

## Politecnico di Torino

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

## Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

# Formulazione e caratterizzazione di compositi polimerici contenenti nitruro di boro: effetto del flusso elongazionale

**Relatore** Prof.ssa Rossella Arrigo

**Candidato**Ludovica Spagnuolo

## Indice

## Introduzione

1. Stato dell'arte	1
1.1 Nitruro di boro	2
1.2 Compositi polimero/BN a matrice termoplastica	3
1.3 Compositi polimero/BN a matrice termoindurente	10
1.4 Effetto di campi esterni sull'orientazione delle cariche	13
1.5 Effetto dell'azione meccanica sull'orientazione delle caric	he 16
2. Parte sperimentale	25
2.1 Materiali	25
2.1.1 Polipropilene Moplen HP500N	25
2.1.2 Nitruro di Boro esagonale	25
2.2 Preparazione dei materiali	26
2.2.1 Estrusore bivite Thermo Fisher	26
2.2.2 RheoSpin	27
2.2.3 Preparazione campioni per la caratterizzazione	29
2.3 Metodi	31
2.3.1 Caratterizzazione meccanica: dinamometro	31
2.3.2 Caratterizzazione reologica: reometro a piatti piani paralleli	32
2.3.3 Caratterizzazione termica: DSC e TGA	35
2.3.4 Misura della conducibilità termica: Hot Disk	36
2.3.5 Caratterizzazione morfologica: SEM	39
2.3.6 Diffrattometria a raggi $X$	40
3. Risultati e discussione	42
3.1 Caratterizzazione preliminare dei materiali compositi della carica	– Effetto 42
3.2 Caratterizzazione delle fibre – Effetto dello stiro a caldo	58

3.3 Caratterizzazione delle fibre – Effetto dello stiro a freddo	72
Conclusioni	77
Bibliografia	80

## **Introduzione**

Negli ultimi anni, la diffusione esponenziale di dispositivi elettronici, la riduzione delle loro dimensioni e la maggiore densità di potenza ha incrementato l'attenzione sui materiali di cui sono costituiti e sui materiali che costituiscono il packaging. Questo, in particolar modo, deve essere in grado di gestire il calore prodotto durante il funzionamento dei dispositivi rimuovendolo efficacemente e velocemente. La questione diventa critica dal momento che la gestione del calore influenza direttamente le performance e la vita utile dei dispositivi. I materiali utilizzati spaziano dai metalli ai polimeri, ma negli ultimi decenni numerosi studiosi hanno spinto nell'utilizzo di materiali compositi, soprattutto a matrice polimerica, dalle elevate proprietà termiche. I polimeri vengono scelti in numerose applicazioni per la loro leggerezza, per la facilità di lavorazione e formabilità, per i costi bassi, per la buona resistenza chimica e nella maggior parte dei casi perché sono buoni isolanti elettrici. La sfida è quella di renderli buoni conduttori termici, servendo quindi da buoni dissipatori di calore. I compositi a matrice polimerica, caricati con diverse fasi disperse (filler carboniosi, come grafite e nanotubi, metallici e ceramici), sembrano rispondere bene a queste richieste.

Tra le cariche di natura ceramica, il nitruro di boro (BN) ha restituito ottimi risultati e continua ad attrarre molta attenzione, grazie alle sue eccellenti proprietà, tra cui elevata conducibilità termica e comportamento dielettrico [1].

L'aggiunta di nitruro di boro per incrementare la conducibilità termica dei materiali polimerici apre due questioni. Essendo una carica inorganica, l'aggiunta eccessiva di nitruro di boro per ottenere significativi valori di conducibilità termica peggiora le caratteristiche proprietà del materiale polimerico, pur andando ad aumentare il modulo elastico, e contenuti molto alti di filler possono portare a fenomeni di agglomerazione, che possono compromettere le caratteristiche duttili del polimero. Inoltre, elevati caricamenti alzano il costo del processo e quindi del composito stesso. Dall'altro lato, all'interfaccia filler-matrice e filler-filler cresce la resistenza termica causata dalla dispersione fononica, fenomeno che potrebbe influenzare negativamente il comportamento di conduzione termica, soprattutto quando le dimensioni della carica diminuiscono e cresce la superficie di contatto all'interfaccia tra filler e matrice [2], [3].

Gli studiosi si sono posti questi obiettivi da risolvere e sono arrivati a diverse soluzioni e conclusioni, non solo in termini di quantitativi di filler da aggiungere alle matrici polimeriche, in che forma e in quali dimensioni, ma anche nella possibilità di migliorare la dispersione delle cariche, funzionalizzare le cariche stesse, oppure andando a orientare le cariche, cercando di migliorare quindi la conducibilità termica. Difatti, l'orientazione delle cariche nei compositi e le interfacce tra carica e matrice sono determinanti per la buona riuscita di un composito, e vanno a influenzare molto le proprietà finali. Nella prima parte di questo lavoro verranno presentate le soluzioni finora proposte nella letteratura scientifica, suddividendo lo stato dell'arte in base alla tipologia di matrice utilizzata e in base alle tecniche utilizzate per ottenere l'orientazione delle cariche all'interno della matrice polimerica.

La seconda parte invece si occuperà dello studio sperimentale condotto nell'ambito di questa tesi, che si è basato sulla formulazione di compositi a matrice polimerica contenenti particelle di nitruro di boro. In particolare, è stato utilizzato un polipropilene come matrice, caricato a diverse percentuali di nitruro di boro esagonale. I compositi sono stati ottenuti per meltcompounding attraverso un estrusore bivite. Successivamente, il materiale estruso è stato sottoposto all'azione del flusso elongazionale, attraverso l'applicazione di uno stiro a caldo. La scelta di sottoporre i materiali compositi estrusi a uno step di stiro a caldo è dovuta al fatto di cercare di migliorare la dispersione della carica all'interno della matrice, al fine di migliorare le proprietà finali dei materiali. Quindi è stato raccolto materiale in fibre a diverse velocità di stiro per ogni composito. Il materiale prodotto è stato caratterizzato, ottenendo le proprietà meccaniche, le caratteristiche reologiche e le proprietà termiche, nonché le caratteristiche morfologiche. Infine è stata misurata la conducibilità termica dei compositi, sia estrusi che filati. Per migliorare la dispersione e l'orientazione del nitruro di boro, le fibre, sia del polimero puro sia del composito a maggiore percentuale in peso di carica, sono state sottoposte a ulteriore flusso elongazionale, quindi sono state stirate a freddo, con l'utilizzo del dinamometro, a diversi rapporti di stiro (DR, drawing ratio); di queste sono state studiate le proprietà meccaniche, la conducibilità termica e la morfologia.

Il terzo capitolo si occuperà quindi dell'esposizione dei risultati ottenuti dalle caratterizzazioni fatte sui materiali precedentemente preparati e del loro commento, per verificare se gli obiettivi preposti sono stati raggiunti e per prevederne di nuovi e nuove soluzioni. Tale capitolo è stato suddiviso in tre paragrafi, in cui sono stati separatamente analizzati l'effetto dell'aggiunta di carica, l'effetto dello stiro a caldo e l'effetto dello stiro a freddo.

Decine di studi si sono concentrati sull'utilizzo di matrici polimeriche costose o di sostanze chimiche per migliorare la dispersione delle cariche ad elevate proprietà termiche, soluzioni costose e anche impattanti dal punto di vista ambientale soprattutto se l'obiettivo è quello di proporre metodi veloci, facili, economici ed eco-friendly per ottenere materiali effettivamente utilizzabili in larga scala in applicazioni in cui è di primaria importanza la dissipazione del calore. Ecco perché il presente lavoro propone di impiegare una *commodities*, ottenere un composito con un processo tradizionale e poi migliorare la dispersione e l'orientazione del filler con un approccio altrettanto semplice e veloce, già ampiamente utilizzato nei più comuni processi di trasformazione dei polimeri termoplastici.

#### 1. Stato dell'arte

Quando si parla di compositi a matrice polimerica risulta interessante valutare i vantaggi, e a cosa sono dovuti, rispetto ai classici materiali utilizzati nelle varie applicazioni. Il grado di miglioramento delle proprietà dipende direttamente e sicuramente in prima linea dalla qualità della dispersione della carica nella matrice. Inoltre, gli studi dimostrano che le proprietà meccaniche dell'intero composito dipendono dalla geometria e dalla taglia della fase dispersa, nonché dal tipo di matrice e dalle interazioni che si instaurano tra matrice e carica.

Una vasta varietà di filler, soprattutto nanofiller, che si differenziano tra di loro per la natura chimica, per la morfologia o per il tipo di rinforzo che apportano al materiale plastico, viene oggi impiegata con lo scopo di ottenere materiali innovativi e altamente performanti dal punto di vista delle proprietà meccaniche, termiche, elettriche e ottiche. La sfida degli ultimi decenni è la progettazione e la produzione di materiali avanzati, di natura polimerica, in cui viene mantenuta la leggerezza, e contemporaneamente vengono migliorate altre proprietà, in base al tipo di applicazione finale, anche con l'aggiunta di basse percentuali di filler. Ottenere notevoli incrementi delle proprietà mantenendo basse le percentuali di caricamento vuol dire raggiungere elevati livelli di dispersione delle cariche all'interno della matrice, in modo da favorire, ad esempio, il completo trasferimento dei carichi dalla matrice al rinforzo oppure la creazione di strutture interne ordinate che possano migliorare la conduzione termica di materiali come i polimeri.

La conducibilità termica di un materiale composito caricato con un materiale come il nitruro di boro esagonale, che si presenta a forma di piastrina o placchetta e la cui conducibilità è molto alta nella direzione del piano della placchetta, migliora grazie all'allineamento della carica nella matrice e grazie a un'ampia distribuzione delle dimensioni dei filler, che creano particolari percorsi all'interno della matrice [4]. Infatti, da un lato i filler con dimensioni più grandi garantiscono una minore resistenza termica interfacciale e quindi maggiore conducibilità termica, grazie alla minore superficie di contatto; dall'altro lato, filler con dimensioni più piccole tendono a formare i network conduttivi, dei veri e proprio percorsi strutturali creati dalla disposizione dei vari filler nella matrice che assicurano la conduzione del calore, proprio grazie alla loro maggiore percentuale in volume allo stesso contenuto dei filler più grandi [5]. Questa affermazione è relativa sia all'utilizzo di un solo tipo di filler (ad esempio nitruro di boro esagonale di diverse dimensioni) oppure all'utilizzo di due o più filler diversi, dalle dimensioni e aspect ratio diversi. È quest'ultimo il caso della fabbricazione di nanocompositi ad alte performance, a matrice polimerica contenenti h-BN e nanotubi di carbonio funzionalizzati o grafene [6].

Il punto focale nel creare materiali altamente conduttivi dal punto di vista termico è quindi costruire dei veri e propri percorsi conduttivi, quindi l'attenzione degli studiosi si pone principalmente sul filler, che, è stato ampiamente dimostrato, deve avere alto aspect ratio. Inoltre, dal punto di vista delle matrici polimeriche, è fondamentale ottenere ottime proprietà termiche pur mantenendo la flessibilità, la lavorabilità, la leggerezza e le proprietà dielettriche proprie dei polimeri.

#### 1.1 Nitruro di boro

Il nitruro di boro esagonale (h-BN) a temperature e pressioni basse presenta una struttura atomica molto simile al grafene e per questo viene chiamato "white graphene" (figura 1.1). Ha una configurazione a nido d'ape nel piano: i piani sono costituiti da esagoni di boro e azoto alternati e legati da forti legami covalenti, mentre tra i piani i legami sono deboli legami di Van der Waals, grazie ai quali inoltre il nitruro di boro è uno tra i maggiori lubrificanti solidi. Presenta altre forme allotropiche, tra cui quella cubica (c-BN), che lo rende molto simile al diamante per la durezza (1,3-1,5 GPa, Vickers) e soprattutto perché si comporta da isolante elettrico (resistività elettrica:  $3x10^7 \Omega$  cm), avendo anche una grande energia del gap tra le bande (band gap di 5,2 eV, [1]), e perché ha una elevata conducibilità termica: 400 W/mK a 300K. Per queste caratteristiche, il nitruro di boro si presta ad essere un ottimo candidato come filler per materiali compositi polimerici che devono avere una buona conducibilità termica mantenendo comunque le caratteristiche dielettriche. Inoltre, il nitruro di boro presenta una buona resistenza all'ossidazione, inerzia chimica, significative proprietà meccaniche (Modulo di Young pari a 36,5 GPa), nonché bassa densità e buona resistenza alle alte temperature, proprietà che rendono questo materiale ceramico ideale come rinforzo per materiali polimerici per il packaging elettronico [4], [7], [8].

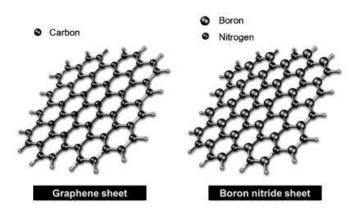


Figura 1.1: Illustrazione schematica della similarità tra grafene e nitruro di boro.

Il nitruro di boro esiste in diverse dimensioni, come illustrato in figura 1.2: zero dimensioni (0D), una dimensione (1D), due dimensioni (2D) e tre dimensioni (3D). Alla prima classe appartiene il BN in forma nanoparticellare e in fullereni, ma anche il BN in particelle, un particolare tipo di filler simile alle particelle per le dimensioni ma con maggiore aspect ratio. I nanotubi di BN (BNNT) appartengono alla seconda classe e nascono seguendo l'exploit dei nanotubi di carbonio, di cui sono ben note le proprietà termiche ed elettriche e i vasti impieghi. I BNNT sono considerati come i nanomateriali leggeri più rigidi, con un modulo di Young maggiore di 1 TPa e un band gap molto più ampio del solito (5,5 eV) [4]. Il loro impiego si è concentrato maggiormente sulla loro orientazione all'interno della matrice, per via della forma appunto. Il nitruro di boro 2D

ovvero i nanofogli di BN (BNNS) è la tipologia maggiormente utilizzata, grazie all'elevata conducibilità in ben due dimensioni, studiati da molti al fine di riuscire nella loro completa esfoliazione, attraverso diverse metodologie, e orientazione lungo una direzione preferenziale. Infine, il BN 3D è un particolare e recente tipo di filler nanoporoso, nato per diminuire la resistenza interfacciale e abbassare le percentuali di caricamento [9].

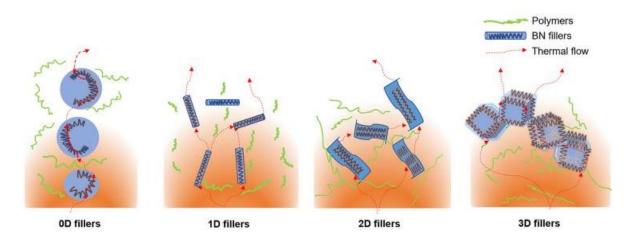


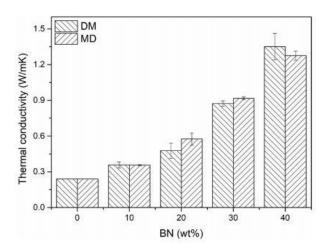
Figura 1.2: Varietà di dimensioni di BN e trasporto termico.

## 1.2 Compositi polimero/BN a matrice termoplastica

I materiali termoplastici, sia quelli appartenenti alla famiglia delle commodities che tecnopolimeri, sono largamente impiegati in molti campi, tra cui anche quello dei materiali per la gestione termica (*TMMs, thermal management materials*), grazie alle loro proprietà isolanti, quindi come packaging di dispositivi elettronici, opto-elettronici e nella sensoristica.

Zhou et al., partendo da una matrice in policarbonato (PC), termoplastico tecnico ad alte prestazioni, largamente utilizzato nel campo dell'aerospaziale, dell'automotive e dell'elettronica per la sua stabilità termica e dimensionale, resistenza al calore e proprietà di ritardo alla fiamma, hanno proposto il metodo di diluizione dei masterbatch (denominato con la sigla *MD*, masterbatch dilution), applicabile in larga scala, per produrre compositi PC/BN, andando a confrontare il suddetto metodo con il classico compounding da fuso (denominato con la sigla *DM*, direct mixing). Con entrambi i metodi sono stati prodotti compositi con un contenuto di BN pari al 10%, 20%, 30%, fino al 40% e tutti i campioni sono stati caratterizzati, al fine di paragonare l'effetto dei due diversi metodi di produzione sulla conduzione termica e sulle altre proprietà termiche, meccaniche e viscoelastiche. Dalle misure di conducibilità termica (κ) è risultato che il valore cresce al crescere del contenuto di filler, in maniera graduale fino al 30%, mentre

un maggiore incremento si osserva al 40%: per questo contenuto di carica è stato ottenuto un valore superiore di conducibilità termica per il composito DM ( $\kappa$ =1,351 W/mK), rispetto al composito MD ( $\kappa$ =1,275 W/mK), come illustrato in figura 1.3.



**Figura 1.3:** Conducibilità termica dei vari compositi ottenuti con i due diversi metodi DM e MD.

Tale risultato è stato spiegato considerando l'effettiva creazione di percorsi conduttivi all'interno della matrice con elevata concentrazione del filler nel caso del compounding classico. Questa intuizione trova conferma nella caratterizzazione morfologica: fino al 30% è evidente la migliore dispersione di filler nei compositi MD (e questo spiega un valore leggermente più alto di conducibilità termica per questi materiali rispetto ai corrispettivi DM) mentre al 40% di BN sono ben visibili le strutture conduttive tra i singoli layer di BN. La formazione di percorsi conduttivi è anche spiegata dall'andamento delle curve reologiche: le curve del modulo conservativo G', del modulo dissipativo G'' e della viscosità complessa η\* in funzione della frequenza mostrano rispettivamente dei plateau a basse frequenze e un pronunciato shear thinning per i compositi con percentuali sopra il 30% e sopra il 20%, rispettivamente per la tipologia DM e per quella MD. Migliori proprietà meccaniche (resistenza a trazione e modulo elastico) si hanno per i compositi MD, anche se si registra una diminuzione della resistenza a trazione al crescere del contenuto di BN. Stesso comportamento si verifica per le proprietà termiche: in generale si ottengono maggiori valori delle temperature di riferimento (T<sub>5%</sub> e T<sub>max</sub>) e maggiore % di residuo per i compositi MD, grazie alla migliore dispersione dei fogli di BN che probabilmente agiscono da barriera alla permeazione dell'ossigeno e alla fuoriuscita dei prodotti volatili [10].

Yoshio Bando et al. hanno fabbricato compositi polimerici termoconduttivi e elettricamente isolanti utilizzando diverse matrici polimeriche, tra cui polistirene (PS), polimetimetacrilato (PMMA), etilene vinilalcol (EVOH), e nanofogli di nitruro di boro, utilizzando il *solvent casting* come metodo di produzione di film nanocompositi; il polimero e la carica sono disciolti in un solvente, che viene fatto evaporare dopo aver

sonicato la soluzione e aver ottenuto un film o uno scaffold. I compositi hanno mostrato buone proprietà meccaniche e buona lavorabilità, grazie alla completa esfoliazione dei fogli di nitruro di boro [11].

Il polivinil alcol (PVA) è stato impiegato come matrice in nanocompositi per applicazioni nell'optoelettronica e nella sensoristica per le sue buone proprietà ottiche e dielettriche. Tra questi nanocompositi, Jing et al. hanno creato idrogeli di PVA caricati con nanolamelle di BN funzionalizzati con gruppi OH (OH-BNNS), le quali hanno favorito un incremento sia nelle proprietà meccaniche che nella conducibilità termica rispetto alla matrice non caricata, pur non influenzandole la struttura cristallina, variando dallo 0,03% allo 0,12% in peso di BN. È stata inoltre osservata una migliore compatibilità all'interfaccia matrice/filler nel caso in cui la dispersione della carica viene incrementata [4].

Con il poliuretano termoplastico (TPU) è stato dimostrato che creando un composito caricato con il 10% in peso di nanolamelle di BN di piccole e grandi dimensioni, nelle proporzioni 1:9, si ottiene un effettivo incremento di conducibilità termica grazie al percorso che creano le cariche di diverse dimensioni [4].

Wang et al. hanno incentrato il loro lavoro su matrici in polistirene (PS): hanno prima funzionalizzato microsfere di PS con nanofogli esfoliati di BN attraverso meccanismi di *self-assembly*, sfruttando la diversa carica superficiale dei due tipi di filler, per poi pressarle nella regione della temperatura di transizione vetrosa, 120°C circa, e ottenere nanocompositi altamente conduttivi dal punto di vista termico, grazie ai fogli di BN orientati dopo compressione. Interessante è notare che la conducibilità termica misurata nel piano cresce maggiormente all'aumentare della percentuale di carica per i compositi in cui la carica è orientata, mentre la conducibilità misurata attraverso il piano mostra maggiori incrementi per i compositi con carica non orientata, pur raggiungendo valori molto più bassi rispetto al valore dei compositi orientati [12].

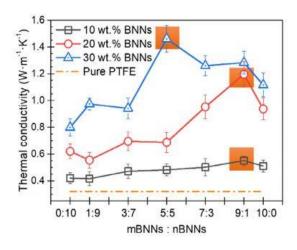
Anche polimeri appartenenti alla famiglia delle *commodities* sono stati impiegati come matrici per compositi, tra cui il polipropilene (PP), il quale ha mostrato migliore comportamento con BN di dimensioni micrometriche piuttosto che nanometriche, e il polietilene (PE). Zhao, Zhang et al. hanno studiato l'effetto della carica sulla temperatura di cristallizzazione, notando come questa venisse incrementata all'aumento del contenuto di BN, e attribuendo il fenomeno all'effetto di nucleazione eterogenea del filler sulla cristallizzazione della matrice polimerica. La più alta concentrazione di BN ha poi portato a una riduzione della temperatura di fusione e del grado di cristallinità dei compositi rispetto alla matrice pura. Per migliorare sia proprietà termiche che meccaniche, Zhang e il suo gruppo hanno poi approfondito lo studio, andando a stirare il materiale estruso, con lo scopo di migliorare la dispersione del BN, ma anche funzionalizzando la matrice o le particelle stesse di nitruro di boro [13].

Le applicazioni del poliacrilonitrile (PAN) sono limitate a causa della sua infiammabilità: Kahraman ha fabbricato compositi di PAN e *h*-BN con lo scopo di ottenere un materiale stabile termicamente e con buone proprietà di ritardo alla fiamma. Infatti, il LOI (*limiting* 

oxygen index) viene incrementato al 27% per il composito caricato con il 10% di BN rispetto al 18% del PAN; inoltre, la temperatura di transizione vetrosa passa da 83°C per il PAN a 112°C per il composito, fenomeno forse dovuto alla presenza del nitruro di boro esagonale che riduce il movimento delle catene di polimero [4].

G. Li et al. hanno cercato di migliorare la dispersione del BN in matrici di copolimero acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), andando a modificare il nitruro di boro con polidopamina (m-BN): la conducibilità termica cresce non solo in confronto all'ABS puro ma anche rispetto a un composito ABS/h-BN. Tale risultato trova risposta nella migliore dispersione del BN nella matrice, migliore compatibilità con la matrice e nella possibile creazione di percorsi tra il filler che favoriscono l'incremento della conducibilità termica. Il composito con il 20% di m-BN ha una conducibilità termica 2,63 volte maggiore rispetto all'ABS tal quale. Inoltre, sono state confermate eccellenti proprietà isolanti dal punto di vista elettrico [14].

Cai et al. hanno invece studiato l'effetto della diversa dimensione dello stesso tipo di carica, il BN, in compositi la cui matrice è il politetrafluoroetilene (PTFE), andando ad accoppiare micro-fogli di nitruro di boro (mBNNs) e nano-fogli di nitruro di boro (nBNNs), a diversi rapporti mBNNs:nBNNs per ottenere compositi di PTFE con il 10%, 20% e 30% totale di BN. Per prima cosa, hanno studiato la conducibilità termica dei compositi caricati a diverse percentuali di BN al variare del rapporto mBNNs:nBNNs (figura 1.4): quello che hanno osservato i ricercatori è che all'aumentare del contenuto dei mBNNs la conducibilità cresce, infatti più alti valori si sono registrati per il rapporto 9:1 sia per i compositi al 10% che al 20% di BN, mentre per quelli al 30% il rapporto ottimale è stato 5:5, con una conducibilità termica pari a 1,46 W/mK, che è 356 volte più alta di quella del PTFE puro.

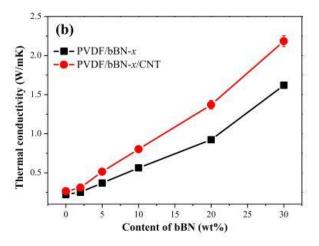


**Figura 1.4:** Andamenti della conducibilità termica ei compositi in funzione del rapporto mBNNs:nBNNs.

Dalle micrografie al SEM è interessante notare come i mBNNs si disperdano bene nella matrice, mentre i nBNNs vadano a riempire i vuoti e gli spazi tra i mBNNs e la matrice. Quindi se di fatto i filler più grandi, con la loro maggiore conducibilità termica, formano

un loro percorso conduttivo, i filler più piccoli vanno a migliorare e incrementare questi percorsi, fungendo da veri e propri ponti tra i vari mBNNs. Infatti, più nBNNs vuole dire più interfacce e minori vuoti riempiti, quindi maggiore resistenza termica, minore conducibilità termica. È evidente l'importanza della definizione del rapporto mBNNs:nBNNs ottimale. Lo studio ha anche dimostrato le buone capacità di dissipazione del calore e il mantenimento delle proprietà isolanti dei compositi fabbricati [5].

Altro fluoropolimero termoplastico investigato da X.-d. Qi et al. per incrementare la conducibilità termica è il polivinilidenfluoruro (PVDF), a cui sono stati aggiunti nanotubi di carbonio e BN in diverse dimensioni: aBN (diametro medio di 0,16 µm), bBN (diametro medio di 8,7 µm) e cBN (dimetro medio di 22,02 µm). Le proprietà reologiche sono state studiate per comprendere se i diversi tipi di carica in diverse proporzioni e concentrazioni hanno creato dei network tra le catene polimeriche del PVDF, confermando l'ipotesi: in particolare, sia compositi binari con sole particelle di BN sia compositi ternari mostrano il plateau del modulo conservativo G' a basse frequenze, andamento che dimostra il raggiungimento della soglia di percolazione, ma per i compositi ternari questo comportamento è più marcato. Entrambi i tipi di carica creano dei network ma la presenza dei nanotubi di carbonio migliora tali strutture. Questa affermazione viene confermata anche dalle misure di conducibilità elettrica e termica. In particolare, migliore conducibilità termica è stata restituita dal composito con BN di dimensioni intermedie, superando i 2 W/mK, grazie all'efficiente network costruito insieme ai CNTs, come illustrato in figura 1.5 [15].

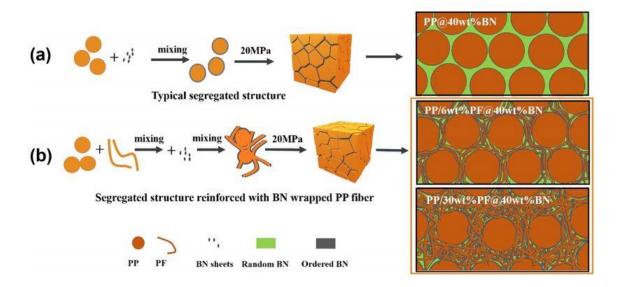


**Figura 1.5:** Andamento della conducibilità per i compositi con e senza CNTs, al crescere della percentuale di bBN.

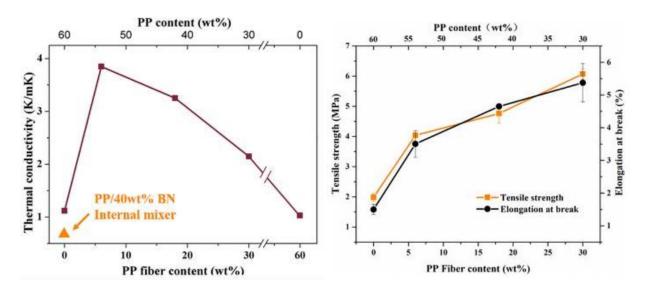
La domanda di materiali biodegradabili è sempre più crescente negli ultimi anni. Tra i polimeri biodegradabili più utilizzati c'è l'acido polilattico (PLLA), il quale possiede buone proprietà fisiche ma scarsa conducibilità termica, bassa stabilità dimensionale, innata infiammabilità, bassa velocità di cristallizzazione. Per questo, per andare incontro sia alla sempre più frequente domanda di materiali biodegradabili sia alla necessità di nuovi materiali avanzati per la gestione termica, risulta interessante andare a migliorare

le proprietà di un polimero come il PLLA, innanzitutto introducendo nella matrice polimerica nanofiller. La maggior parte di questi non sono biocompatibili o biodegradabili, al contrario del nitruro di boro esagonale. Bhoje Gowd et al., quindi, hanno pensato di mantenere la biodegradabilità e biocompatibilità della matrice con l'utilizzo di una carica altrettanto sostenibile, dalle eccellenti proprietà termiche, resistenza chimica e isolamento elettrico. Per ovviare al problema dell'agglomerazione della nanocarica e della cattiva dispersione nella matrice, è risultato necessario modificare la superficie dell'h-BN chimicamente, scegliendo l'acido fitico, una molecola ecofirendly, che da precedenti studi ha anche apportato proprietà di ritardo alla fiamma ad alcune matrici polimeriche. Il risultato è un composito (PLLA/f-BNNSs) con migliore stabilità termica, grazie all'incremento della temperatura di inizio degradazione, e maggiori residui: i vari fogli di nitruro di boro dispersi fanno da barriera alla diffusione dei radicali durante la degradazione. L'incremento di conducibilità termica rispetto al composito con carica non funzionalizzata supera il 250% per il composito caricato al 20% di f-BNNSs. Anche le proprietà di ritardo alla fiamma sono state investigate: l'HRR (heat release rate) subisce un decremento all'aumentare delle percentuali di f-BNNSs così come il THR (total heat release), mentre il LOI (limiting oxygen index) cresce dal 19 al 27,5% passando dal composito PLLA/1f-BNNSs al composito PLLA/20f-BNNSs. Questa migliore stabilità termica è effetto della presenza dell'acido fitico e della migliore dispersione del nitruro di boro tra le catene polimeriche. Inoltre, sia le analisi tramite XRD sia le micrografie al SEM hanno confermato maggiori cristallinità e dispersione del nitruro di boro funzionalizzato con acido fitico rispetto a compositi caricati con le stesse percentuali di BN non funzionalizzato [16].

Un difetto che molto spesso presentano i compositi in cui viene incrementata la conducibilità termica grazie all'introduzione nella matrice di nitruro di boro in forma di particelle sono le scarse proprietà meccaniche, tra cui resistenza a rottura e allungamento a rottura. Li et al., per ottenere significativi incrementi delle proprietà meccaniche, oltre a ottime proprietà di conduzione termica, hanno progettato un composito con una particolare struttura segregata rinforzata. Tale composito presenta granuli di polipropilene e fibre di polipropilene (PF) avvolti dai nanofogli di BN, in diverse percentuali di PF e una composizione fissa al 40% di BN. Le materie prima vengono prima miscelate e poi pressate a caldo in modo da compattare bene tutti i componenti e ottenere la struttura segregata (illustrazione schematica in figura 1.6). Le analisi al SEM confermano la presenza dei nanofogli di BN attorno alle fibre e ai granuli. La conducibilità termica (figura 1.7) raggiunge il valore massimo per il composito con il 6% di PF e il 54% di PP in granuli (PP/6wt%PF@40wt%BN), per poi decrescere all'aumentare delle fibre di PP. Il motivo di questo comportamento è che all'aumentare della percentuale di fibre il composito si comporta sempre più come un classico composito a struttura segregata, con maggiori interfacce tra filler e matrice e quindi maggiore resistenza termica. La compresenza di granuli e di fibre infatti riduce i vuoti e crea un network effettivamente conduttivo. Per lo stesso motivo, tale tipologia di composito permette l'incremento delle proprietà meccaniche (figura 1.7), grazie al miglioramento della continuità del network tra matrice e filler [17].



**Figura 1.6:** Schema di fabbricazione di strutture segregate tradizionali (a) e della struttura rinforzata con fibre di PP (b).



**Figura 1.7:** Andamenti della conducibilità termica (sinistra) e delle proprietà meccaniche (destra) al crescere del contenuto di fibre di PP.

Con l'obiettivo di ottenere non solo elevati valori di conducibilità termica ma anche ottime proprietà meccaniche, S. Kong et al. hanno indirizzato il loro lavoro verso la

funzionalizzazione del nitruro di boro esagonale, al fine di accrescere le interazioni tra filler e matrice. Infatti, quando si vuole spingere con la conducibilità termica, aggiungendo elevate quantità di nitruro di boro, si ottengono scarsi valori delle proprietà meccaniche, a causa di una cattiva dispersione dell'h-BN e quindi agglomerazioni. Queste condizioni non garantiscono una perfetta dispersione della carica tra le catene polimeriche che invece porterebbe non solo ad avere elevata conducibilità termica ma anche un comportamento meccanico adeguato. Kong e i collaboratori hanno quindi funzionalizzato il nitruro di boro con gruppi alchilici, attraverso dispersione e sonicazione delle particelle in una miscela di etanolo e 1-dodecanolo. L'h-BN funzionalizzato (Alkyl-BN) è stato premiscelato ai granuli di polipropilene, per poi essere estrusi, formulando compositi con lo 0,1%, 0,5% e 1% di Alkyl-BN. Tali compositi sono stati parallelamente confrontati in sede di caratterizzazione con compositi PP/h-BN, contenenti le stesse percentuali di nitruro di boro. Come ci si aspettava, i compositi con Alkyl-BN hanno mostrato valori di tensione a rottura e modulo di Young nettamente maggiori dei valori corrispondenti ai classici compositi PP/BN. Migliori interazioni interfacciali tra carica e matrice sono state confermate dalle immagini al SEM. Lo stesso comportamento si riscontra per la conducibilità termica, con valori sempre superiori per i compositi contenenti nitruro di boro funzionalizzato con i gruppi alchilici rispetto al nitruro di boro tal quale, come si può vedere in figura 1.8: il valore più elevato si registra per PP/Alkyl-BN 1%, ovvero 0,398 W/mK.

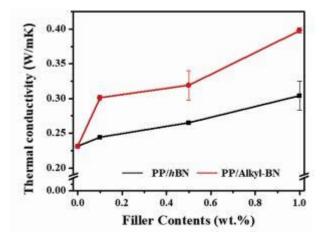


Figura 1.8: Conducibilità termica dei compositi a diversi contenuti di BN.

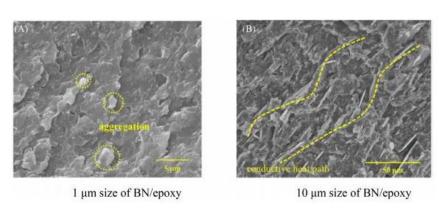
## 1.3 Compositi polimero/BN a matrice termoindurente

Tra le matrici termoindurenti, le resine epossidiche sono le più utilizzate sia nella grande famiglia dei materiali compositi sia nel caso particolare di materiali compositi per applicazioni in dispositivi elettronici in cui è fondamentale la dissipazione del calore, occupando il 98% del mercato globale [9]. T. Qu et al. hanno aggiunta alla matrice

particelle di BN, incorporate nella resina non tal quali ma ricoperte da polifosfazene, le quali aiutano a incrementare di molto la conducibilità termica, portando a un aumento di quasi 4 volte con il 20% di carica. In aggiunta, la resina viene mantenuta isolante dal punto di vista elettrico e viene migliorata la stabilità termica, grazie alla presenza del polifosfazene che agisce da buon ritardante di fiamma.

J. Joy et al. invece hanno progettato nanocompositi a matrice epossidica caricata con nanotubi di nitruro di boro: l'incremento della conducibilità termica è stato del 69%, raggiungendo valori comparabili con quelli ottenuti con compositi contenenti nanotubi di carbonio [4].

Wang et al. hanno sviluppato compositi epossidici caricati con BN di due diverse dimensioni, 1 e 10 μm: dal punto di vista della conducibilità termica il ceramico più grande ha mostrato migliore comportamento raggiungendo 1,52 W/mK per il 50% di BN presente, rispetto allo 0,9 W/mK della stessa quantità riferita al BN di 1 μm (figura 1.9). Questa differenza nell'incremento della conducibilità termica è stato dimostrato dalle analisi morfologiche al SEM, le cui immagini sono raffigurate in figura 1.10: le particelle di 1 μm infatti tendono maggiormente ad agglomerarsi, mentre quelle più grandi hanno formato dei percorsi conduttivi [18].



**Figura 1.9:** Immagini al SEM dei compositi con particelle di BN da 1  $\mu$ m (sinistra) e da 10  $\mu$ m (destra).

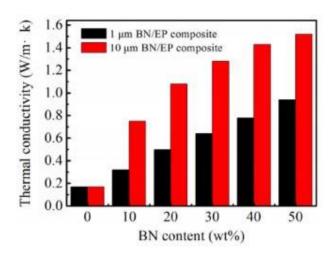


Figura 1.10: Conducibilità termica dei due diversi compositi.

Lo stesso gruppo di ricerca ha cercato di incorporare nella matrice epossidica nanofibre di BN ottenute mediante la tecnica di elettrospinning, formando dei compositi mediante film casting con lo scopo di ottenere delle cariche perfettamente allineate: l'incremento della conducibilità termica comparata con la resina pura è stato del 36,4%.

Altra matrice termoindurente, ampiamente scelta nel settore dell'automotive e dell'aerospaziale è la poliimmide (PI), polimero termicamente stabile, dalle eccellenti proprietà fisiche e chimiche, tra cui proprietà meccaniche, elettriche, tribologiche, leggerezza, flessibilità, resistenza ai solventi, utilizzata anche per dispositivi optoelettronici e nel packaging elettronico. T. L. Li et al. hanno provato a incorporare nitruro di boro nelle dimensioni micro- e nanometriche, nel rapporto 7:3 ottenendo la maggiore conducibilità termica con un quantitativo del 30% sulla matrice. Anche nel caso della poliimmide è stato verificato che migliori risultati si ottengono con BN in nanolamelle piuttosto che in forma particellare, in particolare quando il composito viene ottenuto in sottili film: la conducibilità termica nel piano raggiunge anche un incremento del 1080% rispetto alla PI pura [4]. Wei Yan et al. hanno utilizzato il metodo di policondensazione (polimerizzazione in situ) per sintetizzare nanocompositi di poliimmide (PI) con nanotubi di carbonio del tipo multi-wall ricoperti di nitruro di boro, ottenendo alta conducibilità termica ed isolamento elettrico [4].

Park et al., con lo scopo di utilizzare filler ibridi, aggiungendo alla matrice non solo nitruro di boro ma anche nanotubi di carbonio (CNTs), hanno proposto un metodo semplice per sintetizzare questi nanocompositi a matrice poliimmidica, partendo da precursori della PI. L'utilizzo di filler così diversi tra loro come h-BN e CNTs porta ad avere deboli legami proprio tra le due cariche, a causa dell'alta resistenza interfacciale. Per questo, Park e i suoi collaboratori hanno prima ottenuto i nanotubi di carbonio ossidati (O-CNT), poi i nanofogli di BN, anch'essi ossidati (O-BN), infine hanno introdotto i materiali ottenuti in una miscela con nanoparticelle di ossido di ferro funzionalizzate con il gruppo amminico (NH<sub>2</sub>-Fe). Il risultato è una struttura ibrida (BN-Fe-CNT) in cui i fogli di nitruro di boro sono ben interconnessi con i nanotubi di carbonio grazie al gruppo -NH<sub>2</sub>. In figura 1.11 lo schema delle cariche funzionalizzate. L'ottenimento di un filler ibrido in cui la resistenza interfacciale viene ridotta grazie alla funzionalizzazione è importante per avere ottime proprietà meccaniche, termiche ed elettriche nel nanocomposito. Il gruppo ha infatti sintetizzato il composito con BN-Fe-CNT, con un processo di polimerizzazione in-situ, andando a investigare sulle proprietà sopra elencate e confrontando i risultati con compositi ottenuti aggiungendo o solo O-BN o solo O-CNT. Le misure di conducibilità termica hanno restituito migliori risultati per il composito caricato con solo il 2% di filler ibrido, con valori che superano i 15 W/mK, 100 volte più alto rispetto alla PI pura e 2,5 volte più alto del composito con solo i CNT: questo dimostra che la funzionalizzazione dei due tipi di filler e l'ottenimento di effettivi ponti tra il BN e i nanotubi ha permesso il raggiungimento dell'obiettivo preposto. Un incremento delle proprietà rispetto alla PI pura è stato riscontrato anche nel modulo di Young, che da 2,1 GPa passa a 5,4 GPa con il 2% di BN-Fe-CNT, nella tensione a rottura, che cresce da 67 a 174 MPa, e infine nella conducibilità elettrica e nella stabilità termica.

Interessante in questi ultimi casi come la presenza del nitruro di boro porti ad avere valori più bassi di conducibilità elettrica, grazie alle sue proprietà dielettriche [6].

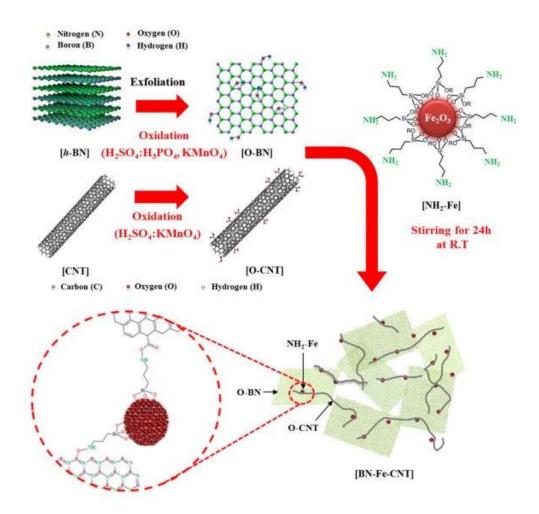
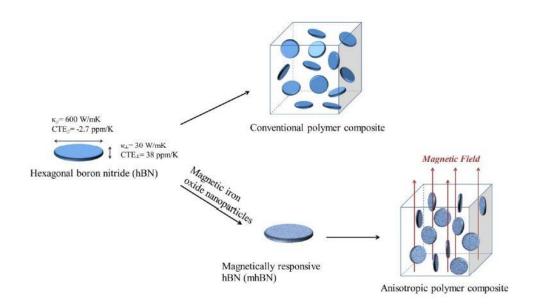


Figura 1.11: Illustrazione schematica delle cariche funzionalizzate.

## 1.4 Effetto di campi esterni sull'orientazione delle cariche

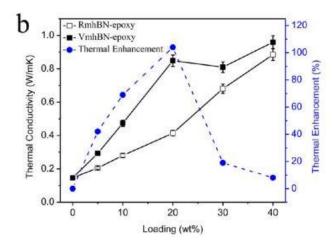
L'allineamento delle particelle di nitruro di boro, proprio a causa della sua conformazione, risulta conveniente e vantaggioso per migliorare le proprietà del composito, la conducibilità termica su tutte. L'orientazione delle cariche può avvenire applicando campi di forza esterni, come un campo di forze magnetiche o un campo di forze elettriche.

Studart et al. hanno proposto un modo per allineare le microparticelle di BN: essendo diamagnetiche, esse sono state prima ricoperte da nanoparticelle di materiale superparamagnetico e poi attentamente disperse e orientate all'interno della matrice applicando appunto un campo magnetico. La chiave, quindi, per utilizzare un campo magnetico esterno è quello di funzionalizzare le particelle di BN con ossido di ferro, che, oltre a permettere la risposta magnetica della carica, migliora la compatibilità della carica stessa con la matrice. Lin et al. hanno utilizzato questo approccio per incrementare la conducibilità termica di una matrice epossidica, sfruttando le interazioni elettrostatiche tra le particelle di ossido di ferro, cariche positivamente in superficie, e le particelle di *h*-BN, cariche negativamente. In figura 1.12 vi è uno schema di confronto tra compositi con cariche di nitruro di boro esagonale disperse casualmente e compositi con cariche di nitruro di boro esagonale funzionalizzato con ossido di ferro (mhBN) allineate dal campo magnetico.



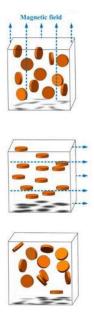
**Figura 1.12:** Schematizzazione di compositi con cariche distribuite casualmente e cariche allineate dal campo magnetico

La conducibilità termica (figura 1.13) dei compositi in cui la carica è stata allineata dal campo magnetico è risultata decisamente maggiore rispetto a quella di compositi con carica dispersa casualmente, raggiungendo valori di 0,85 W/mK per il composito caricato al (solo) 20% di BN ricoperto da ossido di ferro, orientato verticalmente, rispetto al corrispettivo orientato casualmente, il cui valore di conducibilità raggiunge solo 0,4 W/mK [19]. Inoltre, l'allineamento verticale ha permesso anche di migliorare le proprietà meccaniche, tra cui il modulo di Young, permettendo un balzo da 2,8 GPa a 4,8 GPa rispetto alla matrice epossidica pura.



**Figura 1.13:** Conducibilità termica e andamento del suo incremento dei compositi con e senza cariche allineate dal campo magnetico al crescere della percentuale di carica.

Chao Yuan et al., cercando di sfruttare l'alto aspect ratio e l'elevata conducibilità termica nella direzione anisotropa, hanno intrapreso la via dell'utilizzo del campo magnetico per orientare preferenzialmente le particelle di *h*-BN, attraverso la loro previa funzionalizzazione con ossido di ferro (mhBN). Il gruppo di ricerca ha formulato e confrontato tra di loro tre diversi tipi di compositi a matrice siliconica: compositi con mhBN disperso casualmente (RmhBN), compositi con cariche orientate in direzione perpendicolare rispetto al flusso di calore (ImhBN) e compositi con cariche orientate lungo la direzione del flusso di calore (TmhBN) (figura 1.14). Queste ultime hanno donato i migliori risultati in termini di conducibilità termica rispetto agli altri due tipi di composito, con un incremento del valore di conducibilità termica del 44,5% rispetto al valore del composito RmhBN per un caricamento del 9,14% di mhBN [20].



**Figura 1.14:** Rappresentazione schematica dei compositi TmhBn (in alto), ImhBn (nel mezzo) e RmhBN (in basso).

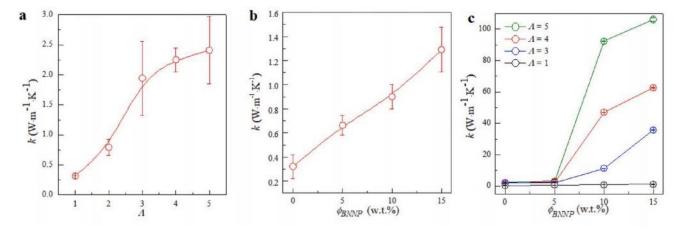
Anche il campo elettrico può essere applicato per orientare le cariche, in particolare i compositi vengono fabbricati sotto un campo elettrico e poi le cariche, nanofogli di BN, riorientati nella direzione del campo elettrico [8]. Fujihara et al. hanno creato dei film nanocompositi usando degli stampi microscopici per un processo di casting in cui una sospensione di precursori di polisilossani e nanofogli di BN sono stati versati in questi microstampi applicando contemporaneamente un campo elettrico a corrente continua. Il risultato è stato un perfetto allineamento del BN che ha portato a un effettivo aumento della diffusività termica [21].

#### 1.5 Effetto dell'azione meccanica sull'orientazione delle cariche

L'allineamento delle cariche può avvenire anche grazie all'applicazione di forze di taglio e di flusso elongazionale sul polimero composito durante il processing, come nel caso di estrusione, filmatura, pressatura a caldo o filatura.

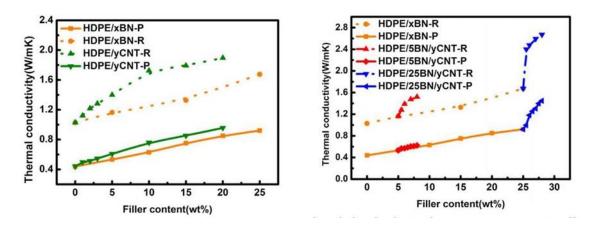
Zhang et al. hanno incentrato i loro studi sull'incremento della conducibilità termica di materiali polimerici e compositi a matrice polimerica portando l'attenzione maggiormente sul polietilene. Il PE è uno dei polimeri termoplastici semi-cristallini che trova le più ampie applicazioni nell'industria. Prendendo idealmente una singola catena di PE questa può essere trattata come un quasi-singolo cristallo con una conducibilità termica veramente alta lungo la direzione della catena; anche per le lamelle cristalline i valori sono elevati. Sfortunatamente, la conducibilità termica del polimero bulk non raggiunge questi valori, considerando la presenza delle regioni amorfe e che le singole catene e le lamelle sono isolate e distribuite casualmente in tutto il volume, quindi vi è un elevatissimo scattering fononico in corrispondenza delle interfacce. La chiave per rendere conducibile un polimero è manipolare la microstruttura e la cristallinità, attraverso l'applicazione di forze esterne. Quindi sono stati prodotti film di PE e di nanocompositi PE/BNNP, variando il contenuto dal 5 al 15%, attraverso un'estrusione di film e un successivo stiramento uniassiale dei film. È stata misurata la conducibilità termica (κ) dei film in PE puro al variare del rapporto di stiro ( $\Lambda$ , stretching ratio), ottenendo una crescita da 0,32 a 2,41 W/mK: la crescita è il risultato dell'allineamento sia delle catene sia delle lamelle, come dimostrato anche dalle immagini al SEM. L'effetto del caricamento del BN viene studiato sia osservando l'incremento della conducibilità termica al crescere del contenuto di carica inorganica, sia osservando in che modo la crescente percentuale di BN a diversi rapporti di allungamento va a innalzare la conducibilità (figura 1.15). Passando dal 5 al 15% di BN si ha un passaggio da 0,65 a 1,29 W/mK. L'allungamento uniassiale restituisce un incremento drammatico della conducibilità: per il massimo rapporto di stiro,  $\Lambda$ =5, e il più alto contenuto di BN (15%) si ha una  $\kappa$ =106,2 W/mK, valori simili a quelli restituiti da materiali metallici. Questo ultimo risultato ci dice che sia la carica sia l'azione meccanica sui nanocompositi ha un effetto sull'innalzamento

delle proprietà termiche. Gli studiosi hanno concluso lo studio affermando che, grazie a un processo semplice, economico e scalabile, le catene stirate e le lamelle e le nanoparticelle di BN orientate hanno creato difatti un network continuo utile per l'efficiente e rapido trasporto di calore [2].



**Figura 1.15:** Conducibilità termica in funzione di: rapporto di stiro (a), contenuto di BNNP (b), contenuto di carica per i diversi rapporti di stiro (c).

Utilizzando sempre una matrice di polietilene ad alta densità, HDPE, Che et al. hanno realizzato dei compositi unendo l'utilizzo di filler ibridi insieme all'orientazione dei filler stessi all'interno della matrice. I filler utilizzati sono stati nitruro di boro e nanotubi di carbonio. Sono stati sintetizzati sia compositi binari, aggiungendo alla matrice uno solo dei due filler, sia compositi ternari, misurando la conducibilità termica e il livello di incremento all'aumentare della quantità di filler, realizzando sia campioni ottenuti per pressatura a caldo, sia per laminazione a caldo, sfruttando un processo molto utilizzato nell'industria dei metalli per l'ottenimento di lamiere, per studiare l'effetto della lavorazione sull'orientazione della carica. Quello che viene fuori dalle misure di conducibilità termica per i compositi binari è che il maggiore incremento di conducibilità si ha per quelli caricati con nanotubi di carbonio, ottenuti per laminazione, rispetto a quelli pressati e rispetto anche ai compositi con il nitruro di boro. In generale, il massimo valore che è stato misurato è 1,72 W/mK con il 20% di CNT. Anche per i compositi ternari è stato studiato l'effetto delle cariche sulla conducibilità termica ed è risultato che per il composito HDPE/25BN/3CNT (25% di BN, 3% di CNT) laminato si ottiene un valore di 2,671 W/mK, rispetto al 1,449 W/mK dello stesso ma pressato. Gli andamenti per i diversi compositi e i due diversi metodi di produzione sono in figura 1.16. È chiaro che si è venuto a creare un effetto sinergico tra filler ibridi dalle elevate proprietà termiche e orientazione data dal processo produttivo, inoltre l'ipotesi degli studiosi è che grazie agli sforzi di taglio dei due rulli probabilmente BN e CNT abbiano creato dei veri e propri percorsi conduttivi, ipotesi poi confermata dalla caratterizzazione morfologica e reologica.



**Figura 1.16:** Andamenti di conducibilità termica in funzione del contenuto di BN o CNT per i diversi compositi prodotti per laminazione o pressatura.

Proprio dalle curve reologiche del modulo conservativo, G' (figura 1.17), è interessante notare la regione piatta a basse frequenze per i compositi a più alto contenuto di BN e con lo 0,5% di CNT, sia pressati che laminati: Che e i suoi collaboratori hanno giustificato questo andamento con la presenza dei network tra i filler, in particolare la presenza dei nanotubi tra i vari fogli di BN fa di essi dei veri e proprio ponti tra i fogli, creando un percorso continuo. Infine, l'intuizione è che sia BN sia CNT creano delle loro strutture all'interno della matrice, ma il loro differente contenuto o il differente metodo di lavorazione dei compositi influenzano diversamente le proprietà, come la conducibilità elettrica, la quale raggiunge valori maggiori nel caso in cui i compositi siano stati pressati e non laminati, probabilmente a causa della distruzione dei network costruiti dai nanotubi grazie alle forze di taglio. [22]

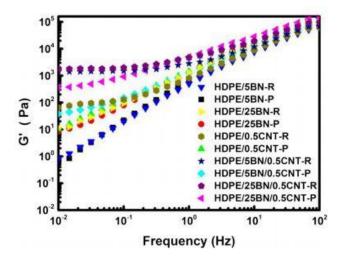
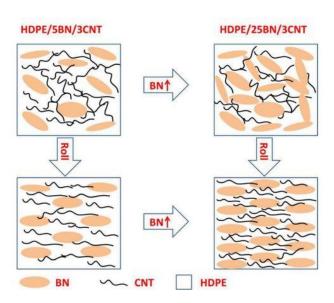


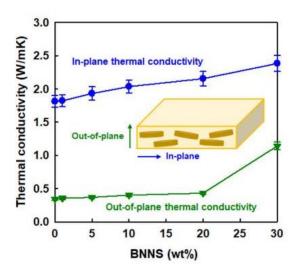
Figura 1.17: Modulo conservativo G' per i diversi compositi in funzione della frequenza.

Qui di seguito un'altra immagine (figura 1.18) schematica in cui viene rappresentata la dispersione dei due tipi diversi di carica e l'effetto del processo di laminazione sulla carica, dispersione che indubbiamente influenza il meccanismo di conduzione.



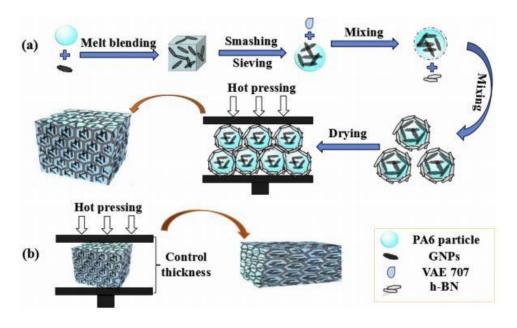
**Figura 1.18:** Immagine schematica della diversa dispersione delle cariche prima e dopo laminazione.

Film nanocompositi di poliimmide e h-BN sono stati progettati e caratterizzati anche da Hwang e i suoi collaboratori. I film sono stati ottenuti da metodi di solution casting, a partire da precursori della PI. Tramite questo studio è stato ampiamente dimostrato che l'incremento delle proprietà termiche, sia in termini di conducibilità termica che in termini di stabilità termica, e delle proprietà meccaniche sono frutto dell'effetto sinergico anisotropo dell'orientazione dei nanofogli di nitruro di boro e delle catene della poliimmide. La resistenza a trazione cresce da 53 MPa per la matrice di PI pura a 77 MPa per il composito PI/BNNS30 (30% BN), il modulo di Young viene incrementato da 0,66 GPa a 2,55 GPa, mentre l'allungamento a rottura dei film compositi vede una decrescita rispetto alla matrice polimerica pura, come era ovvio aspettarsi. Dalle curve di termogravimetria, è interessante notare l'effetto barriera che ha il BN sulle catene polimeriche: la temperatura di picco della decomposizione termica cresce da 583° a 602°C al crescere del contenuto di BN da 0 a 30%. Infine, anche la conducibilità termica vede un incremento dei valori al crescere del contenuto di filler, soprattutto quella calcolata nel piano, da 1,82 a 2,38 W/mK, rispetto a quella nella direzione perpendicolare, da 0,35 a 1,2 W/mK (figura 1.19): anche questo è il risultato della sinergia tra orientazione della carica e della matrice. In generale, l'effetto sinergico è causa di una interazione specifica tra matrice e carica, di specifici legami a idrogeno tra i gruppi funzionali del BN e quelli del precursore della PI, interazioni intuibili dagli spettri IR [7].



**Figura 1.19:** Conducibilità termica nel piano e in direzione perpendicolare al piano al crescere della percentuale di BNNS.

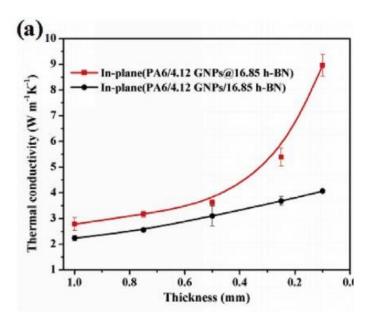
X. Zhang et al. hanno creato dei compositi ad elevata conducibilità termica, ma eccellenti isolanti elettrici, in un modo diverso rispetto ai soliti metodi produzione dei materiali compositi ovvero creando un network di filler continuo fatto su misura (figura 1.20): l'obiettivo è creare una struttura *core-shell*, anche chiamata segregata, in cui il *core* è costituito da un composito fatto da poliammide 6 (PA6) e nanoparticelle di grafene (GNPs), ottenuto per miscelazione da fuso, mentre lo *shell* è nitruro di boro esagonale (h-BN). Dal composito PA6/GNPs sono state ottenute per frantumazione diverse particelle; queste poi sono state ricoperte da una resina per favorire il successivo ricoprimento di nitruro di boro. Quindi l'h-BN consiste in un coating per il composito PA6/GNPs.



**Figura 1.20:** Illustrazione schematica dei vari processi per ottenere il composito con cariche *core-shell* orientate.

Queste particelle poi hanno subito una pressatura a caldo, e a loro volta i campioni pressati hanno subito un'ulteriore pressatura per ridurre lo spessore e orientare in qualche modo i filler carboniosi e ceramici. I quantitativi di GNPs e BN sono stati variati per studiare l'effetto della loro quantità sulle proprietà.

Dalle micrografie al SEM si evince come a basse percentuali di BN esso si trova solo come coating appunto, mentre aumentando il contenuto fino al 16% circa è possibile ritrovare nitruro di boro anche all'interno delle particelle. Inoltre, il grafene si trova ben disperso mentre il nitruro di boro a più alta concentrazione forma delle strutture agglomerate in superficie e delle interconnessioni tra l'interno e l'esterno quindi con il grafene stesso: questo permette da un lato di incrementare i percorsi termici conduttivi, dall'altro di favorire l'isolamento elettrico data la presenza del nitruro di boro, isolante elettrico, in grandi quantità in superficie. Di fatti, la conducibilità elettrica per il composito ternario con il 16,85% di BN e il 4% di GNPs è la più bassa e raggiunge circa 2x10<sup>-3</sup> S/m. La conducibilità termica è stata misurata e confrontata con quella di compositi ottenuti con metodi di compounding classici, alla stessa % di filler. Il risultato è che più alti valori si ottengono per i compositi con la struttura segregata: con il 16,85% di BN e il 4,12% di GNPs si ottiene una conducibilità di 3,25 W/mK, rispetto ai 2 W/mK per l'altro tipo di composito. Inoltre, la riduzione degli spessori dei compositi come modo per orientare le cariche ha donato risultati positivi, come ci si aspettava: riducendo a quasi 0,1 mm lo spessore si riescono a raggiungere quasi i 9 W/mK (figura 1.21). Questo è possibile grazie alla morfologia sia del grafene sia del nitruro di boro esagonale [23].



**Figura 1.21:** Andamento della conducibilità termica in funzione dello spessore dei compositi tradizionali e ottenuti con il metodo illustrato sopra.

L'orientazione delle cariche può essere ottenuta anche progettando delle fibre nanocomposite. È quello che hanno fatto Y. Fang e i suoi collaboratori. Il primo problema da risolvere è stata la riduzione della resistenza interfacciale tra nanofiller e matrice, quindi hanno pensato alla funzionalizzazione delle nanocariche, sia per migliorare la dispersione sia per ottenere un'effettiva orientazione durante il processo di filatura, raggiungendo una efficiente propagazione fononica. Il nitruro di boro è stato prima funzionalizzato con la polidopamina (PDA@BN) in soluzione per sonicazione, grazie alla quale è stato possibile anche ottenere l'esfoliazione dei fogli di h-BN, permettendo una presenza uniforme di polidopamina sul nitruro di boro. In seguito, le cariche funzionalizzate sono state aggiunte a una soluzione di precursori della poliimmide, e per wet-spinning sono state preparate una serie di fibre a diversi caricamenti di PDA@BN (0-30%), a cui è stato ulteriormente applicato altro flusso elongazionale per stiro a caldo. Anche lo stadio di polimerizzazione dei precursori (imidizzazione) ha contribuito a un allineamento delle catene e quindi delle nanocariche, confermato dalle analisi tramite XRD. Le prove meccaniche di trazione hanno restituito un valore massimo di resistenza a trazione per il composito caricato con lo 0,5% di PDA@BN, mentre decresce per percentuali crescenti di carica; il modulo di Young invece è più alto per il composito caricato al 2%. Per quanto riguarda la conducibilità termica, il composito PI/PDA@BN-10% ha raggiunto il valore di 3,44 W/mK, con un incremento del 33% rispetto alla PI pura [24].

Liu et al. hanno scelto di rinforzare due matrici, PP e PS, proponendo un metodo facile e replicabile per altri polimeri. Il loro approccio si basa sul costruire un composito ternario, in cui le piastrine di nitruro di boro vengono prima disperse in una soluzione di PS, mentre le microsfere di PP vengono aggiunte solo in un secondo momento. Il risultato finale è una matrice di polistirene che accoglie il BN attorno al polipropilene, configurazione ben evidente anche dalle immagini del SEM (figura 1.22):

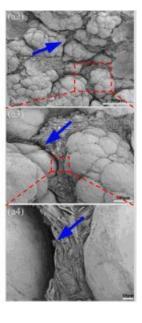


Figura 1.22: Immagini SEM dei granuli di PP circondati dal composito PS/BN.

I granuli così ottenuti sono stati poi pressati a caldo, a diverse temperature, in modo da cercare di ottenere una certa orientazione delle piastrine di nitruro di boro e studiare l'effetto della temperatura sulla distribuzione 3D della carica. L'incremento maggiore di conducibilità termica si è registrato per il composito ternario caricato al 50% in peso di BN, raggiungendo 5,57 W/mK, 29 volte più alta della conducibilità termica del PS puro. Inoltre, all'aumentare della temperatura del processo di pressatura a caldo, la conducibilità diminuisce, quindi maggiori temperature hanno sicuramento causato la distruzione dei network conduttivi. Questa ipotesi viene di nuovo confermata dalla caratterizzazione morfologica, infatti per il composito pressato a 190°C il BN mostra dispersione casuale nella matrice di PS [3].

## 2. Parte sperimentale

In questo capitolo verrà descritta l'attività sperimentale svolta nei laboratori della sede di Alessandria del Politecnico di Torino, illustrando i materiali, gli strumenti utilizzati per la preparazione e la caratterizzazione dei materiali compositi.

## 2.1 Materiali

## 2.1.1 Polipropilene Moplen HP500N

La matrice scelta e utilizzata per la formulazione dei compositi è il Polipropilene (PP) Moplen HP500N della LyondellBasell, poliolefina ampiamente utilizzata per applicazioni generiche di compounding da fuso, estrusione e/o stampaggio a iniezione. Si presenta in forma di pellet dal colore bianco/traslucente. Mostra buone caratteristiche di flusso e di rigidità. In tabella 2.1 la scheda tecnica del materiale [25].

Typical Properties	Nominal Value	Units	Test Method
Physical	20071128741	Selection.	
Melt Flow Rate, (230 °C/2.16 kg)	12	g/10 min	ASTM D1238
Density	0.90	g/cm <sup>a</sup>	ASTM D792
Mechanical			
Flexural Modulus	1480	MPa	ASTM D790
Tensile Strength at Yield	34	MPa	ASTM D638
Tensile Elongation at Yield	10	%	ASTM D638
Impact			
Notched Izod Impact Strength, (23 °C)	25	J/m	ASTM D256
Thermal			
Deflection Temperature Under Load, (0.46 N/mm²)	97	°C	ASTM D648

Tabella 2.1: Scheda tecnica Polipropilene Moplen HP500N.

## 2.1.2 Nitruro di Boro esagonale

Il nitruro di boro utilizzato per caricare la matrice polipropilenica è il nitruro di boro esagonale (*h*-BN) della Sigma-Aldrich®. Il materiale si presenta in forme di polvere bianca con una morfologia a lamelle, di dimensione media di 1 µm e una purezza al 98%. In tabella 2.2 le proprietà fisiche del materiale ceramico [26].

Tabella 2.2: Proprietà fisiche del nitruro di boro esagonale della Sigma-Aldrich.

Purezza (%)	98
Dimensione (µm)	~1
Densità a 25°C (g/cm³)	2,29
Punto di fusione (°C)	2700 – 3000
Conducibilità termica a 25°C (W/mK)	400 W/mK

## 2.2 Preparazione dei materiali

#### 2.2.1 Estrusore bivite Thermo Fisher

I compositi sono stati ottenuti per compounding da fuso ed estrusione attraverso l'estrusore bivite Process 11 Thermo Fisher Scientific<sup>TM</sup>, illustrato in figura 2.1 [27]. L'estrusore possiede un pannello di controllo touchscreen da cui è possibile regolare la temperatura della camera che ospita le viti, con la possibilità di variarla per ogni zona diversa, e la velocità delle viti. Il materiale viene introdotto attraverso due dosatori, uno per il polimero e un altro per la carica, con velocità di dosaggio diverse per i due materiali. I due cilindri affiancati ospitanti le due viti hanno una lunghezza pari a 40 L/D, mentre le viti possiedono un diametro di 11 mm. La testa di estrusione possiede un diametro di 1,5 mm. La massima temperatura che è possibile impostare è 350°C mentre la massima velocità di rotazione delle viti è 1000 rpm.



Figura 2.1: Estrusore bivite Process 11 Thermo Fisher Scientific.

In figura 2.2 è possibile osservare il profilo vite scelto per la preparazione dei materiali compositi, all'interno del cilindro di estrusione e schematizzato in figura 2.3 [27], con i vari elementi nelle 7 zone:

- FS, elementi di alimentazione e trasporto;
- A90, F30, F60, F90, elementi di masticazione;
- EXT, elementi di scarico.



Figura 2.2: Immagine dall'alto del profilo vite all'interno del cilindro di estrusione.

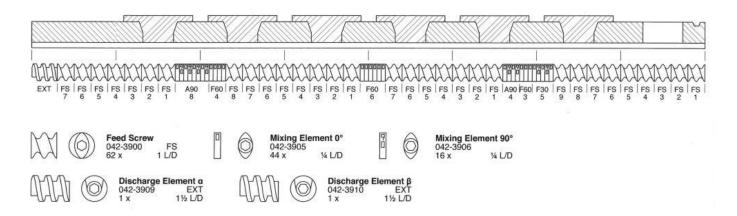


Figura 2.3: Profilo vite estrusore bivite Process 11.

La temperatura per processare il materiale è stata mantenuta a 190°C per tutti i tipi di composito ottenuti mentre la velocità delle viti è stata fissata a 70 rpm.

Prima di ottenere materiale composito, è stato estruso polipropilene puro, raccogliendone una certa quantità. In seguito, è stato introdotto il secondo dosatore al cilindro di estrusione e sono state aggiunte diverse percentuali in peso di polvere di nitruro di boro: 5%, 10%, 20% e 30%. Anche dei compositi è stata raccolta una quantità adeguata di materiale semplicemente estruso.

#### 2.2.2 RheoSpin

I filamenti estrusi, provenienti dall'estrusore bivite, sono stati condotti allo strumento RheoSpin, un reometro che permette le misure delle proprietà reologiche in flusso elongazionale non isotermico, tra cui Melt Strength (MS), ovvero la forza agente sul filamento al momento della rottura, e Breaking Stretching Ratio (BSR), ovvero

l'allungamento a rottura, rapporto tra la velocità di stiro a rottura e la velocità di estrusione. Inoltre, è possibile ottenere fibre a diversi rapporti di stiro (*Drawing Ratio*, *DR*) per verificare l'effetto sulle proprietà dell'orientazione delle cariche all'interno della matrice [28].

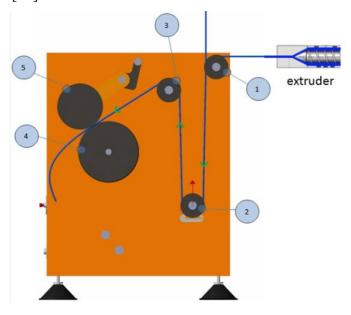
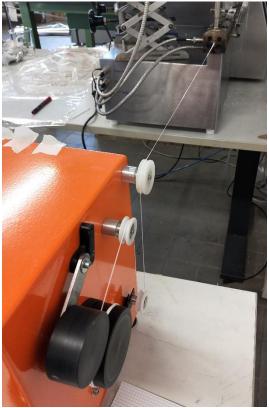


Figura 2.4: Illustrazione schematica del sistema di pulegge del RheoSpin.





**Figura 2.5:** RheoSpin: a sinistra pannello di controllo e comandi, a destra sistema di pulegge, cella di carico e avvolgitore.

Come illustrato in figura 2.4 e 2.5, il RheoSpin è dotato di una serie di pulegge che ricevono il filamento caldo estruso dalla bocca di estrusione, il quale si raffredda in modo non isotermico a contatto con l'aria. Una cella di carico (in figura 2.4 indicata con il numero 2) misura la forza agente sul filamento durante il funzionamento e al momento della rottura registra il valore della forza e della velocità alla rottura. Lo strumento può lavorare a velocità costante o in accelerazione fino a rottura. Dopo aver raccolto una certa quantità di materiale estruso, sia puro che caricato alle diverse percentuali in peso di BN, il filamento è stato accompagnato volta per volta alle pulegge, raccogliendo materiale in due modalità:

- in accelerazione, fino alla rottura della fibra, in modalità 'GO-AUTO';
- a velocità costante, in modalità 'GO-MANUAL'.

È stato possibile, dunque, collezionare fibre a diverso DR, in quanto, al crescere della velocità di stiro il diametro delle fibre decresce. Il DR è definito come il rapporto fra la velocità di stiro e la velocità di uscita dalla bocca dell'estrusore, ovvero:

$$DR = \frac{(diametro\ bocca\ di\ estrusione)^2}{(diametro\ fibra\ stirata)^2}$$
 (2.1)

La formula è ottenuta dall'eguaglianza tra la portata alla bocca dell'estrusore e la portata che si ha quando si appoggia l'estruso alla puleggia: per la legge di continuità, poiché la portata è costante, le velocità sono uguali quindi il rapporto è il rapporto fra le sezioni e quindi fra il quadrato del diametro della bocca di estrusione e il quadrato del diametro della fibra stirata.

In tabella 2.3 sono presenti le velocità e il Melt Strength a rottura registrati dal RheoSpin, per i diversi materiali.

Tabella 2.3: Valori di velocità a rottura e di Melt Strength per il PP puro e per i comp
--

	Velocità massima di rottura (rpm)	Melt Strength (MS)
PP	560	17
PP+5%BN	758	30
PP+10%BN	280	24,6
PP+20%BN	500	15
PP+30%BN	200	24

## 2.2.3 Preparazione campioni per la caratterizzazione

Al fine di preparare i campioni utili alle varie caratterizzazioni è stata utilizzata la pressa a piani caldi P200T Collin (figura 2.6). È costituita da due piani paralleli, uno fisso e uno mobile, su cui viene posto l'apparato per stampare a compressione il materiale. In

particolare, si procede a creare un apparato a sandwich, partendo da una piastra metallica, su cui vi è uno strato di teflon, un foglio di alluminio, lo stampo disegnato su una lastra metallica che viene riempito del materiale nella giusta quantità, per poi procedere nuovamente con un altro foglio di alluminio e un'altra piastra metallica. Il tutto viene inserito all'interno della pressa, già riscaldata alla temperatura di lavorazione desiderata, si procede a chiuderla, impostando anche la pressione di lavoro. È possibile effettuare uno step di degasaggio, aprendo e chiudendo la pressa per un certo numero di volte. Il tempo di compressione può variare in base al tipo di materiale o al tipo di provino da stampare. La pressa è dotata anche di un sistema di raffreddamento ad acqua che permette di riportare gli stampi a temperatura ambiente. Estratto il sandwich, dopo aver aperto la pressa, si prelevano i campioni ottenuti.



Figura 2.6: Pressa P200T Collin durante il funzionamento.

Per la preparazione dei campioni adatti alle prove reologiche dei materiali estrusi è stato utilizzato uno stampo costituito da 4 tondini con diametro pari a 25 mm e spessore di 1 mm. Per i materiali in fibre è stato utilizzato uno stampo quadrato di lato 40 mm con spessore pari a 0,5 mm, da cui sono stati ottenuti in un secondo momento i tondini necessari ad effettuare le prove reologiche. Riempiti gli stampi con il materiale e assemblato l'apparato a sandwich, si procede con la chiusura della pressa. In tabella 2.4, i parametri di processo per lo stampaggio dei provini per le prove reologiche.

Tabella 2.4: Parametri di processo per i campioni per le prove reologiche.

	Temperatura (°C)	Pressione (bar)	Tempo (min)
PP puro	190	100	2+3
PP/BN	200	100	3+3

Per la preparazione dei campioni per le misure di conducibilità termica è stato utilizzato uno stampo quadrato di lato 25 mm con spessore 3 mm, sia per i materiali estrusi che filati. Sono stati ottenuti due provini per ogni tipo di materiale. La procedura segue quella illustrata per ottenere i campioni per le prove reologiche, con modifiche ai parametri di processo, come illustrato in tabella 2.5:

Tabella 2.5: Parametri di processo per i campioni per la misura della conducibilità termica.

	Temperatura (°C)	Pressione (bar)	Tempo (min)
PP puro	215	100	4+6
PP/BN	215	100	4+6

Gli stessi campioni usati per la reologia sono stati utilizzati per le analisi XRD.

## 2.3 Metodi

## 2.3.1 Caratterizzazione meccanica: dinamometro

Per caratterizzazione meccanica si intendono le prove di trazione effettuate sul materiale, ottenendo come risultato la risposta del materiale allo stress applicato. I risultati che interessano questo studio sono:

- il Modulo elastico o Modulo di Young, E (MPa);
- la resistenza a rottura o tensile strength,  $\sigma_R$  (MPa).

Lo strumento utilizzato per tali prove è il dinamometro Instron modello 5966 (figura 2.7), costituito da una traversa superiore mobile e un sistema di morse a chiusura pneumatica per bloccare i provini. Il software Bluehill Universal restituisce la curva sforzo-deformazione tipica delle prove di trazione; dal primo tratto, calcola con il metodo della tangente il modulo elastico, mentre le proprietà a rottura si riferiscono esattamente al punto di rottura del provino, misurate grazie alla cella di carico presente nella macchina. Vengono restituite anche le proprietà di snervamento.

Per questo lavoro di tesi, le prove di trazione sono state effettuate sia per i materiali estrusi che per le fibre. Per quanto riguarda i materiali estrusi sono stati utilizzati tradizionali provini a osso di cane, con dimensioni previste dalla norma ASTM D638-03. Per i materiali filati, invece, sono state utilizzate fibre di lunghezza pari a circa 10

cm, considerando 3 cm come tratto utile. La distanza tra i morsetti è allora stata impostata a 3 cm. Le prime cose da fare, dopo aver acceso lo strumento, il circuito ad aria compressa e il software, sono: impostare il metodo di prova, attraverso il software Bluehill Universal, il bilanciamento della forza e lo spostamento zero rispetto alla distanza imposta tra le morse. In questo modo, il software sarà in grado di restituire l'allungamento dopo deformazione fino alla rottura. Si è scelto la cella di carico da 2 KN e morsetti piccoli da 250 N. Come previsto dalla norma, per avere un calcolo adeguato del modulo elastico con il metodo della tangente, la velocità della prova, quindi la velocità con cui si alza la traversa, è stata imposta a 3 mm/min per il primo tratto (fino a una deformazione dello 0,25%) e poi a 300 mm/min (fino alla rottura). Per ogni fibra è stato misurato il diametro e inserito nelle impostazioni del software. Le fibre sono state posizionate esattamente al centro dei morsetti cercando di allinearle perpendicolarmente alla traversa. Le prove sono state effettuate su un numero di provini pari a 3 per i materiali estrusi, mentre per le fibre su 10 provini per ogni sistema. I risultati sono stati mediati ed è stata calcolata la deviazione standard.



Figura 2.7: Dinamometro Instron 5966.

#### 2.3.2 Caratterizzazione reologica: reometro a piatti piani paralleli

La caratterizzazione reologica risulta di fondamentale importanza per capire la risposta del materiale, soprattutto di un materiale micro-composito, sottoposto a diverse condizioni di deformazione e flusso, per comprendere il comportamento durante la lavorazione. Il comportamento reologico descrive indirettamente la microstruttura di architetture complesse come le macromolecole polimeriche in cui è anche presente una carica con un certo rapporto di forma.

Per tali analisi è stato utilizzato il reometro a piatti piani paralleli Ares della TA Instruments (figura 2.8). I due piatti sono posti all'interno di un forno in materiale refrattario che mantiene la temperatura impostata per la prova. Il riscaldamento è garantito dalle resistenze e l'atmosfera è controllata, con la possibilità di condurre la prova in azoto o in aria, a seconda del tipo di polimero che si sta testando. Il piatto inferiore è messo in rotazione da un motore e trasmette la deformazione al polimero mentre il piatto superiore è collegato a un trasduttore di forza che misura lo sforzo derivante dalla deformazione subita dal polimero a causa della rotazione del piatto inferiore.

I test reologici restituiscono le curve di viscosità  $\eta^*$  e dei moduli G e G in funzione della deformazione  $\gamma$  o della frequenza f. Si inizia la prova accendendo lo strumento, il software TA Orchestrator e il circuito del gas azoto se si sceglie di condurre la prova in azoto. Si prosegue con:

- calibrazione del gap tra i due piatti;
- impostazione della temperatura di prova, ovvero la temperatura di lavorazione dei campioni;
- impostazione torque zero e force zero;
- impostazione a 15 mm dello zero gap;
- impostazione del tipo di prova, con inserimento delle specifiche geometriche del provino, della temperatura, del range di deformazione e/o frequenza.

Le prove che sono state effettuate sono di due tipologie:

- *Dynamic Strain Sweep*, prova preliminare per trovare la deformazione massima che rientra entro il campo di viscoelasticità lineare; si esegue a temperatura e frequenza fissate, in un range di deformazione;
- Dynamic Frequency Sweep, prova che restituirà le curve di viscosità e dei moduli, eseguita a temperatura e deformazione costante, in un range di frequenze variabili.

In riferimento alle prove di *strain sweep*, i parametri di processo sono stati mantenuti costanti per tutti i 5 tipi di materiale (tabella 2.6), scegliendo di volta in volta la deformazione massima da impostare per la prova di *frequency sweep*, i cui parametri di processo sono illustrati in tabella 2.7.

**Tabella 2.6:** Parametri di processo delle prove reologiche di strain sweep.

	Temperatura (°C)	Frequenza (rad/s)	Intervallo di deformazione (%)
Strain sweep	190	100	0,007-1000

Tabella 2.7: Parametri di processo delle prove reologiche di frequency sweep.

Frequency sweep Temperatura (°C)		Deformazione (%)	Intervallo di frequenza (rad/s)	
PP	190	10	100-0,01	
PP+5%BN	190	10	100-0,01	
PP+10%BN	190	10	100-0,01	
PP+20%BN	190	10	100-0,01	
PP+30%BN	190	0,5	100-0,01	





Figura 2.8: Reometro a piatti piani paralleli Ares; a destra particolare del forno e dei piatti.

Una volta inserito il provino all'interno del forno, si comincia ad abbassare il piatto superiore, portando la distanza fra i piatti a 2 mm, e mantenendola per 2 minuti in modo da far raggiungere in temperatura tutta la superficie del provino. Passati i 2 minuti, si continua a diminuire il gap fin quando il display non riporta una forza abbastanza grande: il piatto superiore sta toccando il provino. Si imposta il valore di gap corrispondente nelle impostazioni di prova e si può dare avvio al test. La procedura illustrata è ripetuta per entrambe le tipologie di prova e per tutti i tipi di materiale. Non appena la prova è conclusa si procede ad aprire il forno, alzare il gap fino a 15 mm e

rimuovere i residui di polimero, pulendo accuratamente i due piatti. Il reometro è pronto per un'altra prova.

## 2.3.3 Caratterizzazione termica: DSC e TGA

La caratterizzazione termica è altrettanto importante per individuare le temperature caratteristiche dei polimeri compositi analizzati, confrontati con la matrice pura, nonché le massime temperature permesse e quindi un'indicazione della stabilità termica dei materiali e l'effetto che la carica ha su queste proprietà.

## DSC: Calorimetria a scansione differenziale

La calorimetria a scansione differenziale permette di ottenere informazioni sulle temperature caratteristiche dei materiali analizzati, confrontando le differenze dei flussi termici di tali materiali con un riferimento, mentre entrambi sono sottoposti alla stessa scala di temperatura controllata. Un campione di peso compreso tra 6 e 10 mg viene posto in un crogiolo di alluminio, mentre il riferimento è un crogiolo dello stesso tipo ma vuoto: entrambi sono posti all'interno della camera chiusa e riscaldati o raffreddati, eseguendo solitamente due cicli di riscaldamento alternati da uno di raffreddamento. Avverranno fenomeni endotermici ed esotermici, quindi scambio di calore tra il campione e l'ambiente, che lo strumento registrerà cercando di riportare alla stessa temperatura campione e riferimento. Queste differenze nei flussi portano a segnali differenti che si tradurranno in picchi o minimi, che corrisponderanno a fenomeni esotermici o endotermici. È possibile ottenere la temperatura di fusione e l'entalpia di fusione, ricavabili dal picco verso il basso, la temperatura di transizione vetrosa, ricavabile dal flesso, la temperatura di cristallizzazione e l'entalpia di cristallizzazione, ricavabili dal picco verso l'alto. Tutti i cicli vengono condotti in una rampa di temperatura che va da -50°C a 220°C con un aumento di temperatura di 10°C/min. Il primo ciclo di riscaldamento dà informazioni sulla lavorazione del materiale, mentre il secondo ciclo di riscaldamento successivo al raffreddamento cancella la storia termica del materiale eliminando l'effetto della lavorazione. Nel presente lavoro di tesi sono state effettuate analisi DSC, sia sui materiali estrusi che sulle fibre, quindi per i materiali estrusi è stato considerato il secondo ciclo di riscaldamento mentre per i filati sono stati presi in considerazione i flussi del primo ciclo.

Da tale analisi è possibile calcolare la percentuale di cristallinità dei materiali, con le formule che seguono, dove  $\Delta H_{m100\%}$  per il PP puro è 198 J/g [29]:

• grado di cristallinità di un campione puro 
$$\chi c = \frac{\Delta Hm}{\Delta Hm100\%} \times 100 \tag{2.2}$$

• grado di cristallinità di un composito

$$\chi c = \frac{\Delta Hm}{\Delta Hm 100\% (1-\% carica)} \times 100 \tag{2.3}$$

Lo strumento utilizzato è il DSC Q20, commercializzato dalla TA Instruments (figura 2.9).



Figura 2.9: DSC Q20.

### TGA: Analisi termogravimetrica

La termogravimetria è un'analisi termica che misura la variazione di peso del materiale polimerico all'aumentare della temperatura. È utile per conoscere la stabilità termica del materiale, quindi alcune temperature caratteristiche del processo di degradazione dei polimeri, come la T<sub>ONSET</sub>, temperatura di inizio degradazione, e la T<sub>MAX</sub>, temperatura alla quale è massima la velocità di degradazione. Inoltre, dà la possibilità di valutare l'eventuale residuo solido corrispondente alla carica inorganica. I campioni, di peso pari a 10-12 mg, vengono posti su una bilancia molto sensibile alla variazione di peso e inseriti in un forno che riscalda, grazie a delle resistenze, fino a 800°C. Nel caso di questo lavoro di tesi, le analisi TGA sono state svolte sui materiali estrusi in due atmosfere, aria e azoto, con una rampa di temperatura da 50°C a 800°C a 10°C/min. Lo strumento presente nei laboratori di Alessandria è il TGA Discovery della TA Instruments (figura 2.10).

### 2.3.4 Misura della conducibilità termica: Hot Disk

Lo strumento utilizzato per le misure di conducibilità termica dei materiali è l'Hot Disk TPS 2500 S (figura 2.11). La misura consente di ottenere contemporaneamente conducibilità termica, diffusività termica e calore specifico del materiale. Il metodo è semplice e applicabile a qualsiasi materiale, permette di ottenere valori di conducibilità compresi tra 0,005 e 1800 W/mK, in un range di temperatura compresa fra -35 e 200°C. I campioni impiegati per la misura sono due quadrati di lato 25 mm e spessore 3 mm (ottenuti con la pressa per lo stampaggio a compressione), per ogni tipo di materiale



Figura 2.10: TGA Discovery.

estruso e filato. Il sensore maggiormente utilizzato per questo tipo di campione è il sensore 5465 in Kapton, costituito da un circuito a doppia spirale in nickel, con raggio di 3,2 mm (figura 2.12) [30]. Tale sensore viene posto tra i due quadrati di materiale, fungendo sia da fonte di calore che da sensore di temperatura; viene collegato allo strumento attraverso un altro cavo: questo permette di far fluire corrente elettrica fino al sensore, che riscalderà il campione e contemporaneamente misurerà la resistenza. In figura 2.11 è presente anche il contenitore apposito in cui vengono inseriti provini e sensore per la misura: il primo quadrato viene posto su una piastra metallica, viene posizionato il sensore e il secondo provino, seguito dalla seconda piastra metallica. L'apparato viene chiuso e inserito in una vasca in cui la temperatura viene mantenuta costante. Per tali prove è stata scelta la temperatura di 23°C.

Per quanto riguarda il metodo di prova, per tali misurazioni è stato scelto il metodo *bulk-isotropic*, impostando come parametri di input quelli illustrati in tabella 2.8:

Tabella 2.8: Parametri di input per la misura della conducibilità termica all'Hot Disk.

Potenza (mW)	50
Tempo della misura (s)	4
Numero di scansioni	5
Delay before (min)	10
Delay between (min)	2

L'apparato di misura viene tenuto per 30 minuti nel bagno, per assicurare una temperatura omogenea di tutti i componenti, prima dell'avvio effettivo della prova.



Figura 2.11: Hot Disk TPS 2500 S.

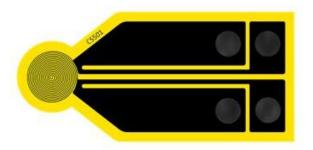


Figura 2.12: Sensore 5465 in Kapton.

Lo strumento restituisce in totale 200 punti che rappresentano l'andamento della temperatura nel tempo di misura scelto, dai quali verrà calcolata la conducibilità termica secondo un modello. Dei 200 punti, solitamente, si sceglie solo un intervallo più ristretto che meglio descrive il comportamento di conduzione termica.

Per quanto riguarda la misura della conducibilità termica dei materiali compositi filati, oltre alla prova sui campioni quadrati ottenuti per stampaggio a compressione delle fibre ridotte in piccoli segmenti, si è voluto misurare la proprietà anche sulle fibre vere e proprie. Infatti, dopo l'applicazione della pressione a una temperatura superiore a quella di lavorazione su fibre disposte in modo casuale nello stampo, l'eventuale orientazione del nitruro di boro nella matrice, ottenuta grazie al flusso elongazionale, è molto probabile che sia andata persa. Quindi si è proceduto con avvolgere le fibre del composito PP+30%BN sui campioni quadrati utilizzati per le prove precedenti,

ottenendo una striscia larga circa 15 mm, valutando direttamente la conducibilità termica sulle fibre disposte in maniera anisotropa.

Lo stesso procedimento è stato fatto con fibre del composito PP+30%BN stirate a freddo con il dinamometro.

## 2.3.5 Caratterizzazione morfologica: SEM

La caratterizzazione morfologica permette di correlare direttamente la microstruttura dei materiali con le proprietà macroscopiche degli stessi. In questo contesto, la microstruttura dei compositi è stata analizzata e osservata grazie alla microscopia a scansione elettronica (SEM), utilizzando il microscopio LEO-1450VP della Zeiss (figura 2.13). Il funzionamento del SEM si basa essenzialmente sulla produzione di un fascio elettronico (20 keV) attraverso un *electron gun* per effetto termoionico, a partire da un filamento in tungsteno (W) o un monocristallo di esaboruro di lantanio (LaB<sub>6</sub>). Il fascio elettronico viene collimato e focalizzato sul campione posto nella camera portacampioni, al fondo della colonna, attraverso una serie di lenti poste lungo la colonna. Inoltre, un *scanning coil* permette la scansione punto per punto della superficie del campione. Dall'impatto degli elettroni del fascio con la superficie questa può assorbire o emettere elettroni, emettere raggi X o possono avvenire fenomeni di catodoluminescenza. Gli elettroni emessi si suddividono in:

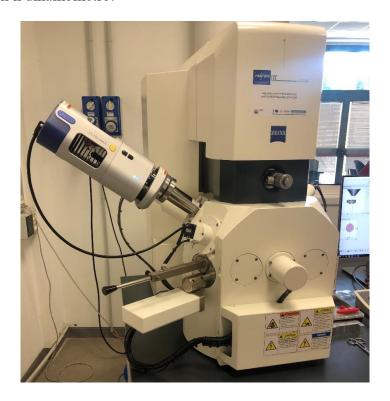
- elettroni secondari (*secondary electrons*), generati grazie alla cessione dell'energia degli elettroni primari agli elettroni più esterni degli atomi superficiali, hanno bassa energia (qualche decina di eV) e appunto danno informazioni sulla topografia della superficie (fino a una profondità di 10 nm);
- elettroni retrodiffusi (*backscattered electrons*), generati dall'urto elastico degli elettroni primari con gli strati più profondi del volume di interazione (100 nm), hanno energia elevata e possono dare informazioni sulla composizione del materiale perché l'intensità del segnale è proporzionale al numero atomico;
- elettroni Auger.

Gli elettroni Auger vengono emessi in competizione con i raggi X. Quando un elettrone primario colpisce un atomo può avvenire che un elettrone degli strati più interni venga espulso (elettrone secondario) creando una lacuna. Questa situazione non è stabile, quindi un elettrone di un livello più esterno cade nella lacuna rilasciando un certo quantitativo di energia. Questa energia può essere emessa sotto forma di raggi X oppure può essere ceduta a un terzo elettrone (elettrone Auger) per fuoriuscire dal materiale. Tutto il funzionamento avviene in vuoto, in modo da non interferire il bombardamento della superficie con gli elettroni.

Nell'ambito di questo lavoro, sono state studiate le micrografie dei materiali utilizzando solo elettroni secondari. I campioni scelti da analizzare sono stati sia estrusi che fibre dei materiali compositi. La procedura prevede la frattura fragile dei materiali per immersione in azoto liquido, per ottenere immagini ottimali della morfologia

superficiale. Per accettare gli elettroni, i campioni devono essere precedentemente metallizzati con uno strato d'oro in modo da renderli conduttivi.

Per confermare le ipotesi sul miglioramento della dispersione e orientazione delle cariche all'interno della matrice in seguito a un ulteriore flusso elongazionale, è stata effettuata un'analisi morfologica anche su fibre del materiale PP+30%BN stirate a freddo con il dinamometro.



**Figura 2.13:** SEM LEO-1450VP.

## 2.3.6 Diffrattometria a raggi X

La diffrattometria a raggi X sui materiali consente di studiare la struttura cristallina e quindi di capire la disposizione nello spazio degli atomi della materia. Nel caso particolare dei polimeri, permette di distinguere le fasi amorfe dalle fasi cristalline, di quantificare il grado di cristallinità e di disordine, anche in presenza di cariche e seconde fasi, di ottenere informazioni sul meccanismo di lavorazione. Inoltre, nel caso di campioni orientati come le fibre è possibile raccogliere informazioni sull'orientazione analizzando immagini bidimensionali di diffrazione. Le analisi di diffrazione dei raggi X sono state eseguite su campioni circolari, stampati a compressione, utilizzando lo strumento PANalytical X'PERT PRO con sorgente Cu-KX-ray (1,540562 Å) e una velocità di scansione di 0,026°/min. I campioni analizzati sono riferiti a tutti i tipi di materiale estruso, PP puro e PP composito (5%, 10%, 20%, 30% BN). Inoltre, sono state fatte analisi anche sui campioni utilizzati per la misura di conducibilità termica delle fibre stirate a caldo e stirate a freddo non pressate.

## 3. Risultati e discussione

In questo capitolo verranno mostrati e descritti i risultati della caratterizzazione svolta sui materiali compositi formulati, suddividendo l'analisi in:

- Caratterizzazione preliminare dei materiali compositi Effetto dell'aggiunta di carica
- Caratterizzazione delle fibre Effetto dello stiro a caldo
- Caratterizzazione delle fibre Effetto dello stiro a freddo

# 3.1 Caratterizzazione preliminare dei materiali compositi – Effetto dell'aggiunta di carica

#### Analisi TGA

L'analisi termogravimetrica è stata svolta sui campioni estrusi di ogni tipologia di composito, seguendo una rampa di temperatura da 50°C a 700°C, a 10°C/min, sia in atmosfera di azoto che in atmosfera di aria, come descritto nel capitolo precedente. Lo studio dei termogrammi, che riportano la perdita di peso percentuale dei materiali all'aumentare della temperatura, serve in primo luogo a capire effettivamente la quantità di carica inorganica aggiunta alla matrice in fase di formulazione dei materiali, attraverso il residuo valutato a 700°C. A tal proposito, l'analisi è stata effettuata anche sulle polveri di nitruro di boro, in azoto e in aria, per confermare che l'eventuale perdita di peso nel composito è riferita solo al polimero. Inoltre, la TGA ci dà informazioni sulla stabilità termica del polimero dopo l'aggiunta del nitruro di boro, e sull'eventuale miglioramento della stessa, attraverso alcune temperature caratteristiche ricavabili dalle curve.

Dal termogramma riferito all'analisi in azoto, è evidente come all'aumentare della quantità di carica aumenti il residuo valutato a 700°C (R<sub>700°C</sub>) per i compositi a diverse percentuali di BN, i quali mostrano tutti un unico step di degradazione (figura 3.1). Lo stesso si può dire per le TGA effettuate in aria (figura 3.2), nonostante i vari compositi presentino un residuo leggermente minore rispetto ai corrispettivi in azoto. I valori numerici dell'analisi sono presentati in tabella 3.2 e 3.3. Le TGA delle polveri di BN (figura 3.3) confermano che la carica inorganica non partecipa al processo di degradazione del composito, mostrando sia in azoto che in aria una perdita di quasi l'1% (tabella 3.1). In tabella 3.2 e 3.3 vengono riportate, oltre ai residui percentuali, anche le temperature riferite alla perdita in peso del 10% (T<sub>10%</sub>), considerata come la temperatura di inizio degradazione, e del 50% (T<sub>50%</sub>) e la temperatura a cui la velocità di degradazione è massima (T<sub>max</sub>), ottenuta dalla curva derivata (DTGA). Confrontando tali temperature, si nota come in aria queste siano decisamente minori rispetto alle stesse in azoto, ma che l'aggiunta di carica via via sempre maggiore porti a un incremento di

ogni temperatura caratteristica rispetto a quelle della matrice. Tale incremento è, infine, decisamente più marcato in aria.

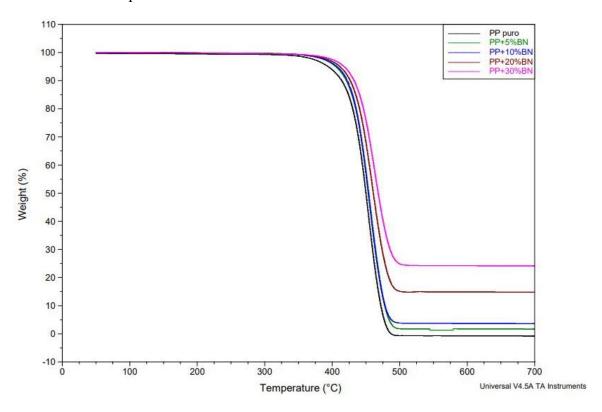


Figura 3.1: Curve TGA in azoto del PP puro e dei compositi.

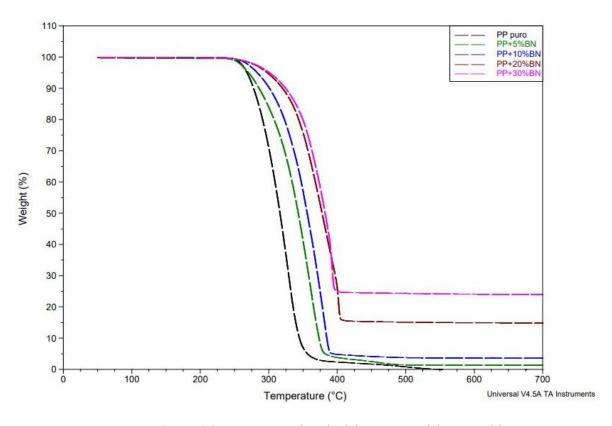


Figura 3.2: Curve TGA in aria del PP puro e dei compositi.

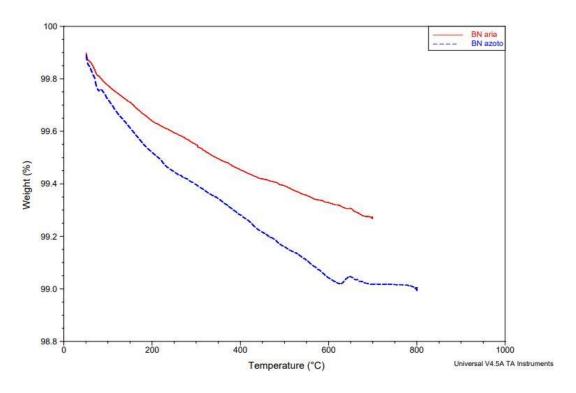


Figura 3.3: Curve TGA in aria e azoto delle polveri di BN.

Tabella 3.1: Residuo valutato a 700°C per le polveri di BN da TGA in azoto e in aria.

	R <sub>700°C</sub> (%)
TGA in azoto	99
TGA in aria	99,3

**Tabella 3.2:** Temperature caratteristiche e residuo ricavati da TGA in azoto del PP puro e dei compositi.

	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>700°C</sub> (%)
PP	416	451	457	~0
PP+5%BN	424	455	458	2
PP+10%BN	425	454	459	4
PP+20%BN	428	461	462	15
PP+30%BN	435	467	467	24

**Tabella 3.3:** Temperature caratteristiche e residuo ricavati da TGA in aria del PP puro e dei compositi.

	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	R <sub>700°C</sub> (%)
PP	277	316	328	~0
PP+5%BN	285	342	361	1,5
PP+10%BN	301	355	380	4
PP+20%BN	319	377	400	15
PP+30%BN	324	382	391	24

Come si vede in tabella 3.1, la degradazione delle polveri è insignificante, essendo il nitruro di boro un ceramico dall'elevata stabilità termica. Il polipropilene puro presenta residui praticamente nulli, sia in azoto che in aria. Quindi il residuo dei compositi si riferisce alla sola carica inorganica: si ottengono difatti residui a 700°C coerenti con la percentuale in peso di carica presente nei compositi. Valori leggermente inferiori al contenuto nominale di carica sono causati dal peso specifico basso della stessa, quindi durante la produzione dei materiali è stata aggiunta minore quantità di carica di quella teorica.

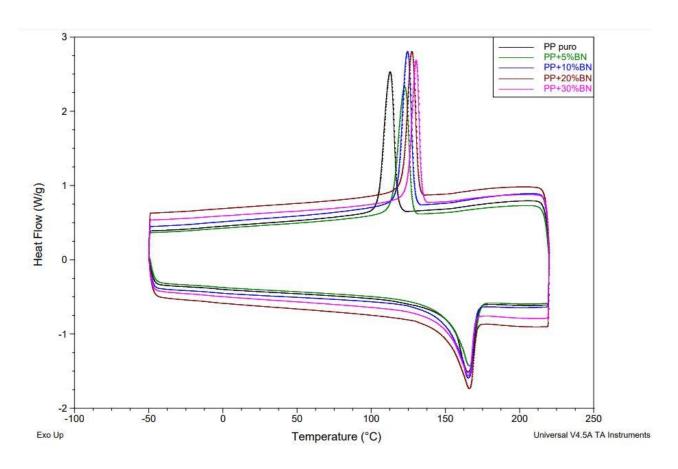
Dall'analisi delle temperature, sia  $T_{10\%}$  sia  $T_{50\%}$ , si può dire che la presenza di nitruro di boro, incrementato dal 5% al 30%, migliora la stabilità termica e termo-ossidativa della matrice pura. Inoltre, la presenza di tale carica ritarda il momento in cui la velocità di degradazione è massima, ovvero  $T_{max}$  si sposta a valori più elevati. Entrambi i fenomeni possono essere spiegati con una dispersione della carica tra le macromolecole polimeriche via via sempre migliore, che permette alle particelle di BN, anche grazie alla loro morfologia, di fungere da barriera sia nel senso di azoto e aria che attraversano i materiali sia inibendo la diffusione dei prodotti volatili e dei radicali [10].

#### Analisi DSC

L'analisi di calorimetria a scansione differenziale eseguita sui campioni estrusi dei materiali compositi è stata svolta impostando una rampa di temperatura da -50°C a 220°C, a 10°C/min, per due cicli di riscaldamento intervallati da uno di raffreddamento. Come già detto, per i materiali estrusi, presi in considerazione in questo paragrafo, si fa riferimento al secondo ciclo di riscaldamento, poiché si vuole eliminare la storia termica dei materiali.

I flussi termici vengono rappresentati in modalità *exothermic up*: i picchi rivolti verso l'alto si riferiscono a fenomeni esotermici, ovvero al ciclo di raffreddamento, in cui si studia la ricristallizzazione del materiale, mentre i picchi verso il basso si riferiscono a fenomeni endotermici, ovvero al ciclo di riscaldamento (il secondo in questo caso), in cui si studia il comportamento a fusione del materiale. In figura 3.4 sono presenti le curve DSC del campione di PP puro e dei vari compositi estrusi, mentre in tabella 3.4 le temperature caratteristiche e le entalpie, ottenute dalle curve, e la percentuale di cristallinità calcolata attraverso la formula 2.2 per il campione di PP puro e 2.3 per i compositi.

Come si vede in figura 3.4, non ci sono differenze sostanziali nelle curve dei flussi termici tra il materiale puro e i vari materiali compositi. La temperatura di fusione rimane praticamente costante, mentre un leggero aumento si registra nella percentuale di cristallinità e nella temperatura di cristallizzazione passando dal PP puro al PP caricato con la maggiore percentuale in peso di BN, con un incremento di circa il 14,6% per quanto riguarda la percentuale di cristallinità.



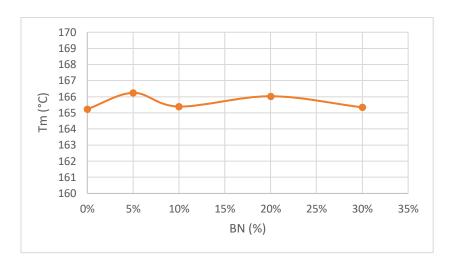
**Figura 3.4:** Curve DSC del PP puro e dei compositi estrusi valutate per il secondo ciclo (curve esotermiche) e il terzo ciclo (curve endotermiche).

**Tabella 3.4:** Temperature ed entalpie caratteristiche e percentuali di cristallinità ricavate da DSC per il PP puro e per i compositi estrusi.

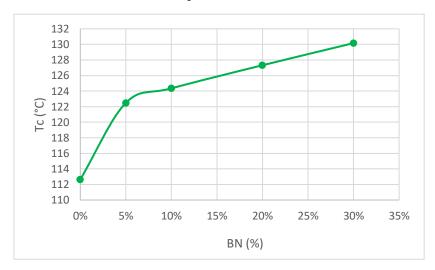
	T <sub>m</sub> (°C)	$\Delta H_m (J/g)$	χ <sub>c</sub> (%)	T <sub>c</sub> (°C)	$\Delta H_c(J/g)$
PP	165	94	48	112	95
PP+5%BN	166	94	50	122	94
PP+10%BN	165	94	53	124	97
PP+20%BN	166	85	53	127	89
PP+30%BN	165	77	55	130	80

L'incremento graduale della percentuale di cristallinità al crescere della percentuale in peso di BN suggerisce che le lamelle di BN favoriscono la cristallizzazione delle macromolecole di PP, come già dimostrato da Kong et al. nei loro studi sulla cristallinità di compositi di PLLA e BN funzionalizzato con gruppi OH [31].

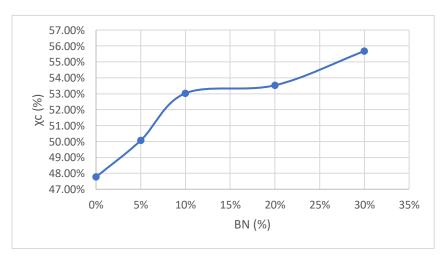
Gli andamenti delle temperature di fusione, di cristallizzazione e della percentuale di cristallinità sono rappresentati in figura 3.5, 3.6 e 3.7.



**Figura 3.5:** Andamento della temperatura di fusione dei compositi in funzione della percentuale di BN.



**Figura 3.6:** Andamento della temperatura di cristallizzazione dei compositi in funzione della percentuale di BN.



**Figura 3.7:** Andamento della percentuale cristallinità dei compositi in funzione della percentuale di BN.

#### Analisi XRD

Le analisi di diffrattometria a raggi X eseguite sui campioni isotropi di materiale estruso, sia per la matrice pura che per i compositi, hanno dato come risultato gli spettri presenti nella figura 3.8, dove viene rappresentato anche lo spettro delle polveri di nitruro di boro, per studiare l'effetto che la presenza della carica inorganica ha sulla cristallinità della matrice. Gli spettri riportano l'intensità dei picchi, riferiti alle varie direzioni cristallografiche del materiale in esame, in funzione della posizione angolare (angolo 29), dipendente dai parametri di cella. La larghezza dei picchi può dare informazioni sulla dimensione dei cristalliti.

I picchi caratteristici delle polveri di BN sono essenzialmente due: il primo, più intenso, a 29 =27°, riferito al piano cristallografico (002), il secondo, meno intenso e quasi assumibile a rumore, a 29=41,6°, riferito al piano (100) [13], [19], [20].

Il polipropilene puro invece presenta: una serie di picchi nel range di 29 14-20°, a 26° e a circa 44°. I picchi ad angoli più bassi si riferiscono in particolare ai piani:

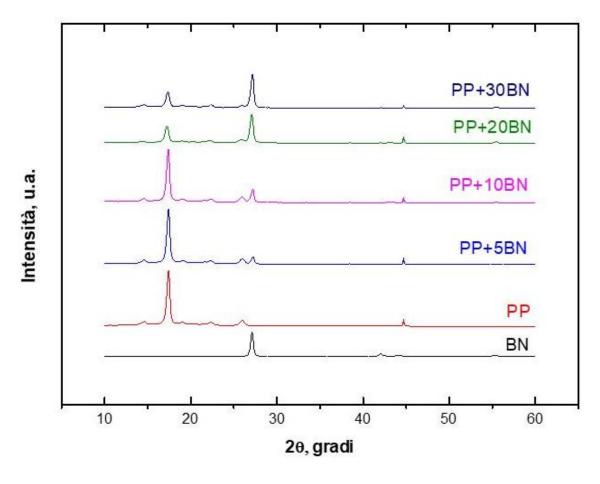
- > (110) a 14°;
- ➤ (040) a 16,9°, il più intenso;
- $\triangleright$  (130) a 18,5°.

Infine, il polimero presenta dei debolissimi picchi a circa 21° riferiti ai piani (111) e (041) [32].

La cosa più evidente che evince dallo studio degli spettri dei compositi è la quasi coincidenza degli spettri di PP+5%BN e PP+10%BN con quello della matrice pura, soprattutto in riferimento al grande picco a 16,9°. La non modificazione dell'intensità del picco è indice del fatto che la percentuale in peso del nitruro di boro nella matrice pura è talmente bassa da non modificare la cristallinità del polimero, fenomeno confermato sia dalle analisi DSC sia dai risultati delle TGA. Inoltre i due compositi presentano dei piccoli picchi in corrispondenza del picco del BN a 27°, a testimoniarne la presenza tra le catene polimeriche.

I compositi che mostrano spettri leggermente diversi sono il PP+20%BN e il PP+30%BN: il picco a 16,9° tende a diminuire sempre di più, insieme agli altri picchi più piccoli di quel range, poiché diminuisce la percentuale di polimero presente [32]; al contempo aumenta di intensità quello del BN a 27° ma anche quello di minore intensità a 41,6°.

Il fatto di avere come picco più intenso per il nitruro di boro quello a 27° riferito al piano (002) suggerisce che le lamelle di BN siano in maggior numero disposte lungo la direzione del piano colpito dai raggi X [20].



**Figura 3.8:** Confronto tra gli spettri XRD delle polveri di BN, della matrice pura e dei compositi isotropi.

## Analisi reologica

Le analisi reologiche sui campioni circolari ottenuti dagli estrusi del PP puro e dei quattro diversi compositi sono state effettuate a 190°C, temperatura di lavorazione dei materiali, in modalità dynamic frequency sweep, dopo aver scelto per ogni materiale la deformazione massima entro la quale si è nel campo di viscoelasticità lineare, attraverso le prove di dynamic strain sweep. Il comportamento reologico è importante per comprendere la variazione microstrutturale in seguito all'aggiunta di cariche inorganiche in una matrice polimerica, attraverso lo studio della viscosità  $\eta^*$  (figura 3.10) e del modulo conservativo G' (figura 3.11).

In figura 3.9 viene rappresentata la curva di G' in funzione del gradiente di deformazione ottenuta dalla prova di strain sweep. Per semplicità vengono rappresentate solo le curve per il PP puro e per il composito PP+30%BN: il campo di viscoelasticità lineare è molto più esteso per la matrice pura rispetto al composito, per il quale si registra una discesa a deformazioni più piccole, precisamente a 0,5%. Per quanto riguarda i compositi PP+5%BN, PP+10%BN e PP+20%BN, il campo di viscoelasticità lineare è rimasto uguale a quello mostrato dalla matrice pura, quindi la deformazione scelta è sempre il 10%.

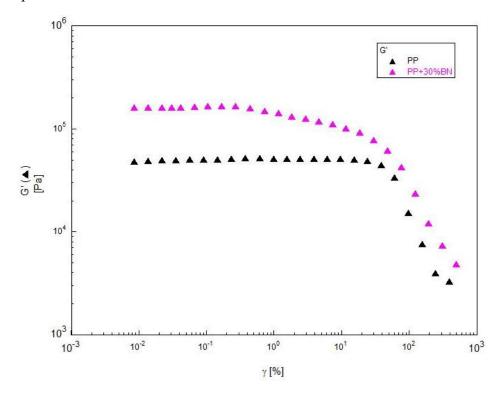


Figura 3.9: Curve di strain sweep per il PP puro e il PP+30%BN.

Per quanto riguarda la viscosità  $\eta^*$ , la figura 3.10 mostra come il comportamento della matrice pura e dei compositi a più bassa percentuale di BN, ovvero 5% e 10%, sia pressoché uguale, con le curve quasi coincidenti e la presenza di un plateau newtoniano a basse frequenze. Il composito PP+20%BN mostra esattamente lo stesso trend, spostandosi però a viscosità più elevate, come se la curva fosse stata traslata verso l'alto, mentre il composito PP+30%BN mostra il comportamento che più si scosta dagli altri materiali, mostrando a basse frequenze non più il plateau newtoniano ma un innalzamento netto della viscosità, il cosiddetto *yield stress*, e nella regione di *shear thinning*, ad alte frequenze, una pendenza maggiore della curva.

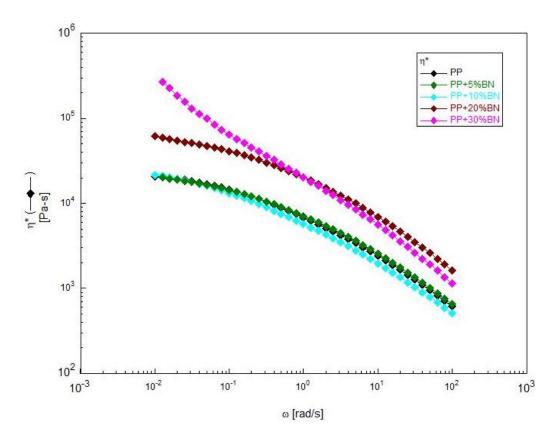
L'andamento della viscosità per il PP puro, il PP+5%BN e il PP+10%BN è chiaro e intuibile, dato il basso contenuto di carica inorganica rispetto alla matrice: sono le macromolecole polimeriche che di fatto governano la risposta allo sforzo esterno e i tempi di rilassamento, poiché la carica inorganica è in quantità troppo basse per determinarne il comportamento. Anche la curva del PP+20%BN è facilmente

spiegabile: rispetto agli altri compositi, questo materiale ha una quantità importante di carica inorganica, carica che è allo stato solido alla temperatura a cui si effettuano le prove reologiche. La carica è tale da non modificare il modo e il tempo di rilassamento delle macromolecole polimeriche, restituendo quindi una curva di flusso parallela a quella della matrice, ma con una viscosità maggiore. Raggiunto un caricamento del 30% di BN, le macromolecole polimeriche presentano dinamiche di rilassamento influenzate dalla presenza della carica solida, ben dispersa e organizzata nel polimero: le macromolecole, infatti, rilassano in tempi più lunghi per la ridotta mobilità in presenza delle lamelle di BN, ovvero presentano un comportamento *solid-like*.

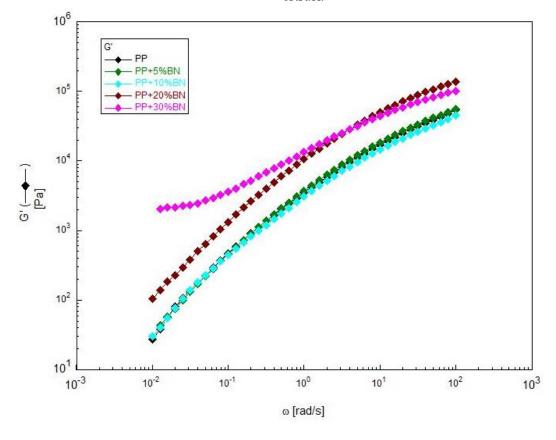
Le curve del modulo G' presentano gli stessi comportamenti visti per la viscosità: fino al 10% di BN non c'è uno scostamento rispetto alla matrice pura; al 20% di BN si ha uguale andamento ma la curva è traslata a valori più elevati di G'; infine, l'unica curva che si differenzia è quella riferita al PP+30%BN, che presenta un plateau a basse frequenze. Difatti questo andamento è tipico di nanocompositi.

Il comportamento al 20% può avere origine dal fatto che il BN in questi campioni non è ben disperso, quindi si ritrovano dei macro-agglomerati che non disturbano il flusso delle macromolecole e non si hanno differenze nella forma delle curve di flusso, ma che nel complesso causano un aumento della viscosità e del modulo G'. Le curve del composito PP+30%BN sono indice di formazione del network tra matrice e filler, che impedisce alle macromolecole di rilassare indipendentemente: la viscosità mostra lo scostamento dal comportamento newtoniano mentre il G' tende quasi a diventare indipendente dalla frequenza.

In letteratura si ritrovano analoghe situazioni considerando compositi con una percentuale di BN uguale o simile al 20%, con andamenti della curva di viscosità paralleli a quella riferita alla matrice e uno shift verso viscosità più elevate, mentre modifiche delle curve si registrano a percentuali superiori al 25% di BN [3], [10], [22].



**Figura 3.10:** Curva di viscosità in funzione della frequenza per il PP puro e per i compositi estrusi.



**Figura 3.11:** Curva del modulo conservativo in funzione della frequenza per il PP puro e per i compositi estrusi.

#### Prove meccaniche

Al fine di testare e studiare l'effetto dell'aggiunta di carica inorganica sulle proprietà meccaniche del composito polimerico, sono state effettuate prove di trazione su provini ottenuti dai materiali estrusi. I valori del modulo di Young e della tensione a rottura, calcolati come la media tra i risultati restituiti dalle prove di trazione su tre provini per la matrice e per ogni composito, sono elencati in tabella 3.5. In figura 3.12 viene rappresentato il modulo di Young in funzione della quantità di BN caricato, mentre in figura 3.13 vi è la tensione a rottura in funzione della percentuale di BN.

**Tabella 3.5:** Valori del modulo di Young e della tensione a rottura del PP puro e dei compositi estrusi.

	Modulo di Young (MPa)	Tensione a rottura (MPa)
PP	854±81,3	17±2,05
PP+5%BN	1068±25,54	19±0,4
PP+10%BN	1193±33,86	19±0,78
PP+20%BN	1406±143,09	23±1,44
PP+30%BN	1660±34,66	27±0,68

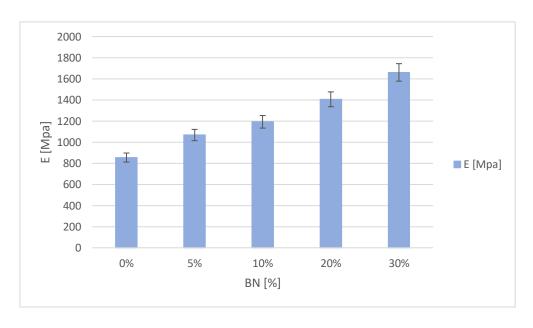


Figura 3.12: Modulo di Young dei materiali estrusi in funzione della percentuale di carica.

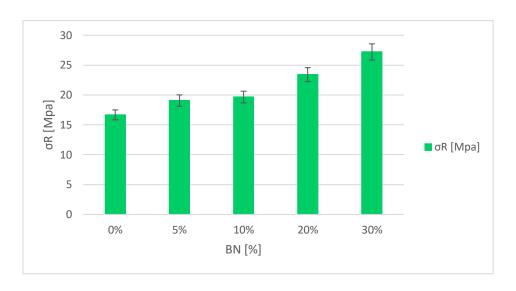


Figura 3.13: Tensione a rottura dei materiali estrusi in funzione della percentuale di carica.

Il modulo elastico cresce al crescere della percentuale di nitruro di boro presente, con un incremento del 94% tra il modulo della matrice di polipropilene pura e il composito PP+30%BN: si parte da un valore di circa 854 MPa per la matrice pura per arrivare a 1660 MPa per il composito con la maggiore percentuale di carica inorganica. Allo stesso modo, la tensione a rottura cresce da circa 17 MPa per il PP tal quale fino a circa 27 MPa per il PP+30%BN. La crescita delle proprietà meccaniche di trazione deriva probabilmente da buone interazioni tra matrice e carica, e risultati simili si trovano in letteratura [7]. Per entrambe le proprietà, i compositi PP+5%BN e PP+10%BN mostrano valori quasi comparabili, soprattutto nel caso della tensione a rottura. Il comportamento meccanico per questi due compositi è in linea con i risultati delle analisi termiche e reologiche, in cui si erano visti residui quasi simili e soprattutto curve reologiche perfettamente coincidenti.

Dalle prove di trazione è stato ricavato anche l'allungamento a rottura, il quale ha mostrato valori costantemente decrescenti al crescere della percentuale di nitruro di boro, come ci si aspettava.

#### Analisi SEM

I risultati ottenuti dalle caratterizzazioni precedenti trovano conferma nelle micrografie al SEM.

In figura 3.14 viene rappresentata la sezione del campione estruso PP+10%BN: le piccole lamelle, di colore chiaro rispetto alla matrice grigia, ben disperse ma in percentuale in volume bassa, sono le particelle di nitruro di boro, le quali formano anche pochi agglomerati. La figura 3.15 rappresenta la sezione del campione PP+30%BN, per il quale è evidente la maggiore percentuale in volume del BN, una buona distribuzione della carica e agglomerati presenti in maggior numero.

In figura 3.16 invece viene rappresentato un particolare ingrandimento (10000 X) della sezione del campione PP+20%BN: in primo piano e in basso a destra sono evidenti ben

tre agglomerati di particelle di BN, che confermano l'ipotesi per cui il BN nel composito PP+20%BN è presente con questi macro-agglomerati che non modificano il comportamento reologico della matrice, pur portando ad avere viscosità e modulo G' più elevati.

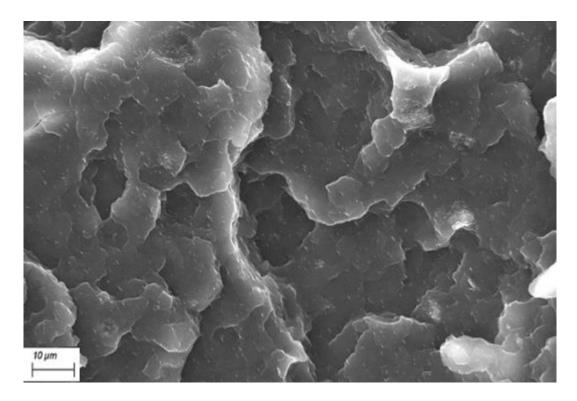


Figura 3.14: Micrografia al SEM della sezione del campione PP+10%BN estruso.

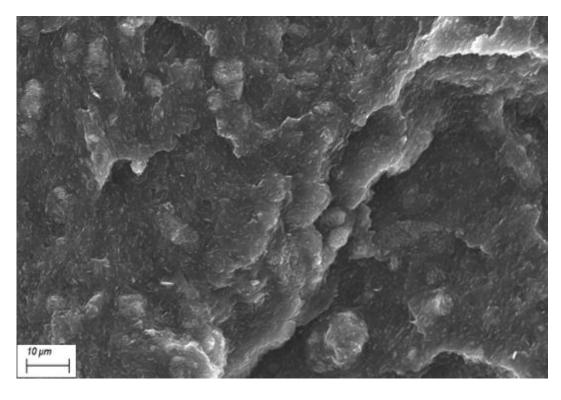


Figura 3.15: Micrografia al SEM della sezione del campione PP+30%BN estruso.

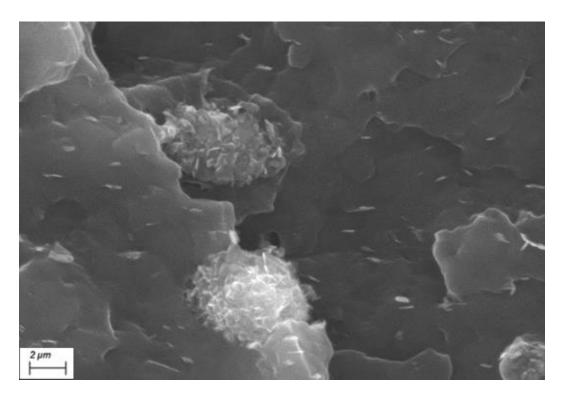


Figura 3.16: Micrografia al SEM della sezione del campione PP+20%BN estruso.

#### Conducibilità termica

La misura della conducibilità termica è stata effettuata sui campioni ottenuti dai materiali compositi estrusi e i risultati sono illustrati nel grafico in figura 3.17. I valori di conducibilità termica (tabella 3.5) per ogni tipo di materiale sono una media delle cinque scansioni effettuate per ogni coppia di campioni, in tutte le direzioni poiché il metodo impostato è *bulk-isotropic*.

Come è ben noto in letteratura, all'aumentare della percentuale in peso di nitruro di boro le proprietà di conducibilità termica migliorano decisamente. Fino al 10% di BN la conducibilità termica cresce lentamente, mentre è più veloce a caricamenti superiori al 20%. L'incremento percentuale tra la conducibilità termica del campione PP puro e quella del PP+30%BN è stato calcolato come:

$$\Delta \kappa = \frac{\kappa 2 - \kappa 1}{\kappa 1} * 100 \tag{3.1}$$

dove  $\kappa_2$  è la conducibilità termica del composito PP+30%BN e  $\kappa_1$  è la conducibilità termica del PP puro. Tale incremento è pari al 97%.

Il fatto che fino al 10% di BN la conducibilità termica del materiale non sia così tanto elevata rispetto alla matrice, mentre si registra un incremento quasi del 100% quando la percentuale in peso del BN è del 30% è indice della presenza effettiva di un network, non solo microstrutturale, come già dimostrato dalle prove reologiche, ma anche conduttivo. Analoghi risultati troviamo anche in letteratura [10]

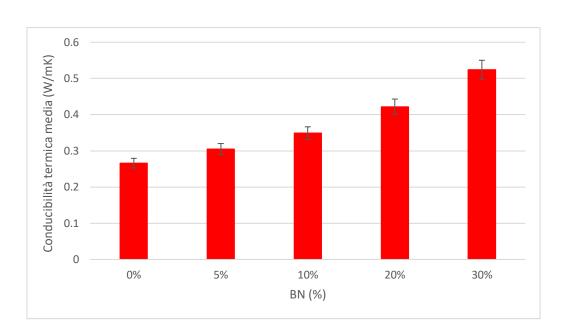


Figura 3.17: Conducibilità termica dei materiali estrusi in funzione della percentuale di BN.

Tabella 3.5: Valori di conducibilità termica del PP puro e dei compositi estrusi.

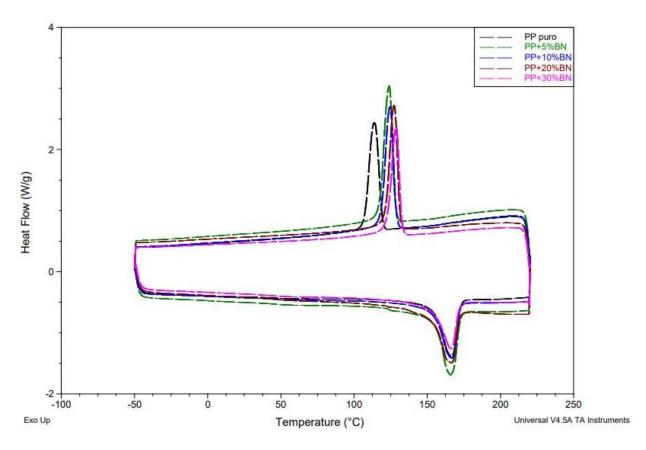
	Conducibilità termica media (W/mK)
PP	$0,265\pm0,007$
PP+5%BN	0,305±0,01
PP+10%BN	$0,349\pm0,005$
PP+20%BN	$0,422\pm0,003$
PP+30%BN	$0,524\pm0,005$

## 3.2 Caratterizzazione delle fibre – Effetto dello stiro a caldo

#### Analisi DSC

Anche sui campioni filati, ottenuti dallo stiro a caldo dei materiali estrusi, è stata eseguita l'analisi di calorimetria a scansione differenziale, impostando una rampa di temperatura da -50°C a 220°C, a 10°C/min, per due cicli di riscaldamento intervallati da uno di raffreddamento. Per le fibre si fa riferimento al primo ciclo di riscaldamento, poiché, a differenza dei materiali estrusi, non si vuole eliminare la storia termica dei materiali ma anzi si vuole studiare l'effetto della lavorazione, legata al flusso elongazionale isotermo in questo caso.

I picchi rivolti vero l'alto descrivono fenomeni esotermici, poiché i flussi termici vengono rappresentati nuovamente in modalità *exothermic up*, e si riferiscono al ciclo di raffreddamento, mentre i picchi verso il basso descrivono fenomeni endotermici e si riferiscono in questo caso al primo ciclo di riscaldamento. In figura 3.18 sono presentate le curve DSC riferite al PP puro e ai compositi in fibre, mentre in tabella 3.6 sono presenti le temperature, le entalpie di fusione e di cristallizzazione e le percentuali di cristallinità, calcolate con le formule 2.2 e 2.3 rispettivamente per il PP puro e per i compositi.

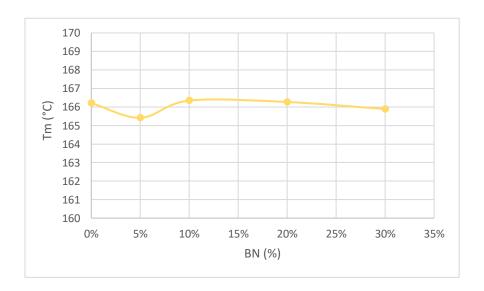


**Figura 3.18:** Curve DSC del PP puro e dei compositi in fibre valutate per il primo ciclo (curve endotermiche) e il secondo ciclo (curve esotermiche).

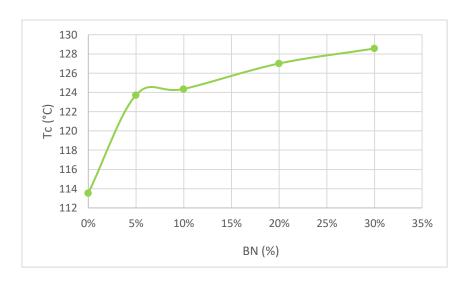
**Tabella 3.6:** Temperature ed entalpie caratteristiche e percentuali di cristallinità ricavate da DSC per il PP puro e per i compositi filati.

	T <sub>m</sub> (°C)	$\Delta H_m (J/g)$	χ <sub>c</sub> (%)	T <sub>c</sub> (°C)	$\Delta H_c(J/g)$
PP	166	80	40	113	86
PP+5%BN	165	92	49	124	99
PP+10%BN	166	77	43	124	87
PP+20%BN	166	77	48	127	87
PP+30%BN	166	65	47	128	76

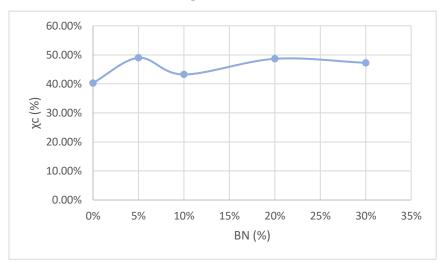
Come è evidente sia dalle curve in figura 3.18 che dalla tabella 3.6, non ci sono importanti variazioni nella temperatura di fusione, che si mantiene pressoché costante all'aumentare della percentuale di nitruro di boro, ma anche rispetto ai materiali estrusi. Anche la temperatura di cristallizzazione tende a rimanere costante rispetto ai materiali estrusi, mostrando anche per le fibre un leggero aumento al crescere della carica inorganica presente. Infine, la percentuale di cristallinità mostra valori inferiori di quelli restituiti dalle DSC sui compositi estrusi, e non mostra un aumento netto e graduale rispetto alla matrice pura. Gli andamenti della temperatura di fusione, di cristallizzazione e della percentuale di cristallinità vengono mostrati nelle figure 3.19, 3.20 e 3.21.



**Figura 3.19:** Andamento della temperatura di fusione delle fibre in funzione della percentuale di BN.



**Figura 3.20:** Andamento della temperatura di cristallizzazione delle fibre in funzione della percentuale di BN.



**Figura 3.21:** Andamento della percentuale di cristallinità delle fibre in funzione della percentuale di BN.

## Analisi reologica

Le analisi reologiche sui campioni circolari ottenuti dalle fibre dei quattro diversi compositi sono state effettuate a 190°C, temperatura di lavorazione dei materiali, in modalità dynamic frequency sweep, impostando la stessa deformazione utilizzata per le prove sui materiali estrusi, infatti non è stata ripetuta la prova di strain sweep, essendo differente solo la lavorazione e non il tipo di materiale. La viscosità  $\eta^*$  e il modulo conservativo G' in funzione della frequenza vengono presentati rispettivamente in figura 3.22 e 3.23.

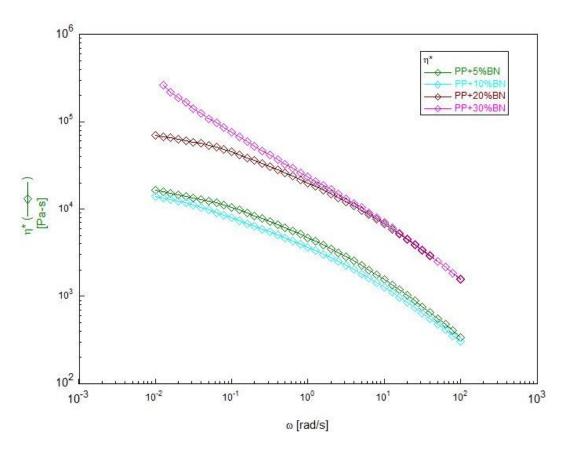


Figura 3.22: Curva di viscosità in funzione della frequenza per i compositi filati.

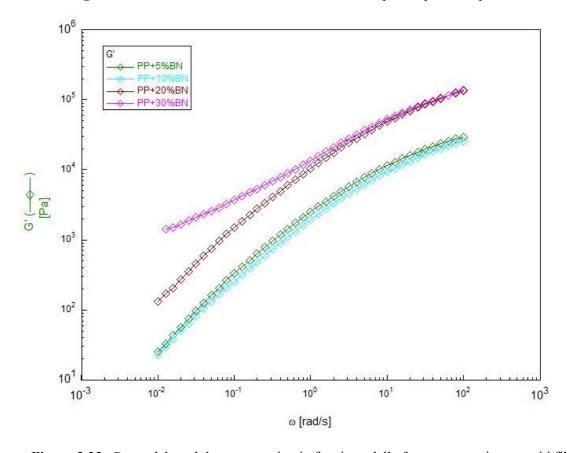
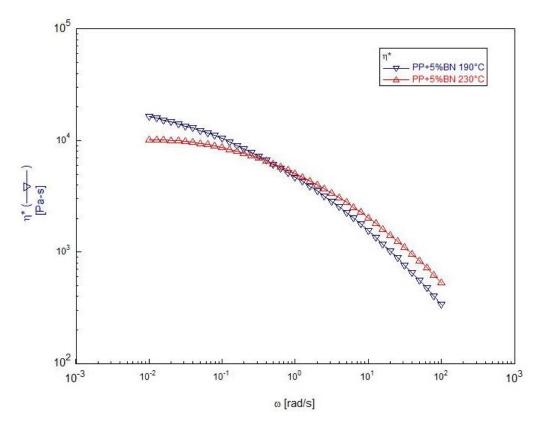


Figura 3.23: Curva del modulo conservativo in funzione della frequenza per i compositi filati.

Le curve di flusso per le fibre non presentano grosse differenze rispetto a quelle ottenute per i compositi: per il 5% e il 10% gli andamenti di  $\eta^*$  e di G' sono quasi coincidenti, il composito PP+20%BN mostra nuovamente viscosità e modulo più elevati ma segue perfettamente le curve dei compositi analizzati prima, con il plateau newtoniano a basse frequenze, infine il PP+30%BN mostra a basse frequenze lo yield stress per la viscosità e il plateau per il modulo. Lo stesso composito estruso mostrava shear thinning ad alte frequenze più elevato, ovvero maggiore pendenza, tipico dei nanocompositi, mentre il composito filato mostra una regione di shear thinning che marca precisamente la curva del composito PP+20%BN.

Facendo un confronto, non vi sono differenze sostanziali nelle curve reologiche tra materiali estrusi e materiali filati, in presenza di nitruro di boro: tale comportamento è causato dalla perdita dell'eventuale effetto di orientazione delle lamelle di nitruro di boro tra le macromolecole polimeriche, derivante dallo stiro meccanico che hanno subito i materiali estrusi, ma viene confermato anche in letteratura [22].

Le prove di frequency sweep sono state svolte per tutti i tipi di composito in fibre anche alla temperatura di 230°C, per vedere che effetto ha un aumento di temperatura a cui viene svolta la prova: le curve non hanno mostrato sostanziali differenze nel trend. A titolo esemplificativo vengono mostrate in figura 3.24 le curve di viscosità per il PP+5%BN a 190°C e 230°C.



**Figura 3.24:** Curva di viscosità in funzione della frequenza per il composito PP+5%BN filato, a 190°C e 230°C.

#### Prove meccaniche

I risultati delle prove di trazione sulle fibre ottenute dopo stiro a caldo dell'estruso mediante RheoSpin, vengono presentati mostrando la variazione del modulo di Young E e della tensione a rottura  $\sigma_R$ , per ogni tipo di materiale dal PP puro al PP+30%BN, rispetto al DR, ovvero il rapporto di stiro, definito dalla formula 2.1 come il rapporto fra il quadrato del diametro della bocca di estrusione e il quadrato del diametro della fibra.

Come già detto in 2.2.2, il RheoSpin permette di ottenere fibre a diverso DR, che equivale a dire ottenere fibre a diversi diametri:

- ➤ fibre a DR bassi hanno diametro elevato, perché minore è il flusso elongazionale subito;
- Fibre a DR elevati hanno diametro basso, perché hanno subito un flusso elongazionale più intenso.

Quindi, valutare le proprietà meccaniche a DR tendenti a 0 vuol dire valutarle come se fossero riferite ai materiali isotropi estrusi. Invece, la valutazione delle proprietà meccaniche al crescere del DR permette una stima del flusso elongazionale, che via via cresce sempre di più. I risultati attesi da un flusso elongazionale che cresce, permettendo di ottenere fibre dal diametro sempre più piccolo, sono una migliore dispersione delle cariche e una migliore orientazione di cariche e di macromolecole della matrice, che permettono anche di ottenere maggiore rigidezza.

Il modulo di Young delle fibre stirate a caldo in funzione del DR per i diversi materiali è rappresentato in figura 3.25.

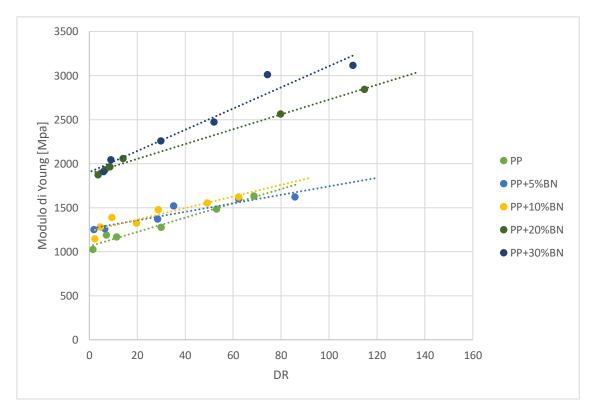


Figura 3.25: Modulo di Young in funzione del DR per il PP puro e per i compositi.

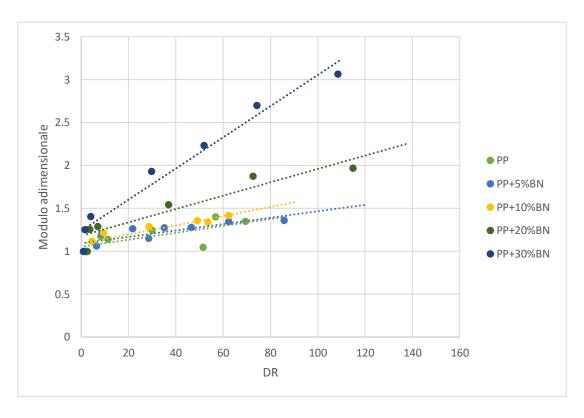
La linea di tendenza ha come unico scopo quello di far vedere il trend dei valori per i diversi materiali e non è rappresentativa di alcun modello utilizzato per fittare i dati.

Partendo dal PP puro, si nota come al crescere del DR il modulo di Young aumenti gradualmente: infatti, aumenta il grado di elongazione del materiale e le macromolecole sono sempre più orientate preferenzialmente nella direzione dello stiro. Quello che ottengo dalle prove di trazione è una maggiore rigidità della fibra, che contiene macromolecole già stirate e orientate [28]. Allo stesso modo, aggiungendo il 5% e il 10% in peso di nitruro di boro, si ottiene una crescita del modulo parallela a quella ottenuta per il PP puro. Inoltre, non si registrano, a parità di DR, valori di modulo di Young più elevati rispetto alla matrice tal quale. Questo comportamento può essere dovuto a due fenomeni principalmente: la quantità di carica è bassa e non è sufficiente ad attuare alcun rinforzo meccanico, oppure il flusso elongazionale con queste percentuali in peso di BN non è stato efficiente in misura maggiore rispetto a quanto lo sia stato con la matrice. Quando la carica cresce fino al 20% e al 30%, i risultati sono nettamente diversi. Per le fibre con il 20% di BN la prima cosa che si nota è il raddoppio dei valori di modulo di Young, presentando comunque la stessa pendenza rispetto ai campioni analizzati prima e quindi anche rispetto alla matrice. L'ottenimento di valori di modulo di Young due volte superiori a quelli della matrice tal quale suggerisce che l'azione del flusso elongazionale ha orientato nella direzione di stiro non solo le macromolecole polimeriche ma anche le particelle di nitruro di boro, le quali contribuiscono sinergicamente all'incremento di rigidità delle fibre composite [33]. Il risultato migliore si ottiene con il 30% di BN: oltre a presentare valori assoluti di modulo di Young elevati, si nota l'innalzamento della pendenza. Questo vuol dire che la crescita del modulo, e quindi della rigidità, al crescere del DR, cioè aumentando il flusso elongazionale, è più veloce rispetto a qualsiasi altro composito e rispetto alla matrice.

È interessante e importante evidenziare un parallelismo tra la variazione del modulo di Young in funzione del DR e le curve di viscosità in funzione della frequenza: fino al 10% di caricamento di BN non si notano variazioni delle proprietà rispetto alla matrice, al 20% di BN si ha uno shift verso valori maggiori di viscosità, di modulo G' e di modulo elastico, pur mantenendo trend paralleli alla matrice, mentre al 30% si registra la variazione maggiore delle proprietà, sia in termini di valori assoluti sia in termini di andamenti.

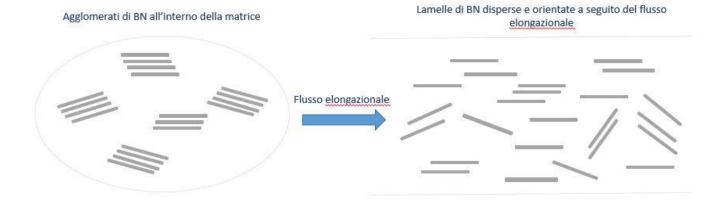
Per meglio evidenziare l'incremento di pendenza per il composito PP+30%BN, è stato rappresentato il modulo di Young adimensionale in funzione del DR (figura 3.26): il modulo adimensionale, per ogni classe di materiale, è stato calcolato dividendo ogni valore di modulo per il valore di modulo elastico avente DR più basso all'interno della stessa classe. La proprietà adimensionale serve ad eliminare il contributo dell'orientazione della matrice, così da studiare soltanto l'aggiunta della carica e il suo grado di orientazione a seguito dell'applicazione del flusso elongazionale. Nuovamente, PP, PP+5%BN e PP+10%BN presentano uguali pendenze al crescere del DR, mentre le variazioni maggiori si hanno per il PP+20%BN e soprattutto per il PP+30%BN, con pendenze decisamente più accentuate al crescere del DR. Se l'orientazione a seguito del

flusso elongazionale, che si fa via via più intenso, avesse coinvolto solo le macromolecole polimeriche allora si sarebbero ottenuti degli andamenti tutti paralleli, invece è molto evidente la differenza nella pendenza per i compositi caricati al 20% e al 30%. C'è quindi un effetto additivo dovuto alla presenza della carica, che grazie al flusso elongazionale si orienta nella direzione di stiro e soprattutto si disperde uniformemente. Tali ipotesi verranno confermate dalle analisi morfologiche e microstrutturali.



**Figura 3.26:** Modulo di Young adimensionale in funzione del DR per il PP puro e per i compositi.

In figura 3.27 vi è una illustrazione schematica dell'azione del flusso elongazionale sulle cariche: a sinistra, l'agglomerato di lamelle di BN all'interno della matrice prima dell'applicazione del flusso elongazionale; a destra, dopo l'azione del flusso, l'agglomerato è stato "distrutto" ovvero le singole lamelle di BN sono state disperse e soprattutto orientate. Parecchi studi sull'effetto del flusso elongazionale su cariche come grafene, nanotubi di carbonio e nanoargille confermano quanto appena detto [28]. È importante sottolineare che cariche particellari aventi rapporto di forma pari a 1, ovvero sferiche, possono presentare resistere al flusso elongazionale e quindi resistere alla deformazione. È invece più facile che cariche aventi forma allungata o di piattelli/lamelle, quindi elevati rapporti di forma, come quelle citate sopra o come il nitruro di boro esagonale, siano fortemente soggette alla deformazione e quindi alla dispersione per via dell'azione del flusso elongazionale, nonché all'orientazione nella direzione di stiro.



**Figura 3.27:** Illustrazione schematica dell'effetto del flusso elongazionale su un agglomerato di lamelle di BN.

In figura 3.28 è rappresentata la tensione a rottura, adimensionale, in funzione del DR crescente. Il valore adimensionale è stato calcolato seguendo lo stesso metodo illustrato per il modulo di Young. Come è evidente, è maggiormente marcata la differenza di pendenza tra la matrice pura e il composito caricato con la quantità maggiore di carica inorganica, mentre i compositi intermedi assumono un comportamento altrettanto intermedio. Anche in questo caso, la pendenza maggiore è sinonimo dell'effetto additivo dell'orientazione e dispersione delle lamelle di BN, che permettono quindi di raggiungere, a parità di DR, quindi a parità di intensità di flusso elongazionale applicato, valori di tensione a rottura decisamente più elevati.

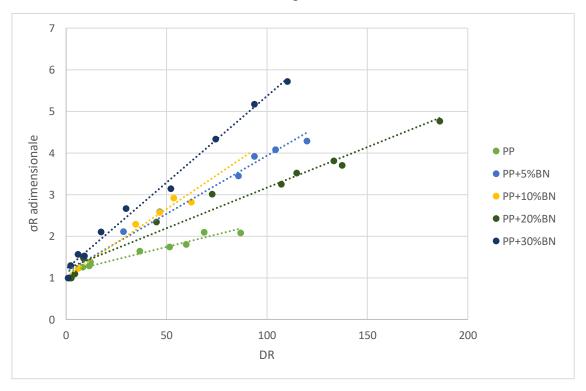


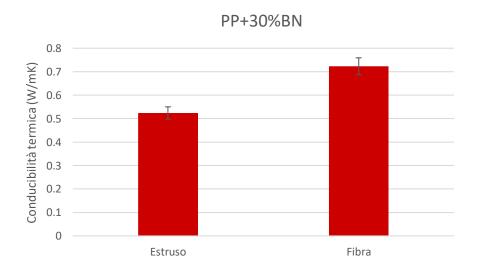
Figura 3.28: Tensione a rottura adimensionale in funzione del DR per il PP puro e per i compositi.

Per fare un confronto, considerando un DR intorno a 70 il PP+30%BN mostra  $\sigma_R$  il doppio di quelli registrati per il PP puro.

### Conducibilità termica

La misura della conducibilità termica, attraverso lo strumento Hot Disk, dei campioni ottenuti per stampaggio a compressione dalle fibre ridotte in piccole dimensioni ha portato a valori coincidenti o addirittura inferiori rispetto alle misure effettuate sui campioni realizzati per i materiali estrusi. Come già visto per la reologia, le cui curve riferite ai materiali filati non mostravano sostanziali differenze rispetto alle curve riferite ai materiali estrusi, c'è una perdita dell'orientazione delle macromolecole e soprattutto delle cariche, a causa del processo di rifusione che i materiali subiscono durante lo stampaggio a compressione.

Per ovviare a tale errore, sono state effettuate delle misure di conducibilità su un apparato costituito da fibre del composito PP+30%BN arrotolate sul campione quadrato, tipicamente utilizzato per le misure all'Hot Disk, in modo da formare una matassina in cui le fibre sono tutte ordinate e orientate. Il valore di conducibilità termica ottenuto da questa misura è  $\kappa = 0,723$  W/mK. In figura 3.29 e in tabella 3.7 viene presentato un confronto della conducibilità termica del composito PP+30%BN nelle due forme estruso e in fibre tal quali:



**Figura 3.29:** Confronto tra la conducibilità termica del composito PP+30%BN nelle due forme.

Tabella 3.7: Valori di conducibilità termica del PP+30%BN nelle due forme.

PP+30%BN	Conducibilità termica (W/mK)
Estruso	0,524±0,005
Fibra	0,723

I risultati ottenuti da questa misura confermano l'effettiva orientazione del nitruro di boro lungo la direzione di stiro delle fibre, permettendo non solo l'incremento delle proprietà meccaniche ma anche della conducibilità termica.

L'aumento della conducibilità termica dei materiali in fibre trova spiegazione nella nuova microstruttura che si viene a creare nei compositi: lo stiro a caldo ha permesso contemporaneamente la distensione delle macromolecole e la dispersione e l'orientazione delle lamelle di nitruro di boro lungo la direzione di stiro, quindi difatti viene creato un network conduttivo che permette maggiori valori di conducibilità termica [2]: l'incremento percentuale della conducibilità termica valutato tra il PP puro isotropo ( $\kappa$  = 0,265 W/mK) e il PP+30%BN ( $\kappa$  = 0,723 W/mK) in fibre tal quali è del 173%.

### Analisi SEM

Come già annunciato per le prove meccaniche e per la misura della conducibilità termica, i risultati ottenuti e le ipotesi fatte vengono confermate dalle analisi morfologiche effettuate tramite SEM. Al fine di confrontare l'effetto dello stiro a caldo vengono mostrati due ingrandimenti delle sezioni delle fibre di PP+10%BN (figura 3.30) e di PP+30%BN (figura 3.31).

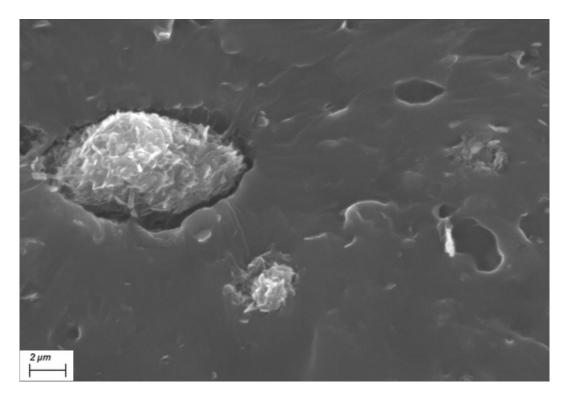


Figura 3.30: Micrografia al SEM della sezione della fibra del composito PP+10%BN.

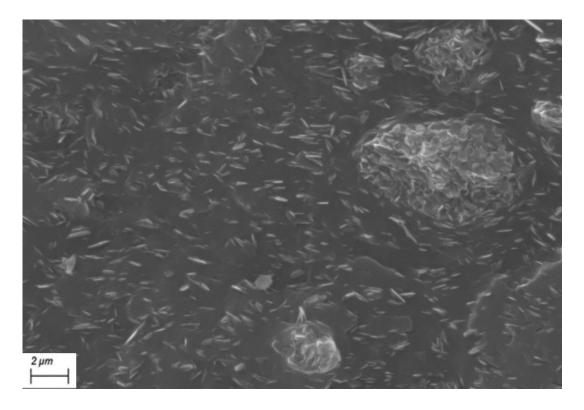


Figura 3.31: Micrografia al SEM della sezione della fibra del composito PP+30%BN.

Confrontando le due micrografie, è chiara come prima cosa la più bassa percentuale in volume di BN nella fibra di PP+10%BN rispetto alla fibra di PP+30%BN. L'attenzione, però, è sicuramente da porre sulla figura 3.31: sono infatti ben evidenti le lamelle di nitruro di boro, ben disperse e soprattutto ben orientate lungo la direzione di stiro. Considerando che si sta analizzando la sezione trasversale della fibra, le particelle che si notano sono lamelle che fuoriescono dalla matrice, grazie all'azione del flusso elongazionale che ha permesso la loro orientazione. Infine, rispetto alle micrografie ottenute sulle sezioni dei materiali estrusi è possibile affermare che sono presenti meno agglomerati, dimostrando l'avvenuta dispersione di tali agglomerati, come si era ipotizzato in riferimento alle proprietà meccaniche e come illustrato schematicamente in figura 3.27.

L'analisi morfologica ha quindi dimostrato l'azione migliorativa dello stiro, quindi del flusso elongazionale, sulle proprietà meccaniche e di conducibilità termica.

### Analisi XRD

Le analisi di diffrattometria a raggi X eseguite sulle fibre tal quali del composito PP+30%BN vengono rappresentate in figura 3.32 come confronto con il corrispettivo isotropo, per verificare l'effettiva orientazione delle particelle di nitruro di boro a seguito dello stiro.

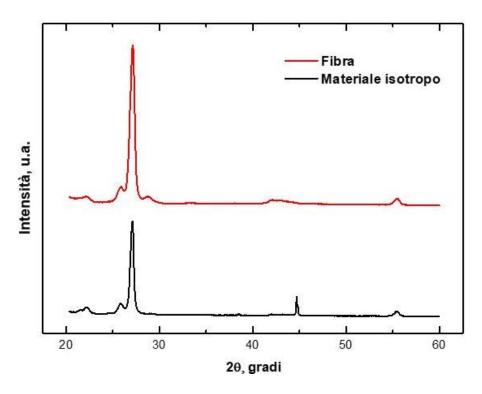


Figura 3.32: Confronto fra gli spettri XRD del composito PP+30%BN in fibre e isotropo.

Come è ben evidente dallo spettro ottenuto dall'analisi dei raggi X sulle fibre tal quali, il picco a 27°, riferito, come detto nel paragrafo 3.1, alla direzione (002), è molto più intenso rispetto allo stesso mostrato dal materiale isotropo: questo dimostra che, essendo la direzione (002) quella per cui le lamelle di BN sono colpite nella direzione del piano, il flusso elongazionale subito dal materiale ha causato l'orientazione della maggior parte delle particelle di nitruro di boro lungo la direzione preferenziale di stiro, confermando quanto detto in precedenza in termini di morfologia, proprietà di conduzione termica e proprietà meccaniche. Lo spettro dell'isotropo invece presenta entrambi i picchi a 27° (002) e a circa 45° (100), seppur molto meno intenso, indicando la presenza di particelle di BN disperse casualmente e senza una orientazione ben definita. Quanto detto sopra è stato già osservato da studi in letteratura riguardanti la diffrattometria a raggi X effettuata su compositi con cariche orientate applicando campi magnetici (figura 3.33) [20].

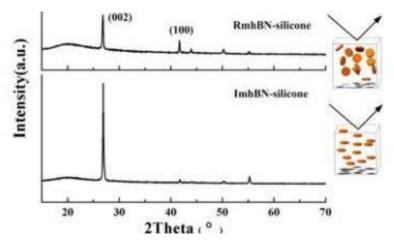


Figura 3.33: Spettri XRD su materiali con lamelle di BN orientate (in basso) e non (in alto).

### 3.3 Caratterizzazione delle fibre – Effetto dello stiro a freddo

Al fine di migliorare ulteriormente la dispersione delle cariche, le fibre del PP puro e del composito con la maggiore percentuale di carica (PP+30%BN) sono state ulteriormente stirate a freddo mediante il dinamometro. L'approccio utilizzato è stato quello di stirare un certo numero di fibre per un certo DR, questa volta definito come il rapporto tra la lunghezza finale dopo stiro e la lunghezza iniziale:

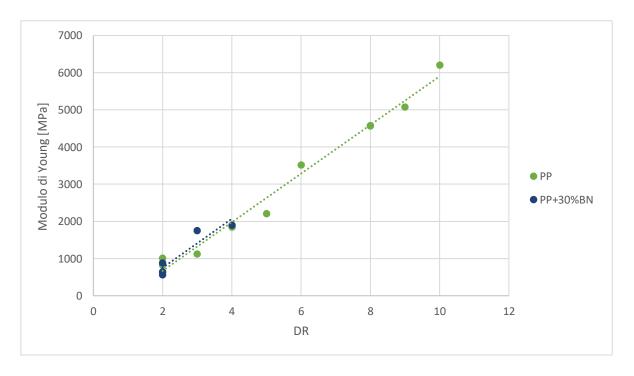
$$DR = l_f l_0,$$
 (3.2)

con  $l_0$ =3 cm, il quale rappresenta il tratto utile utilizzato nelle prove meccaniche delle fibre.

Per ogni tipo di materiale è stato definito il DR<sub>max</sub>, portando a rottura un campione e trovando la massima elongazione a rottura, inoltre sono state collezionate un certo numero di fibre a diverso DR, fino a DR pari a 2. Le fibre sono state successivamente testate a trazione e i risultati sono esposti di seguito. Per completezza, sulle fibre stirate a freddo del campione PP+30%BN sono state eseguite anche analisi morfologiche, misura della conducibilità termica e analisi XRD.

### Prove meccaniche

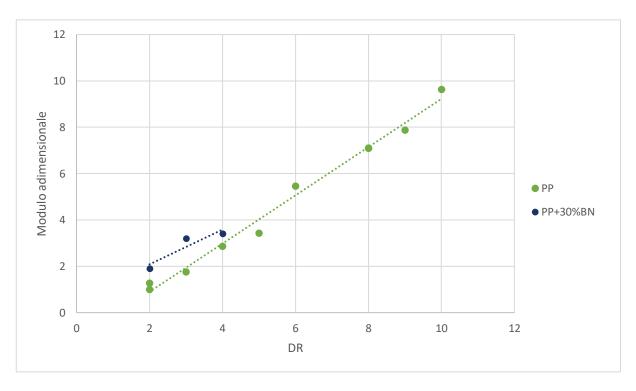
Le prove a trazione sulle fibre stirate a freddo a diverso DR hanno restituito risultati quasi coincidenti tra matrice pura e composito caricato alla maggiore percentuale di BN, come si può notare in figura 3.34, dove viene rappresentato il modulo di Young in funzione del DR, definito nella 3.2.



**Figura 3.34:** Modulo di Young in funzione del DR (3.2) delle fibre stirate a freddo per la matrice pura e per il composito PP+30%BN

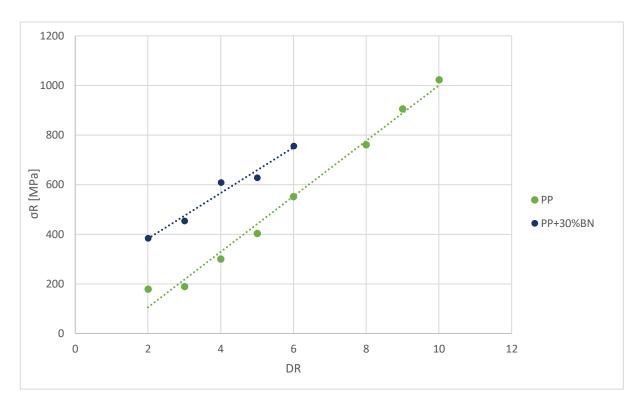
Dalla figura  $3.34\,\mathrm{si}$  notano i diversi  $DR_{max}$  per i due tipi di materiale: poiché il composito PP+30%BN presenta un comportamento più rigido per la presenza del nitruro di boro, per altro è in forma di fibre, l'allungamento massimo a rottura è decisamente più ridotto rispetto alla matrice pura, la quale può raggiungere un  $DR_{max}$  di 10, rispetto a un  $DR_{max}$  di 4 per il composito.

In figura 3.35 viene presentato il modulo adimensionale in funzione del DR: anche qui non si vedono grosse differenze di pendenza tra i due tipi di materiale, nonostante sia stato eliminato il contributo dell'ulteriore stiro sulla matrice.

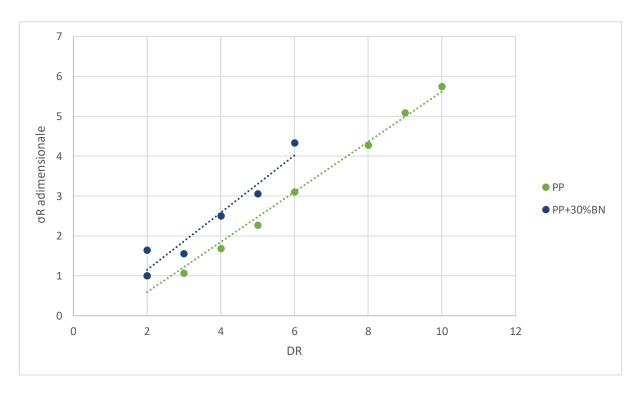


**Figura 3.35:** Modulo adimensionale in funzione del DR (3.2) delle fibre stirate a freddo per la matrice pura e per il composito PP+30%BN.

Questi risultati indicano che il flusso elongazionale non ha avuto alcun effetto migliorativo rispetto ai risultati ottenuti grazie allo stiro a caldo, situazione confermata anche dai grafici in figura 3.36 e 3.37 della tensione a rottura normale e adimensionale, rispetto al DR. Anche per questa proprietà, di cui vengono nuovamente riportati i risultati per la matrice pura e per il composito PP+30%BN, si ottengono andamenti pressoché paralleli tra i due tipi di materiale.

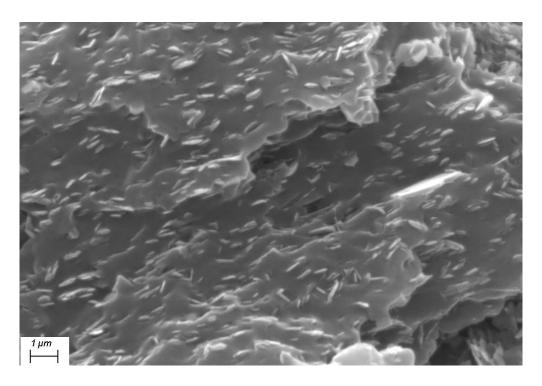


**Figura 3.36:** Tensione a rottura in funzione del DR (3.2) delle fibre stirate a freddo per la matrice pura e per il composito PP+30%BN.



**Figura 3.37:** Tensione a rottura adimensionale in funzione del DR (3.2) delle fibre stirate a freddo per la matrice pura e per il composito PP+30%BN.

Le misure di conducibilità termica effettuate sulle fibre stirate a freddo non hanno restituito valori soddisfacenti per poter dire che l'ulteriore azione di flusso elongazionale è stata effettivamente migliorativa nel direzionare e nel disperdere la carica, tale da poter favorire la creazione di un diverso e migliore network conduttivo. Allo stesso modo, l'analisi morfologica e quella microstrutturale non hanno restituito risultati diversi rispetto a quanto ottenuto per le fibre stirate a caldo. A titolo esemplificativo, in figura 3.38 viene riportata la micrografia della sezione della fibra del composito al più alto contenuto di nitruro di boro dopo stiro a freddo.



**Figura 3.38:** Micrografia al SEM della sezione della fibra dopo stiro a freddo del sistema PP+30%BN.

## Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati studiati compositi polimerici, a base polipropilene, contenenti particelle di nitruro di boro esagonale, soffermandosi principalmente sulle proprietà meccaniche e sulla conducibilità termica dei materiali formulati. Infatti, lo scopo del lavoro è stato quello di comprendere l'effetto della carica, la quale possiede elevata conducibilità termica, ma soprattutto l'effetto che il flusso elongazionale, subito dai diversi sistemi compositi, ha avuto sulla dispersione e orientazione delle cariche.

La fase sperimentale e l'analisi dei risultati sono state suddivise in:

- 1. formulazione dei materiali compositi estrusi e caratterizzazione preliminare;
- 2. stiro a caldo dei materiali estrusi e caratterizzazione delle proprietà dei filati;
- 3. stiro a freddo delle fibre della matrice pura e del composito a più alta percentuale in peso di nitruro di boro e caratterizzazione meccanica, termica e morfologica.

La prima fase ha permesso di ottenere proprietà di base che hanno confermato ciò che è già presente in letteratura in termini di aggiunta di BN a matrici polimeriche. L'aggiunta di tale carica inorganica ha migliorato la stabilità termica e termo-ossidativa del polimero, non ha influenzato le dinamiche di rilassamento della matrice polimerica fino a un caricamento del 20% in peso di BN e non ha modificato il contenuto di cristallinità. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche e di conduzione termica si sono ottenute proprietà che variano gradualmente al crescere della percentuale di BN, con modulo elastico e tensione a rottura costantemente crescenti all'aumentare della carica aggiunta. Inoltre, la conducibilità termica della matrice pura è stata incrementata del 97% con l'introduzione del 30% in peso di BN. Le analisi morfologiche e microstrutturali hanno permesso di osservare una uniforme e omogenea dispersione della carica all'interno della matrice. Infine, l'aggiunta di tale carica non ha modificato le proprietà di isolamento elettrico possedute dalla matrice.

L'applicazione del flusso elongazionale al fine di disperdere e orientare la carica ha restituito ottimi risultati, soprattutto in riferimento alle proprietà meccaniche. La cristallinità e il comportamento reologico non hanno subito modifiche rispetto a quanto mostrato dai materiali isotropi. Il modulo elastico e la tensione a rottura dei vari sistemi compositi in fibre sono stati studiati in funzione del rapporto di stiro, DR, mostrando andamenti crescenti al crescere dello stesso, cioè man mano che l'intensità del flusso elongazionale si fa progressivamente più importante. In particolare, la crescita dei valori di modulo di Young e di tensione a rottura è più veloce per il composito PP+30%BN: l'effetto del flusso elongazionale su una quantità maggiore di carica è decisivo per raggiungere ottime proprietà meccaniche. La conducibilità termica misurata sulle fibre tal quali del sistema PP+30%BN ha mostrato un incremento del 173% rispetto alla matrice pura, suggerendo che il flusso elongazionale è stato decisivo anche nella costruzione di un network effettivamente conduttivo, risultando efficace nel disperdere e soprattutto orientare le lamelle di BN preferenzialmente nella direzione di stiro. Tale risultato è stato confermato dall'analisi morfologica (effettuata attraverso osservazioni SEM), la quale ha permesso di documentare l'orientazione delle particelle lungo la direzione di applicazione del flusso elongazionale, e dall'analisi degli spettri XRD, in cui è presente un intenso picco in corrispondenza della direzione preferenziale dello stiro.

Infine, lo studio e il confronto delle proprietà delle fibre ulteriormente stirate a freddo ha permesso di affermare che non c'è un miglioramento delle proprietà delle stesse rispetto alle fibre stirate da fuso, sia in termini di proprietà meccaniche sia in termini di conducibilità termica. Inoltre, confrontando le micrografie della sezione della fibra ottenuta per stiro a caldo e della sezione della fibra stirata a freddo, riferite allo stesso sistema, non si notano differenze in termini di dispersione e orientazione della carica.

In generale, gli obiettivi preposti all'inizio di tale lavoro al fine di ottenere un materiale dalle ottime proprietà meccaniche e proprietà di conducibilità termica, utilizzando un polimero appartenente alla famiglia delle *commodities* e applicando un metodo di lavorazione diffuso industrialmente per ottenere fibre o film, sono stati ampiamente raggiunti, aprendo la strada, in prospettiva, all'applicazione di tale tipologia di materiale nel packaging di dispositivi elettronici in cui sono necessarie ottime proprietà di *thermal management*. Possibili sviluppi futuri sono da riferirsi senza dubbio allo studio di altre matrici polimeriche e all'analisi di nuove formulazioni, in termini di percentuale in peso di carica aggiunta, sfruttando l'effetto del flusso elongazionale su una maggiore quantità di nitruro di boro.

# **Bibliografia**

- [1] H. Fang, S. L. Bai, and C. P. Wong, "White graphene' hexagonal boron nitride based polymeric composites and their application in thermal management," *Compos. Commun.*, vol. 2, no. September, pp. 19–24, 2016.
- [2] R. C. Zhang *et al.*, "Uniaxially stretched polyethylene/boron nitride nanocomposite films with metal-like thermal conductivity," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 196, no. March, 2020.
- [3] B. Liu *et al.*, "Highly thermally conductive polystyrene/polypropylene/boron nitride composites with 3D segregated structure prepared by solution-mixing and hot-pressing method," *Chem. Eng. J.*, vol. 385, no. December 2019, p. 123829, 2020.
- [4] J. Joy, E. George, P. Haritha, S. Thomas, and S. Anas, "An overview of boron nitride based polymer nanocomposites," *J. Polym. Sci.*, vol. 58, no. 22, pp. 3115–3141, 2020.
- [5] X. Cai *et al.*, "Matching micro- and nano-boron nitride hybrid fillers for high-thermal conductive composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, no. January, pp. 1–9, 2021.
- [6] O. K. Park *et al.*, "Hexagonal boron nitride-carbon nanotube hybrid network structure for enhanced thermal, mechanical and electrical properties of polyimide nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 188, no. April 2019, p. 107977, 2020.
- [7] G. H. Hwang, Y. S. Kwon, J. S. Lee, and Y. G. Jeong, "Enhanced mechanical and anisotropic thermal conductive properties of polyimide nanocomposite films reinforced with hexagonal boron nitride nanosheets," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 18, pp. 1–10, 2021.
- [8] C. Yu, J. Zhang, W. Tian, X. Fan, and Y. Yao, "Polymer composites based on hexagonal boron nitride and their application in thermally conductive composites," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 39, pp. 21948–21967, 2018.
- [9] C. Xu, M. Miao, X. Jiang, and X. Wang, "Thermal conductive composites reinforced via advanced boron nitride nanomaterials," *Compos. Commun.*, vol. 10, no. August, pp. 103–109, 2018.
- [10] S. Zhou, Y. Shi, Y. Bai, M. Liang, and H. Zou, "Preparation of thermally conductive polycarbonate/boron nitride composites with balanced mechanical properties," *Polym. Compos.*, vol. 41, no. 12, pp. 5418–5427, 2020.
- [11] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, and D. Golberg, "Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 28, pp. 2889–2893, 2009.
- [12] X. Wang and P. Wu, "Preparation of Highly Thermally Conductive Polymer Composite at Low Filler Content via a Self-Assembly Process between Polystyrene Microspheres and Boron Nitride Nanosheets," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 23, pp. 19934–19944, 2017.
- [13] T. Zhao and X. Zhang, "Enhanced thermal conductivity of PE/BN composites through controlling crystallization behavior of PE matrix," *Polym. Compos.*, vol. 38, no. 12, pp. 2806–2813, 2017.
- [14] L. Guohua et al., "Surface modification of boron nitride via poly (dopamine) coating and

- preparation of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer/boron nitride composites with enhanced thermal conductivity," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 29, Jul. 2017.
- [15] X. dong Qi *et al.*, "Tailoring the hybrid network structure of boron nitride/carbon nanotube to achieve thermally conductive poly(vinylidene fluoride) composites," *Compos. Commun.*, vol. 13, no. December 2018, pp. 30–36, 2019.
- [16] C. V. S. Rosely, A. M. Joseph, A. Leuteritz, and E. B. Gowd, "Phytic Acid Modified Boron Nitride Nanosheets as Sustainable Multifunctional Nanofillers for Enhanced Properties of Poly(1 -lactide)," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 4, pp. 1868–1878, 2020.
- [17] X. Li *et al.*, "Simultaneously enhanced thermal conductivity and mechanical properties of PP/BN composites via constructing reinforced segregated structure with a trace amount of BN wrapped PP fiber," *Chem. Eng. J.*, vol. 390, no. February, p. 124563, 2020.
- [18] D. R. Salunke and V. Gopalan, "Thermal and Electrical behaviors of Boron Nitride/Epoxy reinforced polymer matrix composite—A review," *Polym. Compos.*, 2021.
- [19] Z. Lin, Y. Liu, S. Raghavan, K. S. Moon, S. K. Sitaraman, and C. P. Wong, "Magnetic alignment of hexagonal boron nitride platelets in polymer matrix: Toward high performance anisotropic polymer composites for electronic encapsulation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 7633–7640, 2013.
- [20] C. Yuan, B. Duan, L. Li, B. Xie, M. Huang, and X. Luo, "Thermal Conductivity of Polymer-Based Composites with Magnetic Aligned Hexagonal Boron Nitride Platelets," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, no. 23, pp. 13000–13006, 2015.
- [21] T. Fujihara *et al.*, "Field-induced orientation of hexagonal boron nitride nanosheets using microscopic mold for thermal interface materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 1, pp. 369–373, 2012.
- [22] J. Che, M. Jing, D. Liu, K. Wang, and Q. Fu, "Largely enhanced thermal conductivity of HDPE/boron nitride/carbon nanotubes ternary composites via filler network-network synergy and orientation," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 112, no. May, pp. 32–39, 2018.
- [23] X. Zhang *et al.*, "Preparation of highly thermally conductive but electrically insulating composites by constructing a segregated double network in polymer composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 175, no. March, pp. 135–142, 2019.
- [24] Y. Fang *et al.*, "Covalently linked polydopamine-modified boron nitride nanosheets/polyimide composite fibers with enhanced heat diffusion and mechanical behaviors," *Compos. Part B Eng.*, vol. 199, no. May, p. 108281, 2020.
- [25] "Sito internet LyondellBasell.".
- [26] "Sito internet Sigma-Aldrich.".
- [27] Https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-7600?SID=srch-srp-567-7600#/567-7600?SID=srch-srp-567-7600, "Sito internet Thermo Fisher Scientific.".
- [28] F. P. La Mantia, "Effetto del flusso elongazionale sulla morfologia e sulle proprietà di film e fibre," *Macplast, 2020*.

- [29] L. N. Shafigullin, N. V. Romanova, I. F. Gumerov, A. T. Gabrakhmanov, and D. R. Sarimov, "Thermal properties of polypropylene and polyethylene blends (PP/LDPE)," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 412, no. 1, 2018.
- [30] Https://www.hotdiskinstruments.com/products-services/sensors/kapton-sensors/, "Sito internet Hot Disk.".
- [31] D. Kong *et al.*, "Functionalized boron nitride nanosheets/poly(L-lactide) nanocomposites and their crystallization behavior," *Polymers (Basel).*, vol. 11, no. 3, 2019.
- [32] S. Wang, A. Ajji, S. Guo, and C. Xiong, "Preparation of microporous polypropylene/titanium dioxide composite membranes with enhanced electrolyte uptake capability via melt extruding and stretching," *Polymers (Basel)*., vol. 9, no. 3, 2017.
- [33] F. P. La Mantia, R. Arrigo, and M. Morreale, "Effect of the orientation and rheological behaviour of biodegradable polymer nanocomposites," *Eur. Polym. J.*, vol. 54, no. 1, pp. 11–17, 2014.