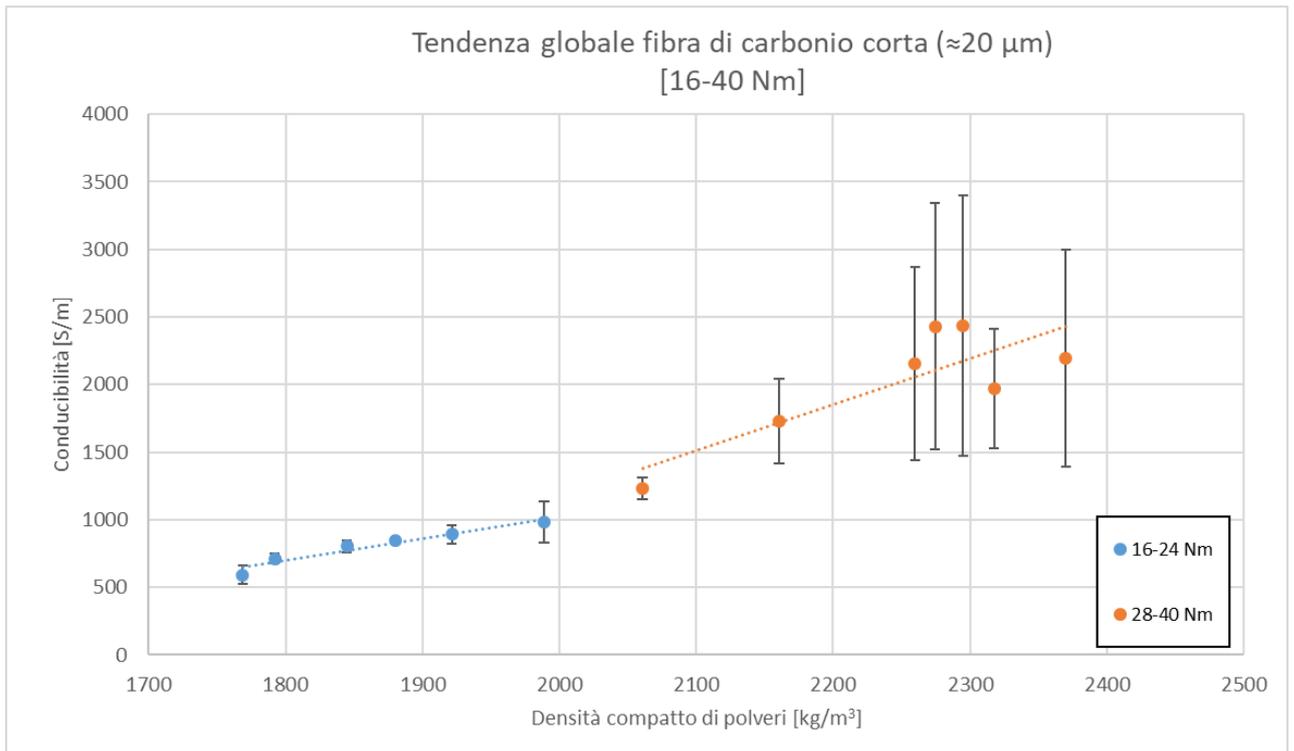


Fig. 3.21: grafico σ - ρ a tendenza bilineare per la fibra di carbonio corta nel range di coppia 16-40 Nm.

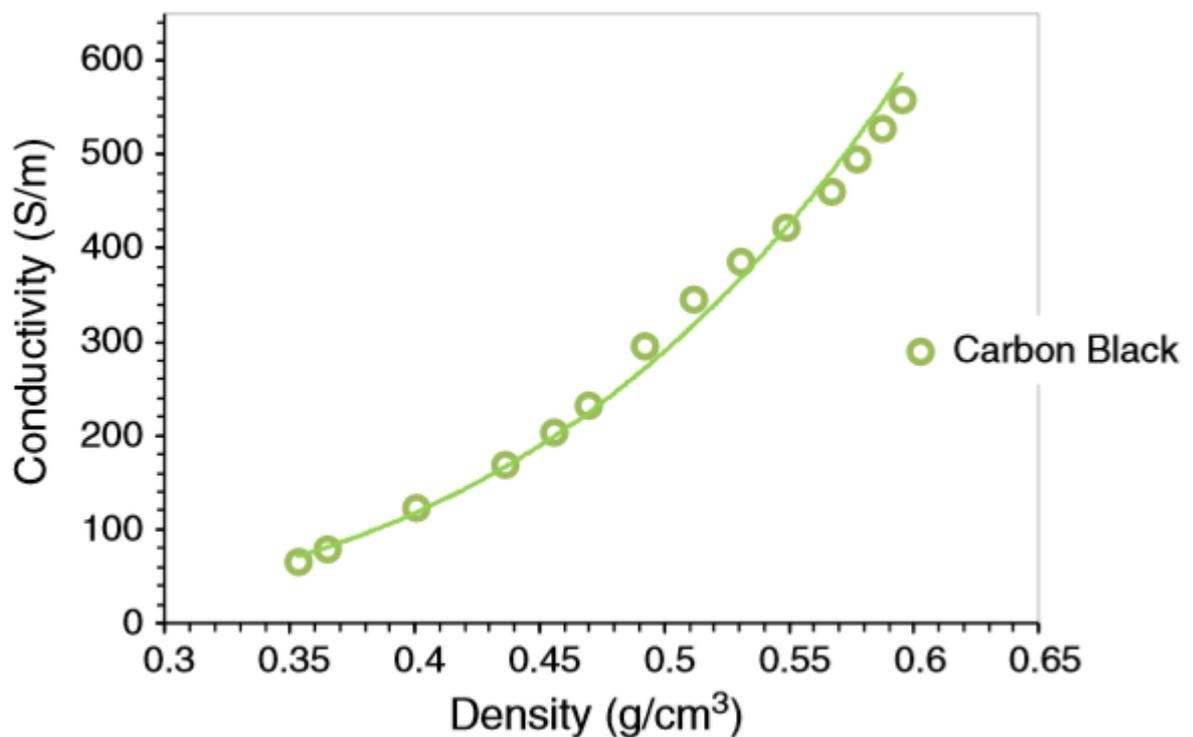


Fig. 3.22: curva σ vs ρ rappresentativa di un CB secondo letteratura [4]; è possibile notare l'assenza di punti di transizione e tratti lineari.

3.2. Influenza generale dei parametri di processo sulle performance dei compound

A seguito della sperimentazione condotta sui campioni di polvere carboniosa è stato visionato il database relativo ai dati di compound messo a disposizione dalla SIPsa al fine di trovare una possibile correlazione tra i valori di conducibilità elettrica nei due differenti scenari; prima di procedere all'analisi è stato necessario in fase preliminare ricavare i valori σ di ogni singolo test; a questo fine è stata eseguita mediante un calibro digitale una misura delle dimensioni medie di tre differenti spaghetti estrusi provenienti da un lotto campione della SIPsa. Per ogni estruso si sono registrati i valori di lunghezza e diametro, frutto della media di due differenti misure al fine di ridurre l'errore in questa fase preliminare. I valori di σ sono stati poi ricavati per ogni casistica presente nell'insieme globale di dati mediante la seguente formula:

$$\sigma = \frac{l}{R * A}$$

Dove l e A sono rispettivamente lunghezza e sezione dell'estruso, R il valore di resistenza elettrica ricavato in ditta secondo normativa UNI EN ISO 3915. In questo modo si è potuto stilare un ranking di conducibilità del tutto simile a quello precedentemente ricavato per le polveri carboniose e riassunto in tab.3.2.

	σ_{MEDIA} [S/m]	% wt _{MEDIA}
Nanotubi (58 μm)	9	3
Carbon black (129 μm)	9	15
Carbon black (63 μm)	14	24
Carbon black (98 μm)	42	8
Carbon black (44 μm)	71	14
Carbon black (66 μm)	86	25
Nanotubi (85 μm)	140	5

Tab.3.2: ranking sui dati di compound della SIPsa in base ai valori medi di conducibilità elettrica.

Il ranking appare molto differente rispetto a quello stilato per il test sui filler di carbonio, questo perché ciò che può verificarsi quando si valuta il comportamento di una polvere è in generale molto differente rispetto al caso di un composito: mancano infatti tutta una serie di fenomeni caratteristici quali la frizione tra grani adiacenti, i contributi di deformazione elastoplastica e la presenza di vuoto tra gli aggregati che impattano sulle misure; per un compound è invece molto più determinante la scelta delle condizioni operative più opportune, la zona di dosaggio, la temperatura di estrusione (e conseguentemente la viscosità del fuso polimerico), tutti parametri direttamente subordinati alla tipologia di carica da incorporare e dal risultato finale che si vuole ottenere a valle del processo di miscelazione. A tale scopo in letteratura viene spesso citato un valore di riferimento, *l'energia meccanica specifica* ("specific mechanical energy, SME) che in sé racchiude le variabili tecnologiche più

importanti e fornisce la possibilità di comprenderne l’impatto sulle proprietà del prodotto finale. L’equazione che solitamente viene riportata è la seguente:

$$SME = \frac{\tau * rpm}{\dot{m}}$$

Dove τ è lo sforzo di taglio applicato al materiale espresso in kJ, moltiplicato per gli rpm (min^{-1}), il tutto diviso per la portata (kg/min). Questo parametro permette di caratterizzare il processo di estrusione, e non è nient’altro che il lavoro applicato dal motore della macchina al materiale. Un’altra variabile molto importante che non è qui esplicitata, ma che risente dell’effetto di \dot{m} e degli rpm è il tempo di residenza t_R : quest’ultimo è molto difficile da modellizzare perché funzione complessa di differenti variabili tra cui anche la configurazione del profilo vite [8]. Secondo uno studio condotto su compositi di CNTs in matrice policaprolattone utilizzare un maggior numero di elementi di retroflusso porta ad un aumento di t_R del 10%, mentre in alcuni casi aumentando gli rpm si arriva ad un incremento del 30%; utile notare come anche il rapporto L/D abbia un ruolo importante, arrivando a produrre una crescita del tempo medio di residenza fino al 50% se pari a 48 [8]. L’effetto della velocità di rotazione è di tipo inversamente proporzionale: un suo aumento porta ad una diminuzione di t_R del 25-40% indipendentemente dal profilo vite; inoltre favorisce la dispersione delle cariche permettendo di vincere le forze coesive che le tengono insieme. Ciò è comprensibile se si guarda all’equazione precedentemente riportata: la crescita degli rpm produce parallelamente una crescita dell’energia meccanica applicata nel processo, portando quindi alla separazione degli agglomerati anche se viene ridotto il tempo di residenza. Introdurre elementi di mixing nel profilo vite può comunque favorire il processo di dispersione, oltre a diminuire il valore di τ a rpm più elevati per effetto di shear thinning unito in parte da debole degradazione del materiale durante l’estrusione. La portata ha invece un differente impatto su t_R : la dipendenza inversamente proporzionale viene mantenuta, ma non è più simil lineare bensì esponenziale, riportando una diminuzione del 50-60% passando da 5 a 15 kg/h [8]; inoltre aumentare \dot{m} significa ridurre l’energia coinvolta nel processo, compromettendo la distribuzione delle cariche all’interno della matrice.

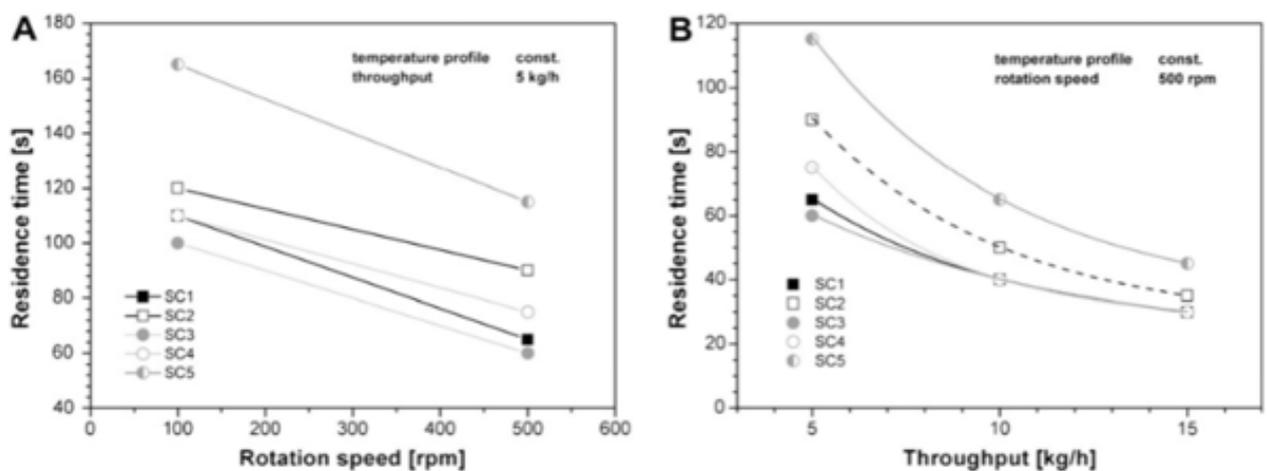


Fig. 3.23: dipendenza del tempo di residenza t_R dagli rpm (A) e dalla portata (B) per differenti profili vite a temperatura costante [8].

La conseguenza dell'aumento di portata è una diminuzione del numero di aggregati di piccole dimensioni, in genere compresi tra 10 e 60 μm .

3.3.Strategie per una corretta ottimizzazione della conducibilità elettrica dei compound

Tenuto conto delle evidenze appena discusse è possibile ora dare alcune linee guida per una corretta fase di processing in modo da promuovere l'ottenimento di migliori performance elettriche da parte dei compound considerando due scenari specifici:

- ❖ lo studio delle caratteristiche chimiche e di processo di un polimero utili a massimizzare l'effetto di una particolare carica sul valore di conducibilità finale del compound
- ❖ Lo studio delle caratteristiche chimiche e di processo di una carica carboniosa avendo a disposizione come matrice una determinata tipologia di polimero

3.3.1.Ottimizzazione nella scelta della tipologia di matrice

Conoscere le proprietà caratterizzanti di una matrice polimerica risulta una priorità in tutti quei settori dove viene prodotto del compound avendo a disposizione una particolare tipologia di carica; esistono differenti fattori che concorrono alla massimizzazione di una caratteristica come la conducibilità elettrica:

- ❖ polarità
- ❖ viscosità
- ❖ tensione superficiale
- ❖ grado di cristallinità
- ❖ struttura multifasica della matrice

alcuni studi in letteratura rivelano come la soglia di percolazione sia direttamente proporzionale alla polarità del polimero utilizzato durante la fase di compounding [9]; ciò è con ogni probabilità legato al fatto che in generale i filler carboniosi tendono ad essere poco funzionalizzati e conseguentemente apolari, per cui un minor grado di interazione con la matrice porta anche ad una peggior distribuzione all'interno della stessa. La soglia di percolazione risulta essere anche dipendente dalla viscosità intrinseca del polimero e ad essa direttamente proporzionale: in questo modo infatti viene anche ad aumentare lo sforzo applicato alla carica durante la fase di mixing, e conseguentemente va a diminuire l'AR portando ad un aumento del quantitativo di filler necessario per ottenere un regime percoaltivo.

Similmente si ha un aumento di P_c con la crescita della tensione superficiale γ della matrice, poiché viene a diminuire l'analogia tensione all'interfaccia polimero-carica; in questo modo

gli aggregati vengono rapidamente bagnati dal fuso e dispersioni senza però garantire un numero di contatti necessario alla percolazione. Per quanto riguarda il grado di cristallinità il trend risulta opposto. Normalmente in sistemi semicristallini le cariche tendono a concentrarsi nelle regioni amorfe; tuttavia durante la fase di cristallizzazione queste vengono relegate in regioni di transizione e in parte in zone amorfe inter-sferulitiche abbassando in questo modo la soglia di percolazione.

Secondo un meccanismo analogo l'impiego di blend polimerici o strutture multifase consente di ottenere un confinamento sterico utile ad abbassare il valore di P_c ; in questo caso la carica viene solitamente concentrata all'interfaccia tra le due fasi, creando un reticolo conduttivo con maggior facilità. Quest'ultimo inoltre è soggetto ad una pressione causata dal gradiente di concentrazione del filler all'interno della matrice, e in questo modo compattando la carica globalmente il composito manifesta una miglior conducibilità elettrica.

In determinati regimi di % wt di CB o simili l'effetto della matrice non può essere trascurato, e più in generale la scelta per massimizzare il valore di σ deve essere fatta in funzione di un maggior grado di interazione con essa. Quest'ultima deve poi possedere pesi molecolari contenuti con una distribuzione particolarmente ampia, oltre ad avere un alto numero di ramificazioni, al fine di contenere il valore di viscosità e produrne una diminuzione verso shear rate più prossimi a quelli caratterizzanti il processo di formatura.

Riassumendo data una determinata carica, la scelta strategica della matrice polimerica utile ad abbassarne la soglia di percolazione deve tenere in considerazione i seguenti fattori:

- ❖ polarità del polimero più bassa possibile
- ❖ viscosità della matrice contenuta
- ❖ basso valore di γ del polimero
- ❖ utilizzo di una matrice semicristallina
- ❖ utilizzo di sistemi multifase
- ❖ massimizzare l'interazione carica-matrice e il grado di dispersione attraverso l'impiego di opportuni additivi o graffaggi dei filler

Queste considerazioni valgono tuttavia fino a quando il contenuto di carica carboniosa non è elevato, o comunque quando non eccede significativamente il valore di P_c ; in caso contrario gli effetti maggiori sulle performance elettriche sono a carico della tipologia di carica piuttosto che frutto delle condizioni di processo impostate e della tipologia di matrice scelta.

3.3.2. Ottimizzazione nella scelta della carica e dei parametri di processo

Il caso opposto a quello appena analizzato si pone di chiarire invece come si possano massimizzare le proprietà di conduzione elettrica finali del compound, avendo a disposizione una data matrice polimerica variando la carica. Anche per questo scenario esistono delle linee guida riportate anche da differenti studi in letteratura [9][10], di seguito riassunte:

- ❖ struttura delle cariche carboniose

- ❖ porosità
- ❖ taglia
- ❖ frazione di particolato fine
- ❖ chimica superficiale
- ❖ uniformità di dispersione
- ❖ t_R
- ❖ temperatura di estrusione
- ❖ zona dosaggio
- ❖ viscosità compound
- ❖ rapporto superficie/volume
- ❖ lunghezza fibra

Il CB generalmente in tutti gli studi sulla percolazione delle cariche viene presentato idealmente come sferico; in realtà possiede anch'esso una struttura più o meno pronunciata a seconda della tipologia in esame. Nello specifico con l'espressione "alti gradi di struttura" ci si riferisce a specie dall'AR piuttosto pronunciato e lontane dalla semplice forma circolare. Sono proprio queste le tipologie che maggiormente favoriscono la percolazione e migliorano il comportamento elettrico del composito, poiché viene garantito un numero maggiore di contatti tra i filler. Anche la porosità gioca un ruolo importante in questo senso, garantendo una minor coesione degli aggregati e una miglior dispersione in fase di mixing. La taglia del CB deve essere scelta e controllata con cura: studi in letteratura riportano come una diminuzione di taglia porti ad un aumento del valore di σ fino a 5 ordg [10], sebbene vada limitata la frazione di volatili. La ragione risiede nella distribuzione maggiormente omogenea che è possibile ottenere senza intaccare l'integrità strutturale delle cariche; tuttavia utilizzando taglie ridotte viene a diminuire il numero di contatti tra filler all'interno della matrice. Senza eccedere nella scelta di un particolato troppo fine tuttavia un apparente calo della conducibilità elettrica può essere compensato da fenomeni di hopping e tunneling se le distanze tra aggregati non sono eccessive, agendo quindi con una corretta fase di mixing. Nelle fig.3.24-3.25 sono rappresentate le due strutture di riferimento di un CB, rispettivamente "bassa struttura" (fig.3.24) e "alta struttura" (fig.3.25).

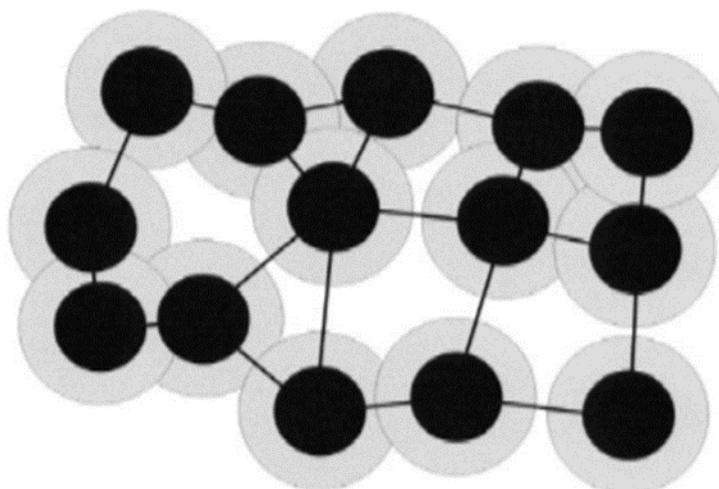


Fig.3.24: meccanismo di conduzione elettrica per un carbon black a bassa struttura [11].

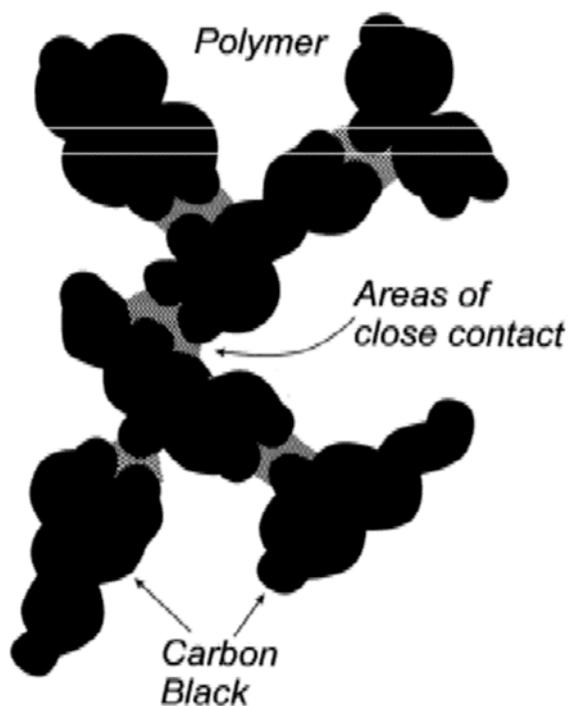


Fig.3.25: meccanismo di conduzione elettrica per un carbon black ad alta struttura [11].

Nel primo caso è possibile notare come la distribuzione delle distanze tra aggregati differenti sia piuttosto ampia, con un contributo alla conduzione di fatto dato solo da particelle vicinali tra cui si instaura un effettivo contatto fisico oppure la distanza è abbastanza ridotta da consentire il tunneling; queste condizioni consentono di spiegare come, se applicata la teoria della percolazione, i valori dell'esponente t risultino non universali. Di contro strutture a più alto grado manifestano una più stretta distribuzione delle distanze interparticellari e il relativo modello percolativo può essere predetto assumendo valori universali di t .

Più in generale da un punto di vista applicativo è necessario tenere conto della chimica superficiale delle cariche: la presenza di ossigeno e zolfo di gruppi funzionali che contengono tali elementi può infatti portare ad un decremento del carattere conduttivo della carica all'interno del compound dovuto essenzialmente alla forte elettronegatività che queste specie manifestano. Tuttavia anche al fine di migliorare il grado di interazione con la matrice e portare quindi ad un miglior grado di distribuzione della carica la presenza di gruppi funzionali sulla superficie di quest'ultima è tollerata se promuove effettivamente un legame con il polimero, pertanto in alcuni casi è possibile pensare a un graffaggio preliminare del CB. Il caso dei CNTs sembra però essere differente: studi in letteratura riportano come la presenza di specie chimiche sulla superficie dei filler sia deleteria per la conduzione elettrica [7]; sembrano invece essere più importanti altre caratteristiche quali la lunghezza media del nanotubo, sufficientemente grande da garantire la formazione di un network percolativo ma non in maniera eccessiva evitando così di compromettere la finitura superficiale del prodotto estruso. Per preservare il fattore di forma occorre poi introdurre la carica sempre da una bocca di alimentazione secondaria lontana dalla zona di dosaggio primaria, oltre a garantire un buon compromesso tra rpm, m e conseguentemente il grado di sollecitazione meccanica e il t_R ; si deve infatti garantire un tempo di residenza sufficientemente elevato per favorire la dispersione delle cariche senza però deteriorarle riducendone troppo le dimensioni. Come regola generale cariche dal più alto rapporto superficie/volume sono da preferire nella realizzazione dei compound polimerici elettricamente conduttivi, per via della più spiccata tendenza a manifestare un carattere percolativo a valori di P_c inferiori, come dimostrato anche in altri studi [7][10]; in questo modo vengono preservate le caratteristiche meccaniche del composito, evitando che manifesti un comportamento eccessivamente fragile e viene utilizzata meno carica per ottenere le medesime performance di conduzione, limitando anche i costi di produzione. Per quanto riguarda le considerazioni di carattere reologico anche in questo caso è essenziale trovare un giusto compromesso: l'aumento della temperatura di estrusione da un lato permette di preservare le dimensioni della carica durante la lavorazione senza comprometterne l'AR e di conseguenza impedendo un aumento della soglia di percolazione; tuttavia se eccessivo tale aumento impedisce di impartire un adeguato valore di sollecitazione meccanica utile a vincere le forze coesive di tipo Van der Waals tra gli agglomerati, impedendone una corretta dispersione all'interno della matrice.

Riassumendo per ottenere i migliori risultati di conducibilità elettrica i requisiti generali sono:

- ❖ utilizzare cariche dal più alto rapporto superficie/volume per ridurre la soglia di percolazione, evitando così di compromettere le proprietà meccaniche del composito e limitando i costi di produzione
- ❖ ridurre il valore di viscosità aumentando la temperatura di estrusione in maniera controllata, migliorando così la lavorabilità del fuso; in caso contrario si promuove la formazione di aggregati con scarsa dispersione della carica e un aumento di P_c
- ❖ a prescindere dalla tipologia di filler utilizzato garantire sempre un buon grado di dispersione e distribuzione attraverso la scelta opportuna di parametri quali il profilo vite, gli rpm e la portata

mentre se si sceglie di utilizzare un CB:

- ❖ strutture più “ad alto grado”, con alti valori di AR
- ❖ taglia contenuta, con tuttavia frazione di fini molto ridotta
- ❖ presenza di microporosità
- ❖ graffaggio di gruppi funzionali per migliorare l’interazione con la matrice e il grado di distribuzione

Infine se si utilizzano CNTs, fibre di carbonio e simili:

- ❖ preservare la lunghezza media delle fibre, e più in generale l’AR anche attraverso un corretto design del profilo vite
- ❖ incorporare sempre la carica introducendola da side feeder
- ❖ regolare il tempo di residenza così come lo sforzo meccanico applicato alla carica per soddisfare un compromesso tra dispersione del filler senza deteriorarlo eccessivamente (influenza quindi su rpm e m)

Riferimenti bibliografici:

- [1]: Karl-Joachim Euler, “*The conductivity of compressed powders. A review*”, Journal of Power Sources, 3 (1978) 117 - 136
- [2]: M. Creyssels, E. Falcon, and B. Castaing, “*Scaling of ac electrical conductivity of powders under compression*”, physical review b 77, 075135 (2008)
- [3]: Neil Salkind, “*Encyclopedia of Research Design*”. Thousand Oaks, CA: Sage. (2010)
- [4]: Bernardo Marinho Marcos Ghislandi Evgeniy Tkalya Cor E.Koning Gijsbertus de With, “*Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder*”, Powder Technology 221 (2012) 351-358
- [5]: A. Celzard, J.F. Mareche, F. Payot, G. Furdin “*Electrical conductivity of carbonaceous powders*”, Carbon 40 (2002) 2801–2815
- [6]: G. Ambrosetti, C. Grimaldi, I. Balberg, T. Maeder, A. Danani, P. Ryser, “*Solution of the tunneling-percolation problem in the nanocomposite regime*”, Physical Review B 81, 155434 (2010)
- [7]: Mohammad Jouni, David Djurado, Valérie Massardier and Gisèle Boiteux, “*A representative and comprehensive review of the electrical and thermal properties of polymer composites with carbon nanotube and other nanoparticle fillers*”, Polym. Int 2017; 66:1237–1251
- [8]: Tobias Villmow, Bernd Kretzschmar, Petra Pötschke, “*Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites*”, Composite Science and Technology 70 (2010) 2045-2055
- [9]: Syed K.H. Gulrez, M.E. Ali Mohsin, Hamid Shaikh, Arfat Anis, Anesh Manjaly Pulose, Mukesh K. Yadav, Eng Hau P. Qua, S.M. Al-Zahrani, “*A Review on Electrically Conductive Polypropylene and Polyethylene*”, Polymer composites-2014
- [10]: Wei Zhang Abbas A. Dehghani-Sanij Richard S. Blackburn, “*Carbon based conductive polymer composites*”, J Mater Sci (2007) 42:3408–3418
- [11]: I.Balberg, “*A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black–polymer composites*”, Carbon 40 (2002) 139–143

Conclusioni

In conclusione non è stato possibile stabilire una chiara ed evidente correlazione tra i dati inerenti ai filler conduttivi ottenuti mediante il sistema sperimentale in esame e quelli relativi al database sui compound fornito dalla SIPsa. Ciò è con ogni probabilità dovuto ai limiti dall'apparato utilizzato per lo studio del comportamento elettrico delle polveri carboniose; rispetto ad altri sistemi simili presenti in letteratura presi come riferimento nel corso della progettazione il case presenta una cavità filettata e i campioni vengono via via compressi in maniera graduale tramite l'applicazione di una coppia meccanica. Queste caratteristiche portano ad alcuni effetti parassiti: in primo luogo si vengono a verificare le condizioni per l'instaurarsi di una componente di attrito da terzo corpo, in quanto durante il serraggio della vite tra questa e il filetto vengono a trovarsi molteplici grani di polvere; tale situazione porta ad un importante fenomeno di usura, come provato anche dall'esperienza con il modello prototipale nella fase preliminare della sperimentazione. Tale contributo dissipativo è difficilmente quantificabile tramite simulazione poiché richiede l'impostazione di precisi parametri difficilmente reperibili in letteratura per un caso così specifico; inoltre nel corso dello studio in esame non si è potuto disporre dei mezzi adeguati per poter compiere un'accurata analisi di tali effetti dissipativi. Ciò non ha inoltre permesso di convertire i valori di coppia in rispettivi valori di pressione realmente applicata alle polveri, rendendo anche molto complicato il confronto tra i dati ottenuti e quelli in letteratura, impedendo anche la corretta applicazione di alcuni modelli sperimentali utili a stimare in maniera più rigorosa la conducibilità tanto delle polveri che il loro contributo all'interno del compound. Pertanto si sarebbe dovuto optare per un sistema munito di pistoni metallici, preferibilmente in rame o una sua lega in modo da contenere il valore di R_0 e migliorare in tal modo la riproducibilità delle prove, specialmente per quanto riguarda le polveri nanometriche come i CNTs B e simili. Per quanto riguarda il case avrebbe dovuto essere progettato con un'altezza maggiore di quella di progetto, in quanto sempre da letteratura è noto come ogni campione, in funzione della propria densità apparente abbia un'altezza caratteristica della colonna di polvere; al di sotto di questo valore si introducono effetti parassiti importanti come la riorientazione delle particelle, mentre superato il valore di riferimento si hanno maggiori gradienti di pressione all'interno del compatto, e densità non uniformi. Per garantire poi una miglior riproducibilità in AC, oltre ad avere un multimetro più preciso e aver eseguito delle assunzioni sul modello fisico da applicare al sistema in esame occorrerebbe utilizzare una camera schermante per evitare un'influenza da parte delle frequenze da sorgenti terze dell'ambiente di lavoro sui dati di reattanza analizzati. Infine poiché la misura della sporgenza della vite superiore durante la prova, e conseguentemente l'altezza della colonna di polvere ha un duplice impatto sui valori di interesse σ e ρ occorrerebbe munirsi di uno strumento dotato di maggior precisione e che svincoli l'affidabilità delle misure dall'esperienza dell'operatore, come un catetometro. Tuttavia tra i pregi dell'apparato si annoverano l'estrema semplicità nel design, decisamente maggiore rispetto ad altri esempi in letteratura da cui trae ispirazione; il costo di realizzazione è estremamente contenuto se si pensa che i semilavorati utilizzati sono facilmente reperibili e a buon mercato. Con qualche accorgimento lo sviluppo di questo tipo sistemi può portare non solo ad effettivo controllo sulla qualità del filler, ma anche modellizzare in maniera piuttosto semplice e con l'aiuto di espressioni già presenti in letteratura il contributo del filler alla conduzione elettrica finale del composito. Infine anche con l'aiuto della letteratura scientifica è stato possibile trarre importanti considerazioni riguardanti le variabili chimiche, relativamente alla scelta delle caratteristiche di cariche e matrici per la produzione di compound elettricamente conduttivi, delineando al contempo alcune linee guida utili a tutte le aziende che operano nel settore.

Lista dei simboli

ξ = distanza di tunneling [nm]

σ = conducibilità elettrica [S/m]

d_m = dimensione media aggregati polveri carboniose [μm]

\dot{m} = portata massica [kg/h]

ρ = densità [kg/m^3]

odg = ordine di grandezza

P_c = soglia di percolazione [% wt]

ΔV = differenza di potenziale elettrico [V]

I = intensità di corrente elettrica [A]

R = resistenza elettrica [Ω]

t_R = tempo di residenza [s]

t = esponente universale della teoria percolativa

AC = corrente alternata

AR = fattore di forma

CB = carbon black

CNTs = nanotubi di carbonio

DC = corrente continua

POM = poliossimetilene

SEM = microscopio elettronico a scansione

Appendice: dati sperimentali dei test eseguiti sulle polveri carboniose

i. Classe I:

Carbon black $d_m = 63 \mu\text{m}$

Densità compatto di polveri [kg/m^3]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	1031	1233	707	990	217
17	1038	1248	713	999	220
18	1051	1283	721	1018	231
19	1080	1367	724	1057	263
20	1182	1397	735	1105	276
24	1737	3241	3114	2697	681
28	1883	3614	3301	2932	753
32	2168	4137	3627	3311	834
36	2418	2312	3794	2841	675
37	2495	2382	3794	2890	641
38	2535	2456	3884	2958	655
39	2758	2515	4178	3150	734
40	2782	2687	4401	3290	787

Conducibilità elettrica [S/m]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	1390	1427	2348	1721	443
17	1339	1396	2224	1653	405
18	1451	1555	2603	1869	520
19	1540	1715	2961	2072	632
20	1778	1808	3094	2227	614
24	138	346	191	225	88
28	141	196	92	143	42
32	324	251	169	248	63
36	4442	3894	3026	3787	583
37	4353	4076	3026	3818	572
38	4130	3914	2880	3641	546
39	4027	3779	2741	3516	557
40	4260	4368	3094	3907	577

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\sigma$	505	23	120	2186
% σ	+29%	+10%	+3%	+127%
σ_{MAX}	2227	248	3907	3907
σ_{MIN}	1653	143	3516	143
σ_{medio}	1909	205	3734	2218
SD_{media}	523	64	567	434

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\rho$	115	613	449	2300
% ρ	+12%	+23%	+16%	+232%
SD_{media}	241	756	698	536
ρ_{medio}	1034	2980	3026	2249

Carbon black $d_m = 66 \mu\text{m}$

Densità compatto di polveri [kg/m^3]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	1060	886	1065	1003	83
17	1089	994	1099	1061	47
18	1134	1029	1125	1096	48
19	1194	1106	1250	1183	59
20	1228	1110	1327	1222	88
24	1261	1378	1358	1332	51
28	1281	1592	1474	1449	128
32	1478	1898	1684	1687	171
36	2033	1705	2152	1963	189
37	2124	2004	2217	2115	87
38	2163	2045	2275	2161	94
39	2183	2070	2295	2183	92
40	2204	2226	2369	2266	73

Conducibilità elettrica [S/m]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	1290	126	215	543	529
17	1337	141	218	565	546
18	1402	162	231	598	569
19	1681	219	347	749	661
20	1751	216	370	779	690
24	276	286	408	323	60
28	401	240	224	288	80
32	428	215	272	305	90
36	5151	940	1172	2421	1932
37	4697	1070	1152	2306	1691
38	5017	1062	1149	2409	1844
39	4928	1030	1001	2319	1844
40	4819	1009	933	2254	1814

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\sigma$	236	-18	-167	1710
$\%\sigma$	+43%	-6%	-7%	+315%
σ_{MAX}	779	323	2421	2421
σ_{MIN}	543	288	2254	288
σ_{medio}	647	305	2342	1220
SD_{media}	599	77	1825	950

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\rho$	218	355	303	1262
$\%\rho$	+22%	+27%	+15%	+126%
SD_{media}	65	117	107	93
ρ_{medio}	1113	1489	2138	1594

ii. Classe II:Carbon black $d_m = 98 \mu\text{m}$

Densità compatto di polveri [kg/m^3]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	1031	789	575	798	186
17	1072	855	616	848	186
18	1078	904	657	880	173
19	1164	964	709	946	186
20	1275	1022	758	1018	211
24	1965	1224	877	1355	454
28	3699	1371	1130	2067	1158
32	4013	1596	1150	2253	1258
36	4716	2221	1338	2758	1430
37	4837	2654	1474	2988	1393
38	5716	2725	1655	3365	1719
39	6986	2878	1655	3840	2280
40	17148	3296	2096	7513	6830

Conducibilità elettrica [S/m]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	461	263	643	456	155
17	735	471	513	573	116
18	608	331	684	541	152
19	575	170	524	423	180
20	485	577	606	556	51
24	593	79	537	403	230
28	357	541	506	468	80
32	896	97	657	550	335
36	489	351	995	612	277
37	373	279	871	508	260
38	449	272	790	504	215
39	406	247	744	465	207
40	32	232	604	290	237

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\sigma$	100	147	-322	-166
$\%\sigma$	+22%	+36%	-53%	-36%
σ_{MAX}	573	550	612	612
σ_{MIN}	423	403	290	290
σ_{medio}	510	474	476	488
SD_{media}	131	215	239	192

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\rho$	220	898	4755	6715
$\%\rho$	+28%	+66%	+172%	+841%
SD_{media}	188	957	2731	1343
ρ_{medio}	898	1892	4093	2356

Fibra di carbonio lunga ($\approx 200 \mu\text{m}$)

Densità compatto di polveri [kg/m^3]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	140	1719	4075	1978	1617
17	141	1719	4401	2087	1759
18	142	1747	4784	2224	1925
19	143	1804	5240	2395	2123
20	144	1834	6113	2697	2512
24	145	1897	7336	3126	3061
28	147	2038	8464	3549	3560
32	147	2292	10003	4148	4232
36	155	2501	13754	5470	5936
37	159	2620	18339	7039	8053
38	159	2751	22007	8305	9746
39	160	3056	27508	10241	12267
40	161	3236	110033	37810	51085

Conducibilità elettrica [S/m]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	7991	322	102	2805	3668
17	9277	439	101	3272	4248
18	12840	739	96	4558	5862
19	9631	661	81	3458	4372
20	6182	476	78	2245	2789
24	5958	718	53	2243	2641
28	7059	333	67	2486	3236
32	4927	811	56	1931	2141
36	5347	646	39	2011	2372
37	6612	579	33	2408	2981
38	15343	377	30	5250	7138
39	1083040	583	29	361217	510406
40	536804	376	7	179062	252962

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\sigma$	-560	-311	177051	176257
$\%\sigma$	-20%	-14%	+8804%	+6283%
σ_{MAX}	4558	2486	361217	361217
σ_{MIN}	2245	1931	2011	1931
σ_{medio}	3268	2220	109990	44073
SD_{media}	4188	2672	155172	61909

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\rho$	719	1022	32340	35832
$\%\rho$	+36%	+33%	+591%	+1811%
SD_{media}	1987	3618	17417	8298
ρ_{medio}	2276	3608	13773	7005

Nanotubi $d_m = 85 \mu\text{m}$

Densità compatto di polveri [kg/m^3]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	2329	1965	2050	2115	155
17	2676	2015	2246	2312	274
18	2734	2124	2358	2405	251
19	3224	2278	2657	2720	389
20	3309	2346	2858	2838	393
24	3930	2664	3252	3282	517
28	4336	3144	3850	3777	490
32	4657	3656	4837	4383	520
36	4837	4137	5716	4896	646
37	5240	4912	7860	6004	1319
38	5988	5240	9928	7052	2056
39	6288	5614	11789	7897	2766
40	10479	7485	13473	10479	2445

Conducibilità elettrica [S/m]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	567	17	220	268	227
17	279	16	206	167	111
18	99	20	214	111	80
19	62	17	81	53	27
20	105	18	90	71	38
24	33	20	104	53	37
28	202	15	88	102	77
32	29	13	807	283	370
36	129	11	467	202	194
37	25	7	216	83	94
38	74	6	186	88	74
39	15	9	159	61	70
40	9	15	124	49	53

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\sigma$	-197	230	-153	-219
$\%\sigma$	-74%	+438%	-76%	-82%
σ_{MAX}	268	283	202	283
σ_{MIN}	53	53	49	49
σ_{medio}	134	146	97	122
SD_{media}	97	161	97	112

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\rho$	723	1101	5583	8365
$\%\rho$	+34%	+34%	+114%	+396%
SD_{media}	292	509	1846	940
ρ_{medio}	2478	3814	7266	4628

Nanotubi $d_m = 58 \mu\text{m}$

Densità compatto di polveri [kg/m^3]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	1387	2214	2015	1872	352
17	1415	2346	2068	1943	390
18	1458	2456	2124	2013	415
19	1505	2535	2418	2153	461
20	1521	2620	2456	2199	484
24	1704	2664	2966	2445	538
28	1912	3082	3573	2855	697
32	2050	3834	5071	3652	1240
36	3537	4248	6288	4691	1166
37	4161	4491	6550	5067	1057
38	4421	5071	7145	5546	1162
39	4564	5240	8273	6025	1613
40	4564	5614	13099	7759	3800

Conducibilità elettrica [S/m]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	291	595	277	388	147
17	280	2405	201	962	1021
18	271	2661	194	1042	1146
19	264	1417	161	614	569
20	260	1301	157	573	517
24	255	2665	125	1015	1168
28	215	811	120	382	306
32	198	422	108	243	132
36	101	950	85	379	404
37	94	862	80	346	365
38	193	544	92	276	194
39	386	696	87	390	248
40	631	643	49	441	277

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\sigma$	185	-772	62	54
$\%\sigma$	+48%	-76%	+16%	+14%
σ_{MAX}	1042	1015	441	1042
σ_{MIN}	388	243	276	243
σ_{medio}	716	547	366	542
SD_{media}	680	535	298	500

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\rho$	327	1207	3068	5887
$\%\rho$	+17%	+49%	+65%	+314%
SD_{media}	420	825	1760	1029
ρ_{medio}	2036	2984	5818	3709

iii. Classe III:

Fibra di carbonio corta ($\approx 20 \mu\text{m}$)

Densità compatta di polveri [kg/m^3]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	2070	1786	1450	1769	253
17	2103	1791	1482	1792	253
18	2215	1817	1502	1845	292
19	2284	1828	1529	1880	311
20	2341	1877	1547	1922	326
24	2482	1894	1590	1989	370
28	2589	1941	1653	2061	392
32	2717	2075	1690	2161	424
36	2774	2198	1807	2260	397
37	2797	2214	1812	2275	405
38	2833	2230	1822	2295	416
39	2870	2246	1837	2318	425
40	2908	2355	1847	2370	434

Conducibilità elettrica [S/m]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	685	557	538	593	65
17	719	753	662	711	38
18	780	863	766	803	43
19	846	865	825	845	16
20	827	865	986	892	68
24	923	832	1189	981	151
28	1126	1245	1326	1232	82
32	1416	2155	1616	1729	312
36	1413	3122	1940	2158	715
37	1553	3689	2050	2431	913
38	1625	3789	1887	2434	964
39	1543	2574	1796	1971	439
40	1622	3331	1630	2194	804

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\sigma$	299	748	36	1601
$\%\sigma$	+50%	+76%	+2%	+270%
σ_{MAX}	892	1729	2434	2434
σ_{MIN}	593	981	1971	593
σ_{medio}	769	1314	2238	1460
SD_{media}	46	182	767	355

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\rho$	153	172	110	601
$\%\rho$	+9%	+9%	+5%	+34%
SD_{media}	287	395	415	361
ρ_{medio}	1842	2070	2303	2072

Carbon black $d_m = 44 \mu\text{m}$

Densità compatto di polveri [kg/m^3]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	1123	786	932	947	138
17	1194	1179	1030	1134	74
18	1209	1261	1203	1224	26
19	1275	1429	1340	1348	63
20	1328	1447	1395	1390	48
24	2774	1672	1721	2056	508
28	2815	2312	2124	2417	292
32	3773	2875	2431	3026	558
36	4491	4812	3144	4149	723
37	4601	5240	3865	4569	562
38	4964	5483	3930	4792	646
39	5098	6550	4210	5286	964
40	5098	7145	5614	5952	869

Conducibilità elettrica [S/m]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	240	324	84	216	100
17	261	379	86	242	120
18	252	363	92	235	111
19	275	368	96	246	113
20	270	349	96	238	106
24	276	367	105	249	108
28	315	398	144	286	106
32	321	380	173	291	87
36	448	315	211	325	97
37	439	274	218	310	94
38	463	270	210	315	108
39	433	276	217	309	91
40	465	309	221	331	101

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\sigma$	22	42	7	116
$\%\sigma$	+10%	+17%	+2%	+54%
σ_{MAX}	246	291	331	331
σ_{MIN}	216	249	309	216
σ_{medio}	236	275	318	276
SD_{media}	110	100	98	103

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\rho$	443	971	1803	5005
$\%\rho$	+47%	+47%	+43%	+529%
SD_{media}	70	453	753	421
ρ_{medio}	1209	2500	4950	2945

Carbon black $d_m = 129 \mu\text{m}$

Densità compatto di polveri [kg/m^3]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	1073	767	788	876	140
17	1086	827	802	905	128
18	1104	842	822	923	129
19	1137	847	894	959	127
20	1157	966	903	1008	108
24	1260	1068	1016	1115	105
28	1370	1132	1073	1192	129
32	1452	1246	1220	1306	104
36	1610	1481	1377	1490	95
37	1650	1481	1392	1508	107
38	1713	1563	1468	1581	101
39	1724	1599	1493	1605	94
40	1793	1645	1501	1647	119

Conducibilità elettrica [S/m]					
Coppia [Nm]	rep.1	rep.2	rep.3	media	SD
16	273	738	820	610	241
17	271	784	840	632	256
18	260	837	862	653	278
19	271	746	946	654	283
20	275	990	936	734	325
24	328	1596	909	944	518
28	368	2005	1205	1193	668
32	403	2724	1079	1402	975
36	992	2588	1250	1610	700
37	987	3491	1086	1855	1158
38	804	3897	987	1896	1417
39	846	2929	1706	1827	855
40	1246	4159	1806	2404	1262

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\sigma$	124	458	794	1794
$\%\sigma$	+20%	+48%	+49%	+294%
σ_{MAX}	734	1402	2404	2404
σ_{MIN}	610	944	1610	610
σ_{medio}	657	1180	1918	1263
SD_{media}	277	720	1078	687

	16-20 Nm	24-32 Nm	36-40 Nm	Overall
$\Delta\rho$	132	192	157	770
$\%\rho$	+15%	+17%	+11%	+88%
SD_{media}	126	113	103	114
ρ_{medio}	934	1204	1566	1240

Ringraziamenti

Vorrei in primo luogo ringraziare i miei relatori, Alberto Frache e Andrea Castrovinci per avermi sempre offerto supporto per ogni dubbio o difficoltà; grazie ad Alberto Tagliaferro, Mauro Giorcelli e tutto il Carbon Group del Politecnico di Torino per la loro disponibilità e collaborazione.

Un ringraziamento va anche a tutti i collaboratori della sede SUPSI di Manno, in particolare Alessandro De Carolis, Anna Rita De Corso, Marco Spaggiari, Giovanni Bianchi, Matteo Dotta, i tecnici Franco Barilone e Raffaele Ponti, Mauro Di Domenico e Loredano Tognetti per le consulenze in ambito elettrotecnico. Un grazie anche a Enrico Rocchinotti, alla Innovative Recycling e alla sezione della FC Carbon per la grande disponibilità dimostrata nell'arco dell'intera esperienza in Ticino e per aver fornito parte del materiale utile alla ricerca; un grazie all'azienda di compounding SIPsa per aver messo a disposizione il proprio database e aver così dato un significativo contributo al presente lavoro di tesi. Un sentito ringraziamento a Fausta Palladini, per il fondamentale supporto fornito lungo tutto il percorso che ha portato a questo importante traguardo.

Infine un grazie particolare va alla mia famiglia, che non mi ha mai in alcun modo limitato nelle mie scelte e mi ha permesso di intraprendere esperienze come questa; a tutte le persone con cui ho condiviso momenti importanti della mia vita e che continuano ad essere parte di ciò che sono e faccio.

“Un vincitore è semplicemente un sognatore che non si è mai arreso”

Nelson Mandela

