

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Conducibilità elettrica e termica di compositi ibridi a matrice polimerica



Relatore

Prof. Claudio Francesco Badini

Correlatore

Dott. Andrea Caradonna

Candidato

Antonio Santostefano

Luglio 2018

Indice

1. Introduzione.....	1
2. Stato dell'arte.....	3
2.1 Nanocompositi a matrice polimerica.....	3
2.2 Il carbonio e le sue forme cristalline.....	4
2.3 Grafite: caratteristiche e proprietà.....	7
2.4 Nanotubi di carbonio.....	7
2.4.1 Sintesi dei nanotubi di carbonio.....	9
2.4.2 Proprietà meccaniche.....	11
2.4.3 Proprietà elettriche.....	12
2.4.4 Proprietà termiche.....	13
2.5 Grafene.....	14
2.5.1 Sintesi del grafene.....	14
2.5.2 Proprietà meccaniche.....	16
2.5.3 Proprietà elettriche.....	17
2.5.4 Proprietà termiche.....	18
2.6 Nanocompositi con aggiunta di cariche carboniose.....	19
3. Parte sperimentale.....	25
3.1 Materiali usati.....	25
3.1.1 Polietilene ad alta densità (HDPE).....	25
3.1.2 Nanotubi di carbonio.....	26
3.1.3 Masterbatch Fiat.....	26
3.1.4 Grafite.....	26
3.1.5 Grafene.....	27
3.2 Metodo di sintesi dei nanocompositi a matrice polimerica.....	27
3.2.1 Miscelatore interno Brabender.....	28
3.2.2 Compounding: estrusore bivate e trasformazione in pellet.....	28
3.2.3 Stampaggio a iniezione e formatura dei provini.....	30
3.2.4 Trattamento laser.....	33
3.3 Tecniche di indagine utilizzate per lo studio dei nanocompositi.....	33
3.3.1 Prove meccaniche.....	33
3.3.2 Analisi termogravimetrica.....	34
3.3.3 Calorimetria differenziale a scansione.....	35

3.3.4	Conducibilità termica dei nanocompositi a matrice polimerica: prova hot disk.....	36
3.3.5	Analisi morfologica: microscopia elettronica a scansione.....	36
3.3.6	Test di conducibilità elettrica.....	37
4.	Risultati e commenti.....	39
4.1	Prove meccaniche sui nanocompositi a matrice polimerica.....	39
4.1.1	Prove di trazione.....	39
4.1.2	Prove di flessione a tre punti.....	43
4.2	Analisi termica.....	46
4.2.1	Analisi termogravimetrica.....	46
4.2.2	Calorimetria differenziale a scansione.....	52
4.3	Microscopia elettronica a scansione.....	55
4.4	Conducibilità elettrica.....	63
4.5	Conducibilità termica.....	65
5.	Conclusioni.....	67
	Lista dei simboli.....	69
	Riferimenti bibliografici.....	73
	Ringraziamenti.....	77

1. Introduzione

Oggigiorno si richiede la produzione di sempre più innovative apparecchiature elettriche, meccaniche, ecc. che sono spesso soggette ad agenti fisici e chimici che ne alterano la forma, l'aspetto e la funzionalità. Per questo la ricerca tende a produrre nuovi materiali, sempre più adatti alle notevoli "sollecitazioni" cui vengono sottoposti.

Le classi di materiali maggiormente conosciute sono: i metalli, i polimeri, i ceramici e i compositi "tradizionali", cioè quelli costituiti da due fasi visibili e ben distinguibili. Sebbene questi ultimi abbiano già raggiunto risultati soddisfacenti in molte applicazioni, abbastanza recentemente si è posta l'attenzione sui nanocompositi, ad esempio polietilene con l'aggiunta di nanotubi di carbonio, per le loro eccellenti proprietà elettriche, meccaniche, chimiche, ecc. Sostanzialmente la caratteristica che contraddistingue questa classe di materiali rispetto ai compositi tradizionali consiste nella ridotta dimensione delle fasi disperse (generalmente al di sotto delle centinaia di nanometri).

Le ragioni dell'utilizzo dei materiali polimerici in svariati campi di applicazione sono la loro leggerezza, la facile lavorabilità relativamente ad altre classi di materiali e, per la maggior parte dei casi, la loro economicità. Oltretutto le loro caratteristiche fisiche e chimiche li rendono utili come materiali isolanti termici ed elettrici. Ciò nonostante i compositi a matrice polimerica elettricamente conduttivi hanno assunto negli ultimi decenni notevole interesse grazie ai possibili vantaggi in alcune applicazioni, tra le quali apparecchiature elettroniche, dispositivi di schermatura delle interferenze di natura elettromagnetica, batterie ricaricabili a bassa potenza, LED, sensori di gas, supercondensatori e celle fotovoltaiche.

L'introduzione di particelle metalliche è tradizionalmente uno dei metodi finalizzati al miglioramento della conducibilità elettrica dei materiali polimerici di base, sfruttando le eccellenti proprietà elettriche dei metalli stessi. Tuttavia questa soluzione si è rivelata svantaggiosa a causa dell'elevata densità, dell'incremento dei costi e della scarsa resistenza all'ossidazione e alla corrosione dei metalli [1]. Di conseguenza sono state trovate vie alternative utilizzando riempitivi a base di carbonio, più compatibili (almeno a livello teorico) con la matrice polimerica e caratterizzati da notevole leggerezza, nonché da considerevoli proprietà meccaniche (raggiungendo valori massimi con l'impiego di nanotubi di carbonio e grafite o grafene).

Nel campo dell'industria meccanica la ricerca si è rivolta verso materiali in grado di soddisfare i requisiti di economicità, praticità di produzione e con possibilità di dissipare facilmente le cariche elettrostatiche in previsione di un contatto con sostanze combustibili (ad esempio carburanti). I nanocompositi polimerici con l'aggiunta di nanomateriali carboniosi, rispondendo appieno a tali richieste, sono oggetto di studio; infatti esperimenti condotti precedentemente dal Centro Ricerche Fiat hanno portato allo sviluppo di nanosistemi polietilene ad alta densità (HDPE) con aggiunta di nanotubi di carbonio, col tentativo di sfruttare le proprietà elettriche particolarmente interessanti di questi rinforzanti. La scelta, però, potrebbe risultare non vantaggiosa dal punto di vista dei costi, poiché i nanotubi di carbonio sono difficili da produrre in grandi quantità e con un numero limitato di difetti. Di

conseguenza, si potrebbe giungere a prestazioni confrontabili in termini di conducibilità elettrica, sostituendo almeno parte dei nanotubi con nanomateriali alternativi e, possibilmente, meno costosi. Nel lavoro riportato in questa tesi infatti, si è posta l'attenzione sulla produzione dei seguenti nanocompositi:

- 1) HDPE caricato con nanotubi di carbonio e grafite;
- 2) HDPE caricato con nanotubi di carbonio e grafene

le cui proprietà meccaniche, termiche e, soprattutto, elettriche sono state confrontate con quelle del polimero non caricato e del masterbatch già sviluppato dal Centro Ricerche Fiat.

2. Stato dell'arte

2.1 Nanocompositi a matrice polimerica

I nanocompositi appartengono ad una categoria di materiali di recente sviluppo; basti pensare all'incremento esponenziale (come rappresentato in figura 2.1), nei decenni che vanno dal 1990 in poi, del numero di pubblicazioni riguardanti tale argomento. Essi, come i compositi "tradizionali", sono classificabili innanzitutto in base alla classe di materiali utilizzata per la matrice: pertanto si hanno nanocompositi a matrice polimerica, metallica o ceramica. Quelli a matrice polimerica sono oggetto di studio di questa tesi.

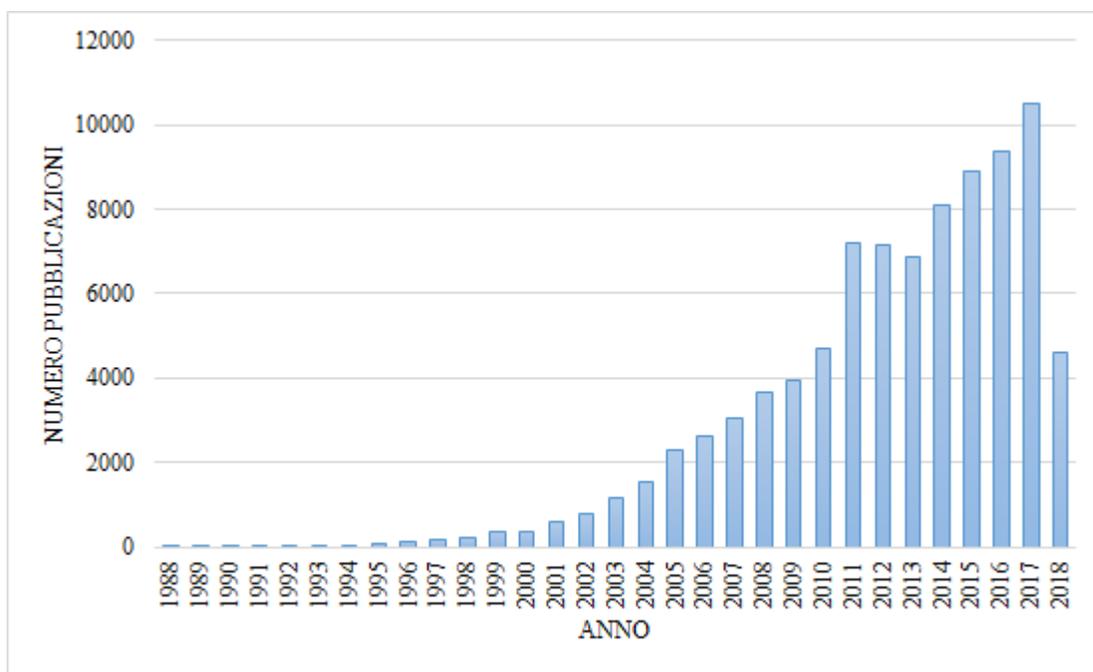


Figura 2.1: Istogramma su cui viene riportato l'andamento annuale (dal 1988 al maggio 2018) del numero delle pubblicazioni riguardanti i nanocompositi (da Scopus, *polymer matrix nanocomposites*).

Si definiscono nanocompositi quei materiali caratterizzati da almeno due fasi: un materiale di base, chiamato *matrice*, all'interno del quale vengono introdotte *cariche* aventi almeno una delle tre dimensioni comprese nella scala nanometrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). A differenza dei compositi tradizionali, che sono stati sviluppati principalmente al fine di soddisfare determinate proprietà meccaniche, le cariche nanometriche non assumono soltanto un ruolo rinforzante, ma altresì possono risultare utili per il raggiungimento di altri tipi di proprietà desiderate (elettriche, termiche, ottiche, ecc.). Tramite queste cariche è possibile, ad esempio, rendere conduttivo elettricamente e termicamente un materiale polimerico altrimenti isolante, oppure rinforzarlo senza compromettere più di tanto il grado di trasparenza originale. Inoltre,

per ottenere questi risultati, non è necessario aggiungere grandi quantità di filler; in alcuni casi qualche percentuale in peso di carica può bastare. Sono due i motivi per cui le nanocariche sono preferite alle loro controparti di maggiori dimensioni: (1) le proprietà meccaniche delle nanofibre o delle nanoparticelle sono migliori rispetto a fibre o particelle microscopiche, (2) il rapporto area superficiale/volume maggiore delle nanocariche comporta una migliore interazione con la matrice [2].

Un altro criterio di classificazione dei materiali nanocompositi riguarda il numero di dimensioni nanometriche delle cariche: se due, una o tre dimensioni appartengono alla scala nanometrica si parla, rispettivamente, di nanocariche monodimensionali, bidimensionali e tridimensionali. Si riporta uno schema riassuntivo in figura 2.2.

Le nanocariche maggiormente utilizzate con matrici polimeriche sono nanoparticelle di argilla (*nanoclays*), nanoparticelle metalliche, di ossidi ceramici, nerofumo (o dall'inglese *carbon black*), nanotubi di carbonio, grafite sotto forma di agglomerati di nanoplacche e grafene. Indirizzando il nostro obiettivo sui nanocompositi a base di polietilene ad alta densità (o *high density polyethylene* o *HDPE*) caricati con carbonio (in particolare nanotubi, grafite o grafene), nel prossimo paragrafo, si analizzeranno le principali proprietà delle varie forme di carbonio di più comune interesse e di quelle utilizzate per il suddetto studio.

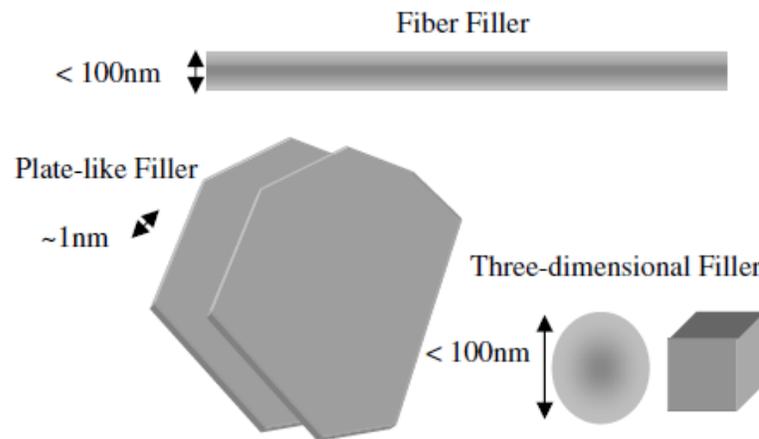


Figura 2.2: Classificazione delle nanocariche in base alla loro dimensione [3].

2.2 Il carbonio e le sue forme cristalline

Si potrebbe dire che il carbonio sia l'elemento chimico dalle caratteristiche più varie data la sua presenza in diversi sistemi, sia viventi che non viventi. Basti pensare che esso costituisce la componente fondamentale degli organismi e di sostanze indispensabili alla vita, ma è possibile trovarlo in natura anche nelle rocce e nei minerali; in particolare in quest'ultimo caso può esistere sia allo stato elementare che in combinazione con altri elementi chimici (sodio, calcio, magnesio, ecc.). Costituisce, insieme all'idrogeno, la quasi totalità dei materiali polimerici e di tutte le frazioni idrocarburiche del petrolio. In combinazione con l'ossigeno si può ottenere, ad esempio, l'anidride carbonica (CO_2), un importante costituente dell'atmosfera. Da ciò si può facilmente dedurre come il carbonio risulti il quindicesimo

elemento più abbondante nella crosta terrestre, il quarto di tutto l'universo finora conosciuto ed il secondo del corpo umano dietro l'ossigeno [4].

Esiste in natura sia allo stato amorfo che allo stato cristallino, presentando diverse forme allotropiche: di queste le più importanti prendono il nome di diamante e grafite. La differenza tra le due consiste nella diversa configurazione elettronica. L'atomo di carbonio contiene sei elettroni: due nell'orbitale 1s più interno (o di *core*), quattro negli orbitali più esterni (o di *valenza*) 2s e i vari 2p, come rappresentato in figura 2.3 nel suo stato fondamentale. Tuttavia molto spesso, durante la formazione dei legami con altri atomi (sia di tipo omopolare che eteropolare), la configurazione elettronica si modifica secondo un processo chiamato "ibridizzazione degli orbitali atomici"; in questo modo orbitali di valenza caratterizzati da livelli energetici poco diversi vengono combinati per ottenere orbitali "ibridi" con livelli energetici identici. Per fare questo c'è bisogno di un trasferimento energetico iniziale agli elettroni che devono essere promossi nei nuovi orbitali, il quale viene compensato dalla formazione di legami covalenti con conseguente riduzione di energia. Nell'atomo di carbonio si presentano tre tipi diversi di ibridazione: sp (con configurazione lineare, figura 2.4-a), sp^2 (con configurazione planare, figura 2.4-b) e sp^3 (con configurazione tetraedrica, figura 2.4-c). Il diamante è costituito da atomi di carbonio ibridizzati sp^3 e questo fatto comporta una localizzazione più marcata degli elettroni di legame; ciò spiega la proprietà di isolante elettrico e il valore massimo di durezza tipico del diamante. Si riporta una rappresentazione schematica della struttura cristallina del diamante in figura 2.5. Il carbonio può presentarsi in natura anche sotto forma di un'altra struttura cristallina, la grafite. Nel prossimo paragrafo saranno descritte le caratteristiche e le principali proprietà di questa forma allotropica del carbonio.

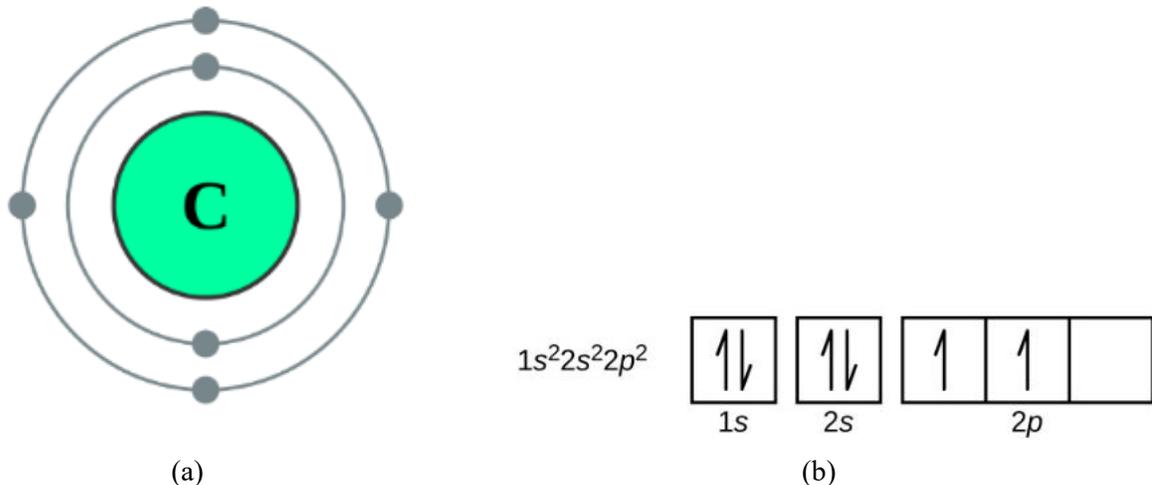
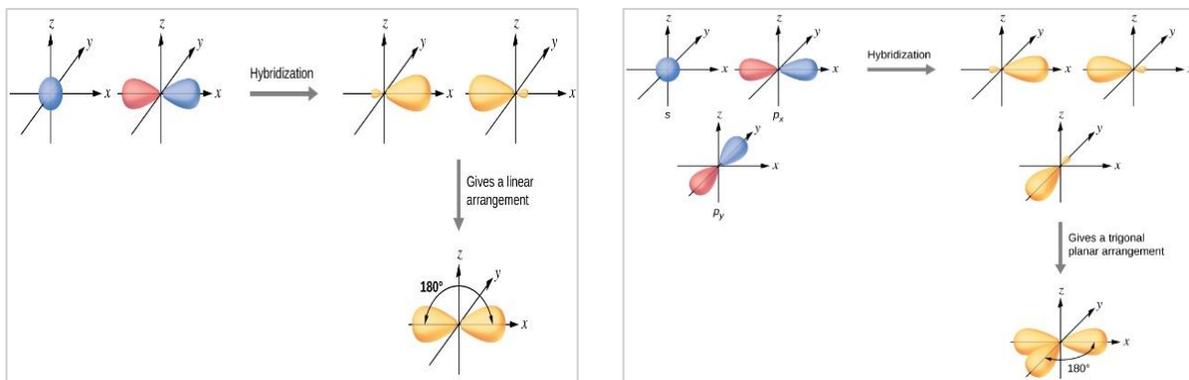
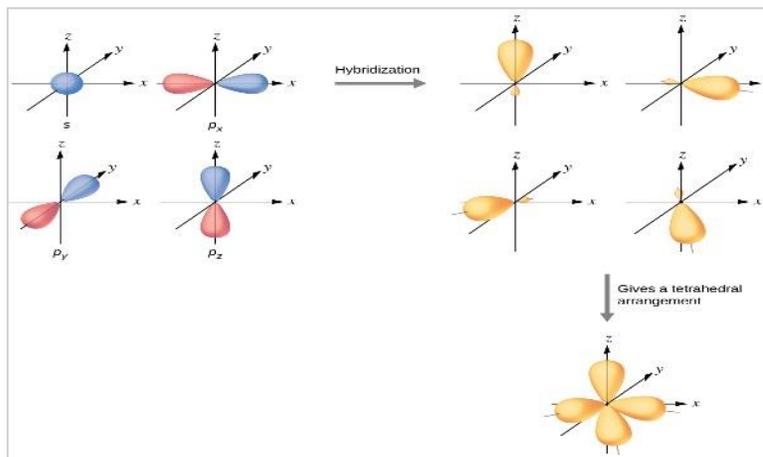


Figura 2.3: (a) Immagine schematizzata dell'atomo di carbonio con i sei elettroni che occupano i diversi gusci (*shell*) indicanti livelli energetici progressivamente crescenti verso l'esterno. (b) Configurazione elettronica nello stato fondamentale dello stesso atomo di carbonio [5].



(a)

(b)



(c)

Figura 2.4: Processo di ottenimento delle tre forme di ibridizzazione degli orbitali atomici del carbonio (a) sp , (b) sp^2 e (c) sp^3 [5].

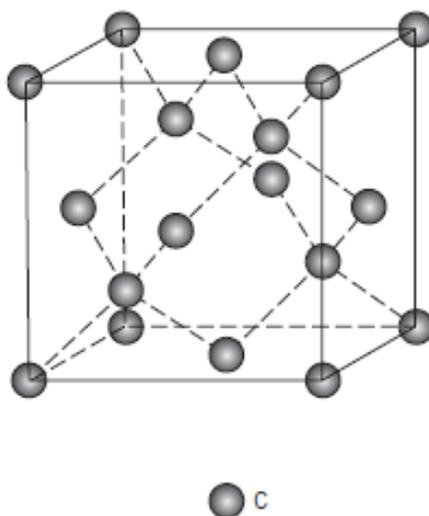


Figura 2.5: Rappresentazione della struttura cristallina del carbonio sotto forma di diamante [6].

2.3 Grafite: caratteristiche e proprietà

La grafite è costituita, dal punto di vista microstrutturale, da piani sovrapposti di atomi di carbonio disposti con legami tra di loro a 120° a formare degli esagoni, che richiamano appunto la forma ibridizzata sp^2 . Ciò significa che per ogni atomo di carbonio vi è un elettrone dell'orbitale molecolare π condiviso con gli altri atomi vicini; questa caratteristica è tipica anche della molecola di benzene, costituita da un anello aromatico in cui il doppio legame contenente anche l'orbitale molecolare π è delocalizzato (fenomeno anche detto di *risonanza*). Dunque, una delocalizzazione di questo tipo estesa lungo i piani di atomi di carbonio, collegati tra di loro a formare una successione di esagoni, conferisce le note proprietà di conducibilità elettrica e termica planari tipiche della grafite.

Il fatto che gli atomi di carbonio appartenenti a uno stesso piano siano legati covalentemente tra loro e piani paralleli siano soggetti solamente a forze di Van der Waals molto più deboli è un'altra caratteristica microstrutturale inerente alla grafite; per questo motivo essa è facilmente sfaldabile. In figura 2.6 si riporta in maniera schematizzata la struttura cristallina della grafite.

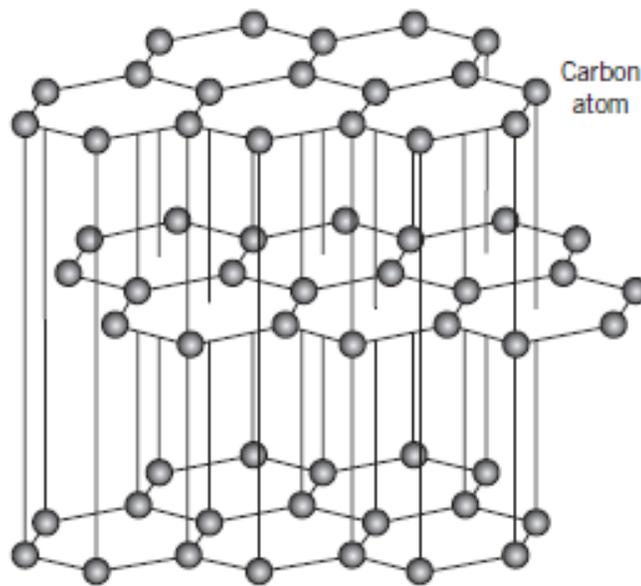


Figura 2.6: Rappresentazione della struttura cristallina del carbonio sotto forma di grafite [6].

2.4 Nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio (in inglese *carbon nanotubes* o *CNTs*) possono idealmente essere considerati come piani di grafite “arrotolati” attorno a un determinato asse senza presentare segni di legatura. Se è servito un solo piano per formare il nanotubo esso viene detto “a parete singola” (o *single-wall carbon nanotube* o *SWCNT*, figura 2.7-a); invece, se un nanotubo di carbonio ha avuto origine da più piani grafiteici inizialmente sovrapposti viene detto “a parete multipla” (o *multi-wall carbon nanotube* o *MWCNT*, figura 2.7-b). In realtà i nanotubi di carbonio, alle due estremità, presentano delle strutture di chiusura a calotta emisferica.

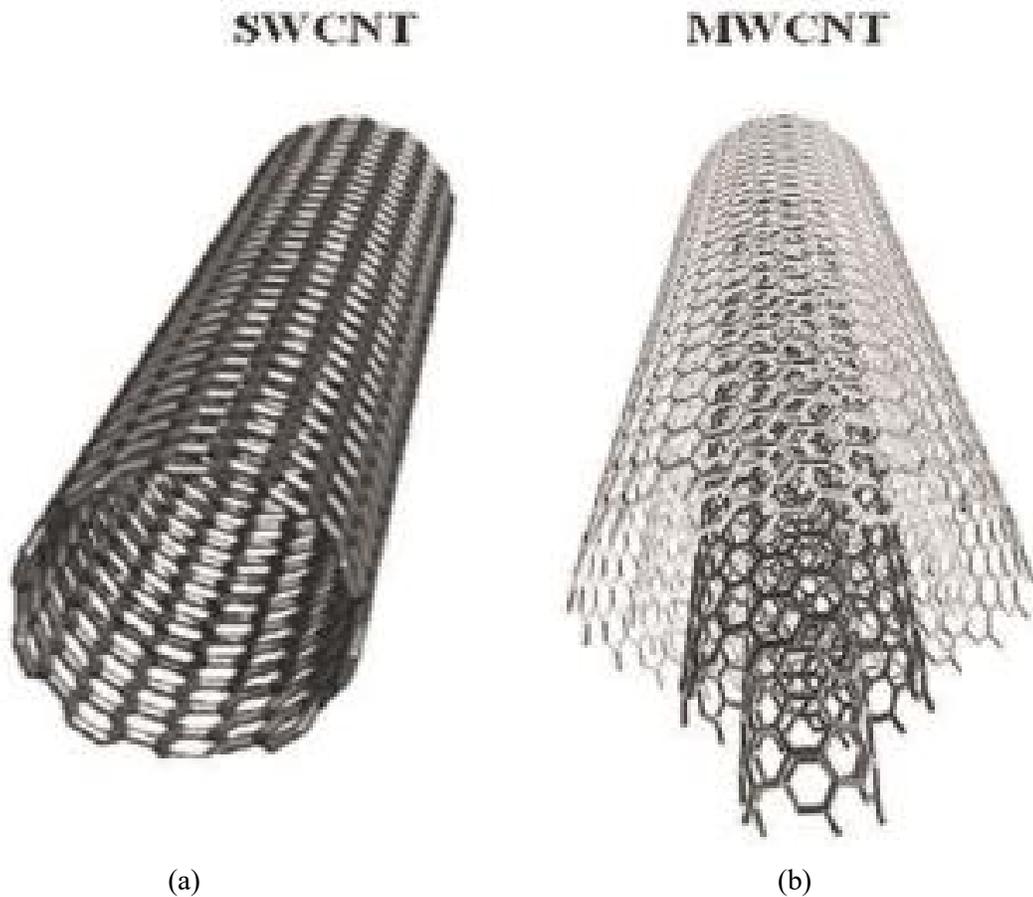


Figura 2.7: Rappresentazione schematica (a) di un nanotubo a parete singola (SWCNT) e (b) a parete multipla (MWCNT). Da notare l'assenza delle strutture di chiusura alle estremità [7].

Dalla descrizione precedente di come si originano idealmente i nanotubi di carbonio si introduce il concetto di *chiralità*; esso fa riferimento alla direzione di avvolgimento dei piani. Ciò comporta l'introduzione, altresì, di altre due definizioni: il *vettore* e l'*angolo chirale* (figura 2.8-a). Il primo è definito nel seguente modo [8]:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

in cui \vec{a}_1 e \vec{a}_2 sono due versori e n e m sono due numeri interi. Invece, l'angolo chirale viene determinato rispetto al versore \vec{a}_1 e corrisponde all'angolo di avvolgimento del piano grafítico. A seconda della chiralità in mostra si distinguono nanotubi *armchair* (figura 2.8-b), a zig-zag (figura 2.8-c) e a elica. Il caso *armchair* si presenta quando n e m sono uguali e l'angolo chirale è pari a 30° , a zig-zag quando n o m sono uguali a 0 e anche l'angolo è pari a 0° , a elica in tutti gli altri casi.

Dalla chiralità scaturiscono le principali proprietà fisiche di ogni singolo nanotubo, in particolar modo quelle di conducibilità elettrica. I nanotubi *armchair* presentano un comportamento di tipo metallico, con la banda di conduzione parzialmente sovrapposta a quella di valenza; è generalmente accettato il requisito $2n + m = 3q$ (con q intero) per

riconoscere un nanotubo dalle caratteristiche “metalliche”. Si possono raggiungere, almeno in via teorica, valori di conducibilità elettrica con tre ordini di grandezza superiori a quelli di metalli come rame o argento. Al contrario, nanotubi a zig-zag presentano, tipicamente, un comportamento da semiconduttore. Dunque, in tal caso, è richiesto un dispendio energetico per permettere agli elettroni di passare dalla banda di valenza a quella di conduzione [8].

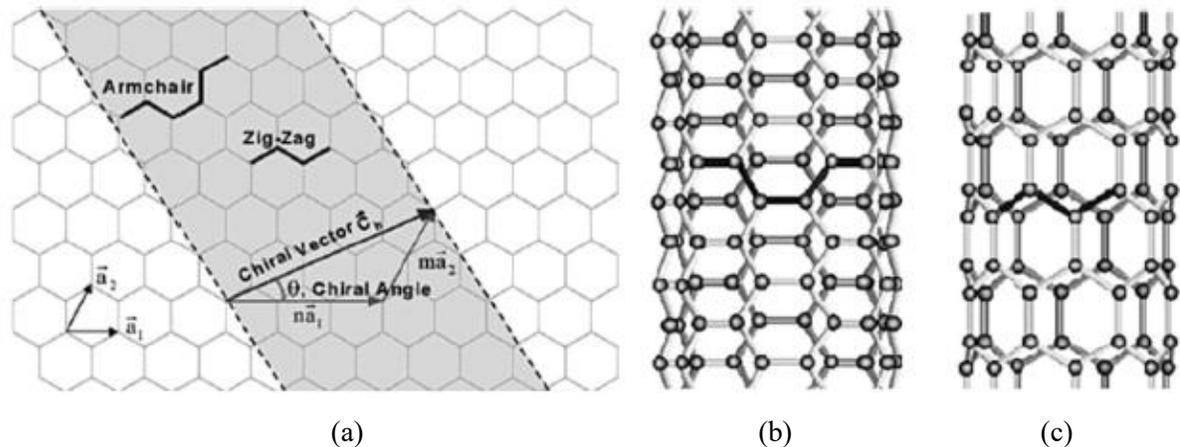


Figura 2.8: Rappresentazione schematica delle diverse modalità di arrotolamento di uno strato grafite per l’ottenimento di nanotubi differenti: (a) definizione dei vettori e dell’angolo chirali e profilo, visto in piano, delle chiralità armchair e a zig-zag, (b) un nanotubo armchair e (c) un nanotubo a zig-zag [9].

2.4.1 Sintesi dei nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio vengono principalmente prodotti con tre diversi metodi: tramite arco elettrico, asportazione laser e deposizione chimica da fase vapore (*CVD* o *Chemical Vapour Deposition*).

La procedura per arco elettrico, tramite la quale Iijima aveva scoperto per primo, nel 1991, i nanotubi a parete multipla e, qualche anno più tardi, quelli a parete singola [10], prevede la presenza di due elettrodi di grafite, uno fisso e l’altro mobile, posizionati all’interno di una camera contenente elio o argon a una pressione di 500 torr. Applicando una differenza di potenziale di circa 20 V si ottiene una corrente elettrica che, a seconda della dimensione degli elettrodi, varia nell’intervallo 50-120 A. Ciò comporta una temperatura intorno all’anodo, cioè l’elettrodo che perde materiale, superiore a 3500 °C (temperatura di sublimazione della grafite). In tali condizioni di pressione, temperatura e corrente elettrica si crea un plasma tra i due elettrodi. L’utilizzo di un elettrodo mobile deriva dal fatto che nanotubi di carbonio di qualità migliore sono prodotti mantenendo costanti le condizioni operative, dunque anche la corrente elettrica deve necessariamente rimanere pressochè della stessa entità. Si riporta in figura 2.9 uno schema dell’apparecchiatura usata per la tecnica ad arco elettrico. Per ottenere quantità ridotte di prodotti secondari (lamelle di grafite, carbonio amorfo, fullereni in generale) depositate sugli elettrodi, al loro interno (tramite foratura) si introducono particelle di metallo con funzione catalizzatrice (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, con diversa efficacia a seconda del gas presente nella camera) [11].

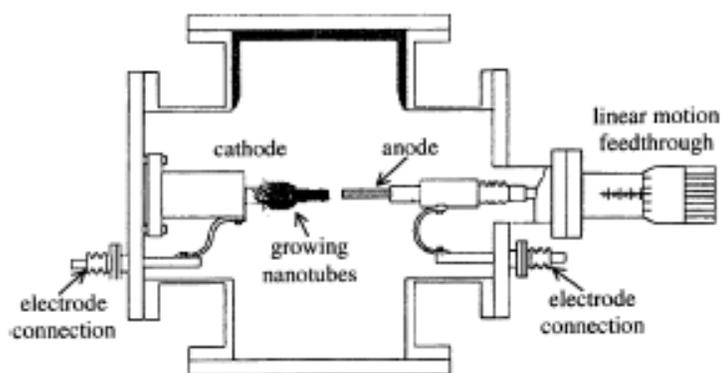


Figura 2.9: Rappresentazione schematica della tecnica che prevede l'utilizzo dell'arco elettrico [10].

Nella tecnica dell'asportazione laser (schematizzata in figura 2.10), invece, la sorgente di sublimazione del bersaglio di grafite è di natura ottica. Essa prevede l'utilizzo di un laser pulsante (con una potenza specifica dell'ordine di 100 kW/cm^2) focalizzato su un campione di grafite mantenuto, anche in questo caso, in un ambiente di elio o argon a una pressione di 500 torr e una temperatura di circa $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. I nanotubi di carbonio si raccolgono sulle superfici più fredde del reattore. Sia con questa tecnica che con l'arco elettrico si producono nanotubi di carbonio con bassa densità di difetti.

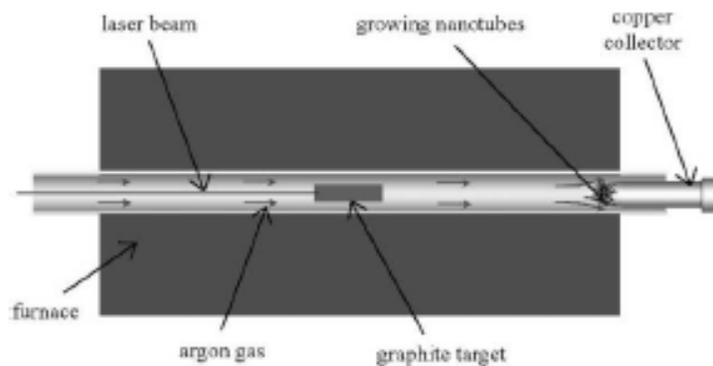


Figura 2.10: Rappresentazione schematica della procedura per asportazione laser [10].

Con la deposizione chimica da vapore, infine, si producono i nanotubi a partire da un precursore allo stato aeriforme contenente carbonio (metano, etanolo, etilene, acetilene, ecc.). In questa tecnica le nanoparticelle di metallo giocano un ruolo catalitico importante nella rottura dei legami del precursore. Il meccanismo viene spiegato tramite la formazione, sui siti attivi, delle estremità del nanotubo, il quale si accresce con la progressiva produzione di altre particelle di carbonio che, migrando sulla superficie delle particelle di catalizzatore, raggiungono gli atomi di carbonio non legati del nanotubo. Spesso, le nanoparticelle di catalizzatore sono depositate su supporti mesoporosi al fine di aumentare il numero di siti attivi e, in questo modo, aumentare la velocità di produzione dei nanotubi. Tuttavia è

necessario considerare anche una strategia per la rimozione delle particelle di supporto, effettuata, generalmente, tramite attacco acido che potrebbe, in alcuni casi, portare anche a ripercussioni negative sui nanotubi. Attraverso una variante in cui è previsto l'utilizzo di un campo elettrico a elevata intensità (e la conseguente formazione di un plasma) si possono produrre nanotubi di carbonio orientati lungo la direzione del campo stesso, con il conseguimento di miglioramenti rilevanti di proprietà meccaniche, termiche ed elettriche in seguito alla loro introduzione in nanocompositi a matrice polimerica [12]. Tra le tecniche CVD utili per la produzione di nanotubi di carbonio si annovera il metodo HiPco (*High Pressure CO conversion*), scoperto da *Nikolaev* e i suoi colleghi del gruppo di ricerca della Rice University [13]. Il procedimento da loro adottato consiste in un flusso continuo di CO, come precursore del carbonio, e di pentacarbonile di ferro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), dalla cui decomposizione si ricava il catalizzatore; in questo modo il gruppo di ricerca è riuscito a produrre grandi quantità di nanotubi di buona qualità. Peraltro, si è rilevato che il massimo rendimento si ottiene con determinati parametri di processo: 1200 °C e 10 atm, i massimi livelli di temperatura e pressione raggiungibili con l'apparato sperimentale utilizzato.

I vantaggi della tecnica CVD consistono nella sua economicità, data la più elevata percentuale di nanotubi ottenuti rispetto ad altri prodotti secondari a base di carbonio, inoltre c'è la possibilità di poter lavorare a pressione ambiente ed è più facile controllare le loro dimensioni. D'altro canto, la difettosità risulta più elevata rispetto ad altri metodi ed è necessario, oltretutto, rimuovere le nanoparticelle metalliche catalitiche [12].

2.4.2 Proprietà meccaniche

Come tutti gli altri nanomateriali che sono caratterizzati da almeno una dimensione fino al centinaio di nanometri, anche i nanotubi di carbonio presentano difficoltà riguardanti la valutazione delle proprietà meccaniche. In particolare i nanotubi presentano principalmente due problemi di diverso tipo: 1) per la determinazione delle proprietà meccaniche (modulo di Young, punto di snervamento, sforzo massimo a rottura, ecc.) è necessario far uso di metodologie completamente differenti da quelle utilizzate per i materiali tradizionali, 2) come risultato delle misurazioni si riporta un intervallo di valori la cui ampiezza dipende fortemente dalla natura dei nanotubi (a parete singola o a parete multipla, chiralità, ecc.) e dalla presenza di difetti.

Ad ogni modo si può dire che i nanotubi di carbonio risultano il materiale con il più elevato modulo elastico rilevabile; infatti è uno dei motivi principali per cui vengono in molti casi introdotti in matrici polimeriche o metalliche. Risultati sperimentali sono stati ottenuti utilizzando o il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) o il microscopio a forza atomica (AFM). Nel primo caso si può, ad esempio, ricavare il modulo elastico osservando l'ampiezza delle oscillazioni vibrazionali di un nanotubo riscaldato e ancorato ad un'estremità. Nel secondo caso, invece, il nanotubo ancorato ad entrambe le estremità viene premuto con la punta del microscopio a forza atomica oppure ancorato alla punta da una estremità, ad una superficie dall'altro, e successivamente stirato. Il modulo elastico varia da 0,27 a 1,8 TPa, nel caso di nanotubi prodotti con l'arco elettrico o l'asportazione laser, e intorno a 0,35 TPa nel caso di quelli prodotti con la tecnica CVD, sebbene calcoli teorici prevedono valori fino a un massimo di 5 TPa. I nanotubi di carbonio a parete singola presentano, solitamente, un modulo vicino a quello teorico del grafene (1,02 TPa). In quelli a

parete multipla, invece, la rigidità aumenta con il diametro (il quale influisce sul numero degli strati concentrici) e dipende altresì dalla chiralità (quelli armchair sono meno rigidi di quelli a zig-zag a causa della maggior curvatura del legame C=C).

Dal punto di vista della resistenza a trazione Ruoff ed altri [14] hanno ottenuto valori da 11 a 63 GPa; per quanto riguarda la deformazione massima, invece, hanno riportato l'intervallo 3-12%. Il metodo da loro utilizzato per la misurazione delle proprietà meccaniche a trazione è riportato in figura 2.11-a. Il meccanismo di deformazione osservato è quello somigliante a una spada appena sguainata (come in figura 2.11-b), cioè, serrando un'estremità del nanotubo alla superficie di un materiale di supporto carbonioso lo strato esterno viene tirato in fuori. L'ampio intervallo di valori è determinato dal numero di difetti presenti.

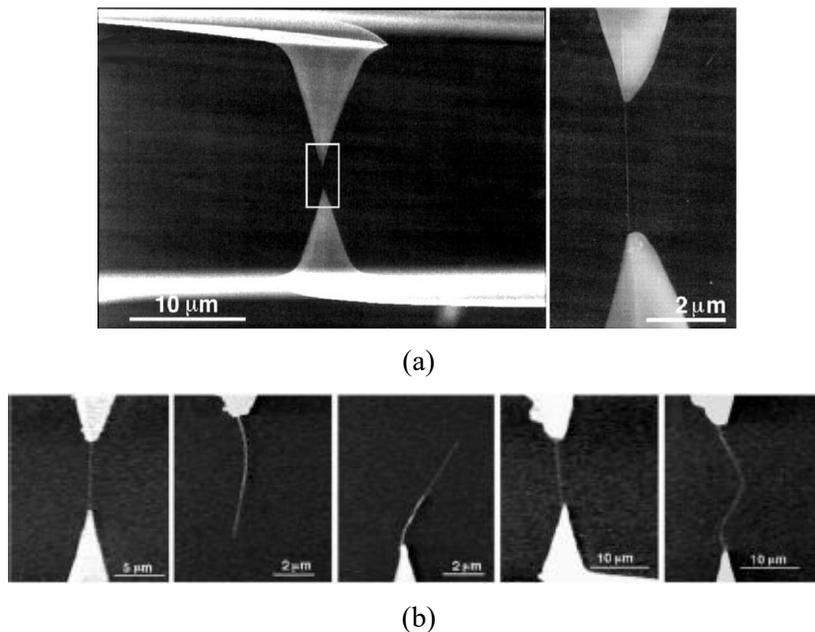


Figura 2.11: Micrografie al SEM che riproducono (a) la tecnica adottata per caricare a trazione un nanotubo di carbonio a parete multipla ancorato tra due punte di un microscopio a forza atomica e (b) il suo meccanismo di rottura “a spada sguainata” [14].

Un comportamento altrettanto interessante è la loro facilità di incurvarsi senza esibire deformazione residua. Tuttavia, questa capacità non è dovuta alla duttilità del materiale, ma alla possibilità di sopportare sforzi di trazione più elevati in campo elastico [12].

2.4.3 Proprietà elettriche

I nanotubi di carbonio, poiché sono contraddistinti dalla stessa forma di ibridizzazione della grafite e, dal punto di vista microstrutturale, possono essere assimilati a dei piani grafiteici arrotolati intorno a un determinato asse, presentano conduzione elettrica lungo la direzione delle pareti e non in direzione trasversale. Considerando un solo strato, secondo calcoli teorici che sfruttano l'analogia con il grafene, si ottengono valori di conducibilità maggiori rispetto

all'argento, in netto contrasto con calcoli che, invece, prendendo come riferimento la grafite, dimostrano conducibilità 30 volte inferiori a quelli dell'argento. Dunque, nanotubi a parete singola e a parete multipla dovrebbero avere comportamenti elettrici notevolmente differenti. Le proprietà elettriche peculiari dei nanotubi derivano dal fatto che gli elettroni sono confinati all'interno di tali strutture e quindi, costretti a muoversi prevalentemente in direzione assiale; i nanotubi esibiscono, di conseguenza, un comportamento anisotropo. Anche la chiralità assume un effetto rilevante, per cui i nanotubi armchair che seguono la relazione $n - m = 3q$ hanno un comportamento "metallico", ovvero la conduzione elettrica si verifica senza il superamento di un valore soglia di tensione e l'intensità di corrente aumenta linearmente con la tensione. Invece circa 1/3 dei nanotubi con differente chiralità possono essere metallici, i restanti 2/3 presentano comportamento semiconduttore, cioè gli elettroni di valenza hanno bisogno di una tensione o un'energia soglia per incrementare la loro mobilità. Superato tale valore di soglia, la corrente aumenta linearmente con la tensione, allo stesso modo di come avviene nei nanotubi metallici.

Una caratteristica particolare del fenomeno di conduzione elettrica nei nanotubi di carbonio è che essa avviene senza rilascio di energia termica durante il passaggio di corrente e la resistenza elettrica non varia con la lunghezza del nanotubo. Questa proprietà viene utilizzata appunto nella produzione di apparecchiature elettriche che non devono surriscaldarsi.

Anche la densità di difetti determina valori diversi di conducibilità elettrica nei nanotubi di carbonio; da misurazioni effettuate su quelli a parete singola si ottengono valori prossimi a 5×10^7 S/m. Invece, i nanotubi a parete multipla possono avere carattere metallico o da semiconduttore a seconda del numero di difetti presenti abbinato alla differente chiralità di ogni strato e ciò si riflette su un più ampio intervallo di valori di conducibilità elettrica, da 8×10^5 a 2×10^7 S/m. Tuttavia è possibile diminuire la resistenza elettrica dei nanotubi tramite la tecnica del drogaggio, ad esempio con acido nitrico [12].

2.4.4 Proprietà termiche

Come in altri materiali di natura non metallica, il fenomeno della conduzione termica non deriva solamente dalla mobilità degli elettroni liberi, bensì è causato anche, nei casi più frequenti, dalla propagazione dei fononi. Questi ultimi sono definiti come quanti di energia meccanica dovuti a movimenti oscillatori all'interno dei reticoli cristallini solidi. Nei nanotubi di carbonio l'entità della propagazione fononica dipende dal numero di modi di oscillazione attivi, dal libero cammino medio e dai processi di "scattering", in superficie oppure no, dovuti alle interazioni fonone-fonone o fonone-elettrone. Di conseguenza, la conducibilità termica è influenzata dal diametro, dalla lunghezza dei nanotubi, dalla presenza di impurità, ecc.

Così come per le proprietà meccaniche ed elettriche, nella valutazione delle proprietà termiche bisogna considerare la difficoltà di isolare singoli nanotubi di carbonio ed effettuare esperimenti a livello nanometrico. Per questo motivo molti risultati di conducibilità termica derivano da considerazioni teoriche o analisi computazionali. Nonostante ciò sono normalmente accettati valori di circa 3000 W/(m K) per i nanotubi a parete multipla e sopra i 2000 W/(m K) per quelli a parete singola.

Considerando un agglomerato di nanotubi, studi sperimentali [15] hanno rivelato una diminuzione di ben due ordini di grandezza della conducibilità termica. Ciò si spiega tramite la resistenza di contatto tra un nanotubo e quello adiacente.

Per quel che riguarda la geometria dei nanotubi, analizzando cioè l'effetto del diametro e della loro lunghezza, la conducibilità termica aumenta in maniera inversamente proporzionale rispetto al diametro (o analogamente, nel caso specifico dei nanotubi a parete multipla, rispetto al numero di strati concentrici) e direttamente proporzionale rispetto alla lunghezza. Quest'ultimo caso è facilmente intuibile considerando che la lunghezza del libero cammino medio dei fononi è pari a circa 500 nm per i nanotubi di carbonio a parete multipla e sarebbe addirittura maggiore in quelli a parete singola. Tuttavia, per nanotubi molto più lunghi del libero cammino medio, non si verifica un incremento significativo con l'aumento della lunghezza.

I difetti, come ad esempio le vacanze, la presenza di coppie di pentagoni ed ettagoni a causa della rotazione a 90° di un legame carbonio-carbonio dell'esagono di partenza, ramificazioni dei nanotubi, assumono un ruolo importante nella trasmissione di calore, a causa del fenomeno di scattering dei fononi. Per questo motivo, prima di incorporare i nanotubi in una matrice polimerica, sono necessari trattamenti preliminari di purificazione da particelle metalliche o da altre nanostrutture carboniose, di grafitizzazione (al fine di ottenere una struttura che si avvicina il più possibile a una struttura perfettamente grafitica) e, successivamente, di funzionalizzazione, per migliorare l'interazione nanotubo-matrice, consentire una buona trasmissione fononica e diminuire la resistenza termica interfacciale [9].

2.5 Grafene

Il grafene è costituito da uno strato monoatomico di atomi di carbonio che si dispongono a formare esagoni con angoli di 120° tra i legami C-C. Se si dispongono a formare pentagoni o ettagoni la struttura si deforma e si provocano increspature della superficie. In presenza di una cella pentagonale isolata lo strato planare di grafene si deforma fino al limite della forma sferica nel caso in cui si ha la presenza di 12 celle pentagonali. La presenza di una cella isolata ettagonale deforma la struttura planare in una sella. Da ciò deriva che, inserendo alternativamente e opportunamente celle pentagonali e ettagonali, si formano strutture più complesse.

Tuttavia, se la IUPAC considera grafene solamente un singolo strato di grafite isolato, nella letteratura scientifica si possono trovare frequentemente anche espressioni inglesi come *few-layer graphene* e *multilayer graphene*, che indicano sovrapposizioni fino a 5 e 10 strati, rispettivamente [16].

2.5.1 Sintesi del grafene

Il grafene si può produrre per esfoliazione meccanica con il metodo *scotch-tape*, che consiste nel distacco di uno strato di grafite mediante nastro adesivo poggiato su di un cristallo. Mediante successivi strappi sovrapposti, il primo strappo ottenuto diventa sempre più sottile e può essere adeso ad un substrato isolante. In questo modo i ricercatori Geim e Novoselov dell'Università di Manchester sono riusciti ad isolare per la prima volta, nel 2004, il grafene,

vincendo di conseguenza nel 2010 il premio Nobel per la chimica [17]. Questo metodo, seppur semplicemente applicabile, non viene impiegato a livello industriale.



Figura 2.12: Sintesi del grafene a partire da un blocchetto di grafite mediante metodo scotch tape [17].

Nell'esfoliazione in fase liquida la grafite in polvere è mescolata ad un solvente o in una miscela di acqua e tensioattivi. Tale sospensione viene sottoposta ad onde ultrasoniche, miscelazione ad alta forza di taglio, mulino a biglie, ecc. Questi processi rompono i cristalli di grafite in fogli sempre più sottili o in piccoli fiocchi che verranno sottoposti a ultracentrifugazione per essere separati dal liquido di sospensione.

Partendo dai cristalli di grafite si può ottenere in laboratorio l'ossido di grafene, trattandoli con una soluzione fortemente acida (acido solforico e nitrico), per ossidarli a ossido di grafite e successivamente esfoliarli per via chimica o meccanica. L'ossido di grafite ha la caratteristica chimica di avere legami con ossigeno sotto forma di ossidrili (-OH), di carbonili (C=O) o di carbossili (-COOH). Tali legami devono essere scissi ed il carbonio ridotto per avere le stesse proprietà del grafene, perciò si utilizzano metodi di riduzione di tipo chimico o termici o con ultravioletti [18]. La figura 2.13 mette in evidenza i passaggi chiave per la sintesi del grafene dall'ossido di grafite per riduzione chimica. Le placchette di grafite vengono ossidate per ottenere l'ossido di grafite, che contiene sulla superficie gruppi ossidrilici, carbossilici ed epossidici (figura 2.13-a); successivamente tale ossido è trattato con una soluzione acquosa di KOH (una base forte), che introduce delle cariche negative sui gruppi funzionali facilitando l'esfoliazione e generando una sospensione di placchette di ossido di grafene (KMG, *KOH modified oxidized graphene*, figura 2.13-b). Alla fine si riduce

l'ossido di grafene tramite modificazione chimica con idrazina (hKMG, *hydrazine reduced KOH modified graphene*, figura 2.13-c).

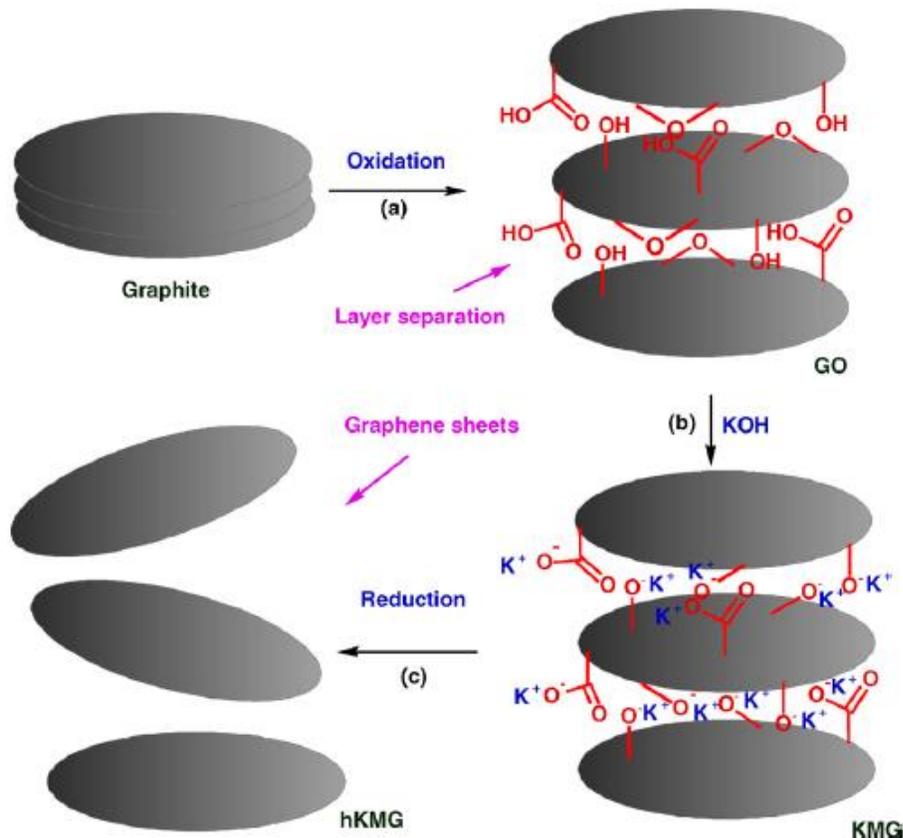


Figura 2.13: Passaggi chiave per la sintesi del grafene dall'ossido di grafite tramite processo di riduzione chimica [19].

2.5.2 Proprietà meccaniche

Il grafene è un materiale molto resistente e flessibile. Tali proprietà meccaniche sono state oggetto di studi negli ultimi anni, ma per misurarle è stato necessario ricorrere alla tecnica dell'AFM (*Microscopio a Forza Atomica*). È stato misurato che, per uno strato di grafene, si raggiunge un modulo elastico di circa 1 TPa e una resistenza massima a rottura di circa 130 GPa. Secondo gli studi di *Ramanathan e colleghi* [20] basta una percentuale in peso di grafene pari all'1% aggiunta al PMMA per incrementare dell'80% il modulo elastico e del 20% la resistenza (figura 2.14). Si ottiene una maggiore adesione con la matrice e un più efficiente trasferimento degli sforzi, essendo il grafene una superficie planare con una rugosità rilevata solamente nell'ordine dei nanometri [20]. Il grafene può essere utilizzato contemporaneamente con altri rinforzanti (es. nanotubi di carbonio) ed avere un effetto sinergico riducendo le quantità di entrambi. Come ogni nanocarica aggiunta, il grafene ha la capacità di aumentare la frazione cristallina nei polimeri per nucleazione eterogenea.

Tuttavia, per non compromettere molto la trasparenza iniziale del polimero, bisogna prestare attenzione alla giusta quantità di rinforzante [21].

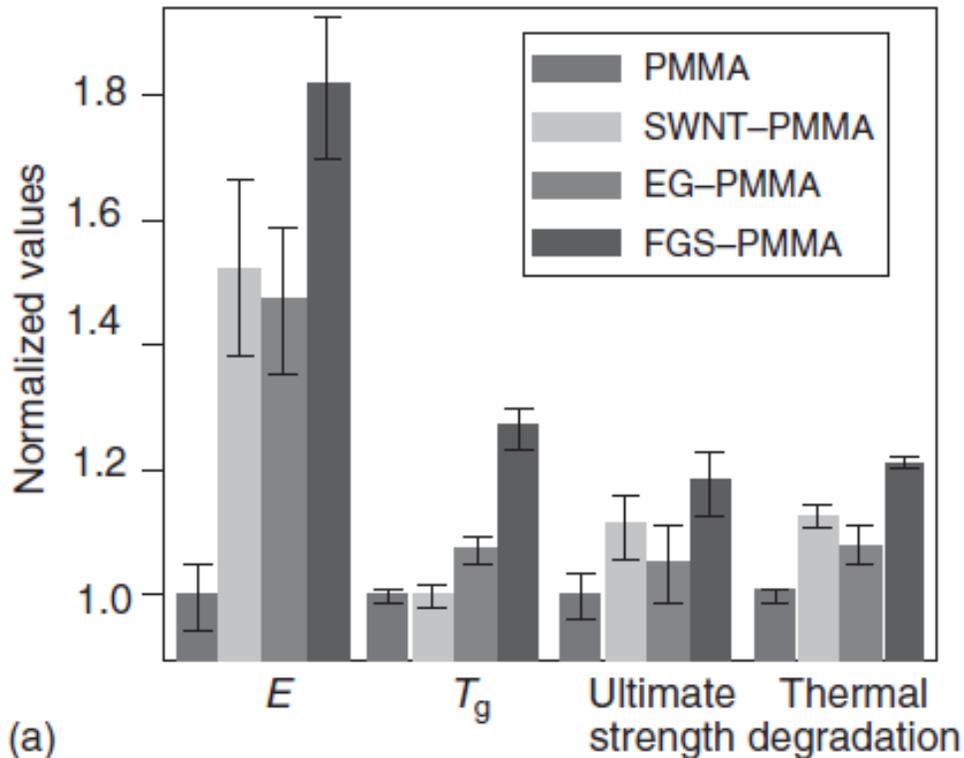


Figura 2.14: Valori di modulo di Young, temperatura di transizione vetrosa, resistenza a trazione e a degradazione termica del PMMA contenente l'1% in peso di grafene funzionalizzato monostrato (FGS) e di altri campioni di PMMA contenenti la stessa percentuale in peso di altre cariche. Gli stessi valori sono riferiti al PMMA puro. SWNT = nanotubi di carbonio a parete singola; EG = grafite espansa [20].

2.5.3 Proprietà elettriche

Il grafene monostrato può essere considerato o un semimetallo o un semiconduttore con una banda proibita pari a 0. Se, però, si considerano più strati sovrapposti, il grafene diventa semiconduttore con una banda proibita non nulla.

Nell'intervallo tra 100 e 300 K la resistività rimane quasi invariata, ma la conduttività tra 35 e 85 K mostra un aumento considerevole. Nel primo caso, la resistenza elettrica diminuisce di poco, ma aumenta la conducibilità elettrica se viene riscaldato. La resistenza aumenta col numero di strati. La mobilità degli elettroni nel grafene monostrato può raggiungere circa $15000 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$ a temperatura ambiente; con l'aggiunta di anche solo 2 o 3 strati essa viene ridotta a circa $10000 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$.

Se preso uno strato di grafene isolato di grande area, esso presenta una *band gap* (energia proibita) pari a 0 e quindi sembrerebbe non avere applicazioni come interruttore "logico". Han e colleghi [20] sono riusciti però ad ottenere valori di band gap diversi da zero riducendo

una dimensione del grafene fino ad ottenere strisce sottilissime (*nanoribbon*). In questo modo la carica viene confinata ai bordi del nanoribbon. Questa possibilità è stata utilizzata nella miniaturizzazione dei circuiti elettronici.

Grafene prodotto mediante metodo chimico di ossidoriduzione è stato applicato industrialmente nella produzione di rivestimenti conduttori e trasparenti, poiché il grafene può essere applicato su superfici flessibili ed elastiche mantenendo la sua conduttività anche in condizioni di superficie deformata.

In considerazione delle proprietà elettriche precedentemente discusse, in combinazione con la capacità del grafene monostrato di assorbire il 2,3% della radiazione uniformemente su quasi tutto lo spettro ottico (contro il 0,03% ottenuto dal silicio con lo stesso spessore), esso può essere impiegato, ad esempio, nella produzione di apparecchi fotovoltaici [20].

2.5.4 Proprietà termiche

La conducibilità termica è stata studiata mediante tecnica spettroscopica Raman [22]. Da questi studi si evince che anche il grafene, come i nanotubi di carbonio, ha una conducibilità termica che varia da circa 5500 a 2000 W/(m K) a temperatura ambiente. Se si considera che quella dell'argento è di 430 W/(m K), si può affermare che il grafene è un ottimo conduttore termico. Questo comportamento si spiega con il fatto che nei metalli il trasporto di calore è maggiormente riferibile al movimento di elettroni, mentre nel grafene è maggiormente attribuibile all'attività dei fononi, così come avviene nei nanotubi di carbonio.

Eventuali difetti (impurità, vacanze, coppie pentagoni-ettagoni), diminuiscono la conducibilità termica più del 50-80%, quindi più è puro il materiale, maggiore è la conducibilità.

Anche il numero di strati influisce sui valori di conducibilità termica; essa diminuisce con l'aumento del numero di strati, come si può osservare dalla figura 2.15 [23].

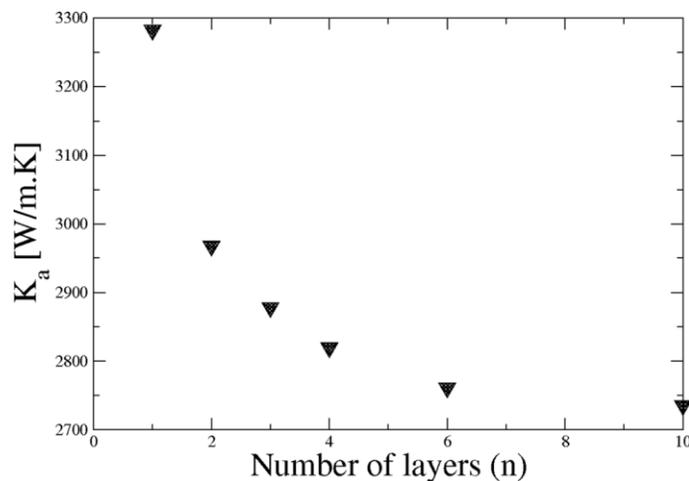


Figura 2.15: Andamento della conducibilità termica in direzione planare del grafene (a uno o più strati) in funzione del numero di strati fino al limite massimo di $n = 10$, per il quale si prendono in considerazione i valori relativi alla grafite [23].

2.6 Nanocompositi con aggiunta di cariche carboniose

I nanomateriali a base di carbonio, presi singolarmente, non assumono importanza rilevante per il loro utilizzo; però, se introdotti in una matrice polimerica, tutte le loro proprietà possono essere valorizzate. Oltretutto, essendo sia la matrice che i rinforzanti costituiti prevalentemente da carbonio, entrambe le fasi presentano una elevata compatibilità.

I nanocompositi a matrice polimerica con nanotubi di carbonio vengono prodotti principalmente con tre diverse metodologie [24]:

- miscelazione in soluzione: nanotubi e polimero sono miscelati in un solvente che evapora in condizioni controllate. In questo metodo il problema di maggior criticità risulta essere una dispersione efficiente dei nanotubi nella matrice, che viene ottenuta normalmente o per trattamento con ultrasuoni o per funzionalizzazione dei nanotubi;
- lavorazione allo stato fuso (*melt processing*): poiché non sempre è facile trovare un solvente adatto per il polimero, si utilizza questa tecnica, portando a fusione il polimero per ottenere un liquido viscoso in cui vengono miscelati i nanotubi. La dispersione può migliorare con elevati sforzi di taglio che, però, hanno l'inconveniente di ridurre le dimensioni dei nanotubi. Questa tecnica ha lo svantaggio di non essere adatta per polimeri ad elevata viscosità;
- polimerizzazione in situ: i nanotubi sono dispersi nella matrice ancora allo stato monomero, in presenza o no di solvente; dopo di che la matrice polimerizza. Il vantaggio di questa tecnica è la possibilità di “grafting” del polimero con i nanotubi, migliorando la dispersione.

Ad ogni modo, qualunque siano le tecniche utilizzate, la dispersione dei nanotubi all'interno della matrice polimerica resta una delle problematiche da risolvere; infatti le zone a minore densità dei nanotubi sono più critiche e peggiorano le proprietà dei materiali stessi.

Allo stesso modo dei materiali precedentemente descritti, i nanocompositi presentano determinate proprietà elettriche, termiche e meccaniche.

Una peculiarità che viene ricercata nello sviluppo dei nanocompositi è quella di conferire ai materiali polimerici (di natura isolante) la capacità di acquisire caratteristiche da conduttore elettrico. Per arrivare a questo risultato, nei materiali nanocompositi a matrice polimerica caricati con particelle conduttive a base di carbonio (nanotubi di carbonio, grafite, grafene, ecc.), una volta raggiunto un valore critico di concentrazione (detto “soglia di percolazione” o *percolation threshold* in inglese), si instaurano dei percorsi continui di conduzione elettrica tramite contatto delle nanocariche. Kim e colleghi [25] hanno verificato che l'introduzione dell'1 % di nanotubi di carbonio nelle resine epossidiche aumenta la conducibilità elettrica di almeno 9 ordini di grandezza, da $5,6 \times 10^{-13}$ a $8,3 \times 10^{-4}$ S/cm, con una soglia di percolazione di circa 0,3 %. Lo stesso materiale, invece, caricato con particelle di nerofumo di forma sferoidale e diametro nell'intervallo 20–60 nm, nello stesso range di concentrazione analizzato per i nanotubi di carbonio, ha incrementato la sua conducibilità elettrica di solamente 6 ordini di grandezza (fino a $8,3 \times 10^{-7}$ S/cm) e presenta una soglia di percolazione di 0,6% (figura 2.16). Essi hanno studiato anche l'influenza di nanocompositi “ibridi” sulla conducibilità elettrica. I nanocompositi ibridi sono caratterizzati dalla presenza di due o più rinforzanti di natura diversa (es. nanotubi + metalli, nanotubi + grafene), usati per ottenere un effetto sinergico. La sinergia potrebbe essere definita come l'interazione di costituenti, il cui

effetto totale supera quello dei singoli componenti. Per quel che riguarda le proprietà meccaniche, applicando a questi nanocompositi ibridi la regola delle miscele, la cui forma più semplice è [21]:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\sum_{i=0}^n V_i} \cdot \sum_{i=0}^n (\rho_i \cdot V_i) \quad (2.2)$$

in cui $\bar{\rho}$ è una proprietà del nanocomposito e V_i è il volume del componente avente una proprietà ρ_i , si osserva che essa non viene pienamente rispettata, perché non considera l'adesione interfacciale tra rinforzante e matrice. Perciò alcuni autori [21] ritengono valida l'affermazione che il grado di sinergia può essere definito come l'entità di discostamento dell'andamento di una proprietà meccanica misurata sperimentalmente da quello previsto dalla regola delle miscele. L'aggiunta di più rinforzanti non sempre può dare l'effetto previsto; se non vengono ben dosate le quantità, si potrebbe ottenere un miglioramento della conduzione elettrica a scapito della resistenza meccanica (dovuta alla porosità) del materiale ottenuto. Una delle ragioni per l'utilizzo di combinazioni di nanotubi e grafene risiede nella tendenza di entrambi ad agglomerarsi, ma bisognerebbe controllare che si creino più contatti nanotubo-grafene, diminuendo il contatto tra rinforzanti di uguale natura. Uno dei nanocompositi maggiormente studiati a riguardo è, appunto, la resina epossidica caricata con nanotubi di carbonio e grafene, data la bassa viscosità iniziale della matrice [21]. Comunque sono riportati studi anche su altri tipi di nanocompositi ibridi. Ad esempio, *Kim* e colleghi [25] hanno studiato l'effetto sinergico di nanotubi di carbonio e particelle di nerofumo disperse in una resina epossidica, rilevando che la conducibilità elettrica aumenta notevolmente di almeno 6 ordini di grandezza (da $9,42 \times 10^{-13}$ a $2,75 \times 10^{-7}$ S/cm) con l'aggiunta di solo lo 0,2% di nerofumo in un composito contenente lo 0,2% di nanotubi di carbonio, entrambe le concentrazioni sotto i rispettivi valori delle soglie di percolazione (figura 2.16).

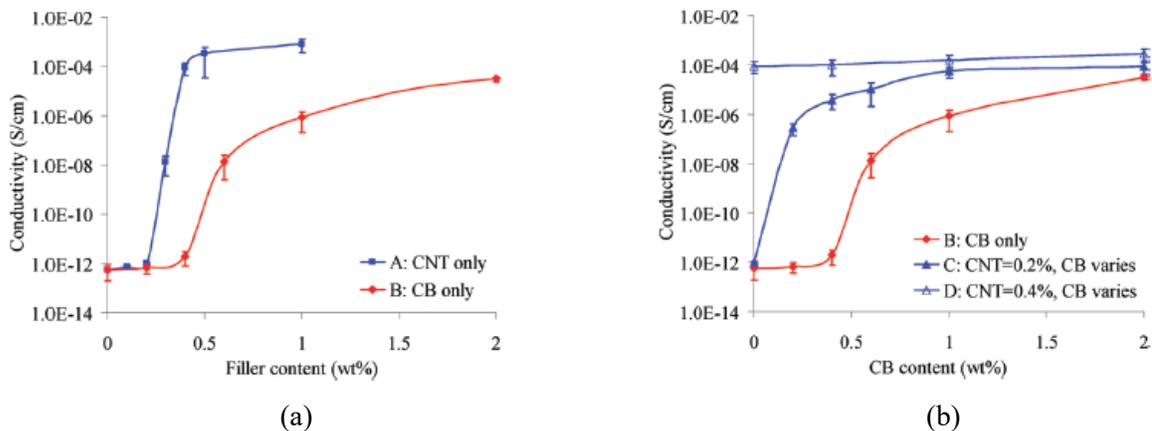


Figura 2.16: (a) Conducibilità elettrica dei nanocompositi contenenti (curva blu) solo nanotubi di carbonio e (curva rossa) solo particelle di nerofumo. (b) Conducibilità elettrica dei nanocompositi, o semplici o ibridi, contenenti (curva rossa) solo particelle di nerofumo, (curva blu e triangolo pieno) contenenti lo 0,2% di nanotubi di carbonio e percentuali variabili di nerofumo e (curva blu con triangolo vuoto) contenenti lo 0,4% di nanotubi di carbonio e percentuali variabili di nerofumo [25].

Dal punto di vista meccanico *Jiang e Drzal* [26], invece, hanno studiato l'effetto rinforzante di nanoparticelle (*nanoplatelets*) esfoliate di grafite in una matrice di polietilene ad alta densità (HDPE) di diverse dimensioni (1 e 15 μm); i materiali sono stati prodotti tramite *melt-mixing* e successivo stampaggio a iniezione. I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti per compositi della stessa matrice caricati con altri tipi di rinforzanti (fibre di vetro, fibre di carbonio e nerofumo). I valori di resistenza e di modulo a flessione dei nanocompositi sono confrontabili con quelli degli altri tipi di materiali compositi (figure 2.17-a,b); invece, i valori di tenacità ad impatto, misurata con la prova Izod, dei nanocompositi è risultata maggiore degli altri compositi (figura 2.17-c). Le nanoparticelle aventi dimensioni minori sono caratterizzate da valori più elevati di modulo, resistenza a flessione e tenacità a impatto, essendo più predisposte di quelle con dimensioni maggiori a mantenere la forma di placchetta e di non essere deformate a causa degli stati complessi di sforzo a cui sono soggette in fase di produzione.

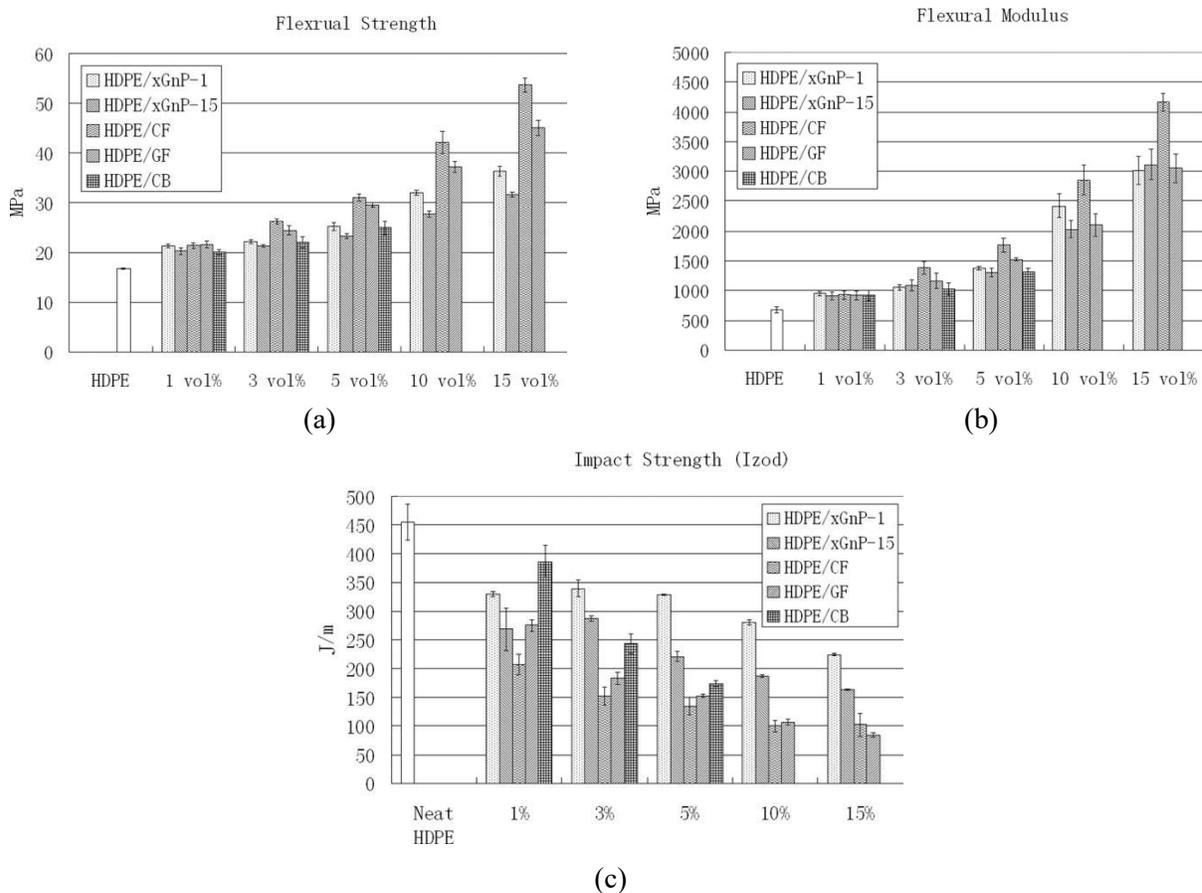


Figura 2.17: (a) Resistenza a flessione, (b) modulo elastico a flessione e (c) resistenza all'urto di HDPE con diversi tipi di rinforzanti: xGnP-1 = placchette nanometriche esfoliate di grafite di dimensioni pari a circa 1 μm , xGnP-15 = placchette nanometriche esfoliate di grafite di dimensioni pari a circa 15 μm , CF = fibre di carbonio, GF = fibre di vetro, CB = particelle di nerofumo [26].

Lo stesso gruppo di *Jiang e Drzal* ha studiato anche le proprietà termiche e elettriche dei nanocompositi a base di HDPE contenenti placchette di grafene esfoliate. Con l'aumentare

della concentrazione è migliorata sia la stabilità termica che la conducibilità termica dei materiali. Con la tecnica di produzione precedentemente descritta, invece, si è ottenuto un valore di soglia di percolazione pari a circa il 15%; per cercare di ridurlo sino al 3–5% hanno impiegato una tecnica alternativa di miscelazione, denominata *solid-state ball milling*, tramite la quale pellets di HDPE e nanoparticelle di grafene sono miscelati a temperatura criogenica in un contenitore di acciaio inossidabile e gli agenti di miscelazione sono costituite da sfere, anch'esse di acciaio. La riduzione di soglia di percolazione è attribuita alla presenza di zone alternate ricche di polimero base e di altre ricche di grafite o grafene (figura 2.18) [1].

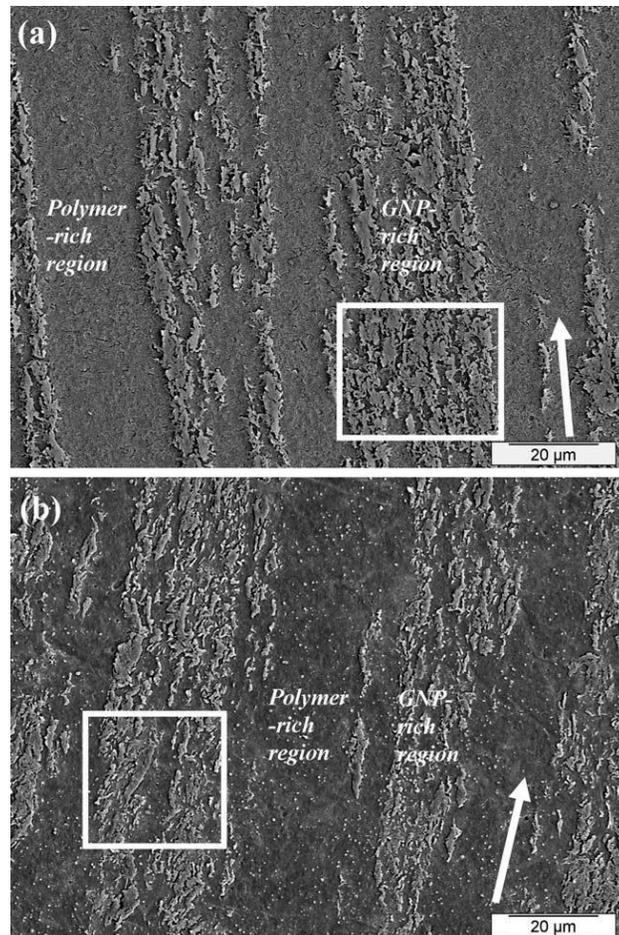


Figura 2.18: Micrografie al SEM di nanocompositi a base di HDPE caricati con nanoplacchette esfoliate di grafene (a) con diametro $\approx 1 \mu\text{m}$ e (b) con diametro $\approx 15 \mu\text{m}$. Da notare l’alternanza di zone ricche e povere di grafene [1].

Rimanendo ancora nell’ambito del miglioramento delle proprietà elettriche di matrici poliolefiniche è risultato particolarmente interessante la realizzazione di leghe polimeriche a base di polipropilene(PP)/HDPE caricate con nanotubi di carbonio a parete multipla (“*multiple walled carbon nanotubes*”, MWCNT) da parte di *Khatua e colleghi* [27] allo scopo di ridurre la soglia di percolazione nei compositi PP/MWCNT. Durante la fase di produzione dei materiali si è seguita una procedura di riscaldamento sequenziale, ovvero 70 wt% di PP,

30 wt% di HDPE e quantità varie di MWCNT sono state sottoposte a *melt mixing* in un miscelatore interno a “Brabender”, inizialmente a una temperatura di 140 °C (maggiore della temperatura di fusione dell’HDPE e inferiore a quella del PP) a 40 giri al minuto del rotore per 10 min, successivamente a 200 °C (questa volta sopra anche alla temperatura di fusione del PP) per 5 min con lo stesso numero di giri al minuto del rotore. Anche con un simile rapporto asimmetrico dei due elementi costituenti la lega polimerica (PP/HDPE = 70/30) si è osservata la formazione di una morfologia co-continua derivante dall’effetto barriera dei nanotubi di carbonio, i quali eviterebbero l’”inversione” di fase (figura 2.19). Questi tendono preferenzialmente a disporsi nella fase polietilenica e si otterrebbe in tal modo un percorso conduttivo. Con l’aumento del contenuto di nanotubi di carbonio aumenta la conducibilità elettrica ed è stata ottenuta una soglia di percolazione pari a $\approx 0,325$ wt% rispetto a ≈ 1 wt% ricavato su altri compositi PP/MWCNT, tutto ciò con un incrementato valore del modulo elastico.

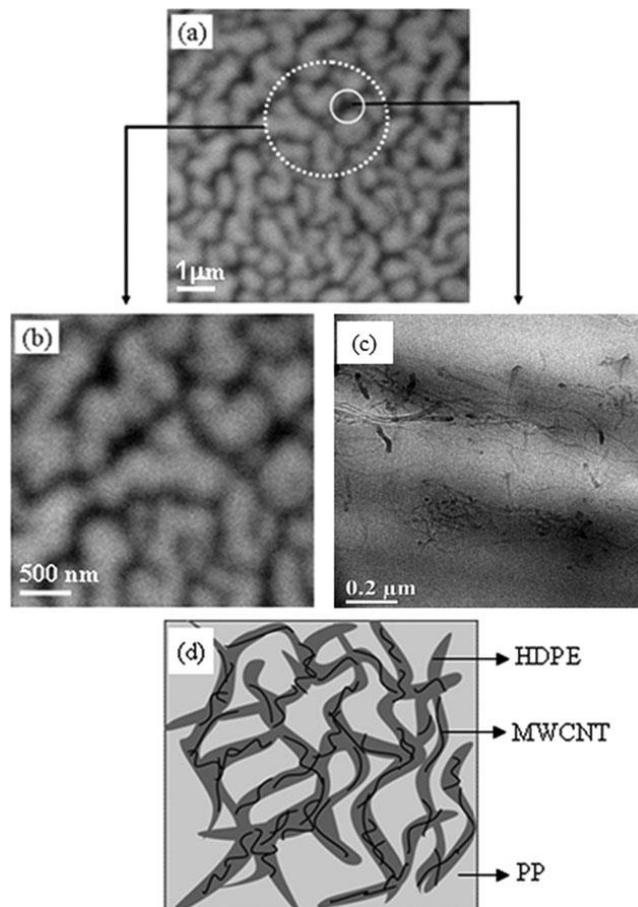


Figura 2.19: Immagini al microscopio elettronico a trasmissione, a diversi livelli di ingrandimento (a-c) di un nanocomposito a matrice ibrida PP/HDPE (rapporto in peso 70/30), contenente lo 0,5% in peso di nanotubi di carbonio a parete multipla, preparato secondo il procedimento del riscaldamento sequenziale e (d) rappresentazione schematica della microstruttura a morfologia co-continua PP/HDPE con la disposizione preferenziale dei nanotubi di carbonio all’interno della fase polietilenica [27].

Analizzando meglio il fenomeno della conduzione termica, secondo *Han e Fina* [9] le interfacce assumono una notevole importanza. È importante creare una pista conduttiva se si vogliono ottenere valori accettabili di conducibilità termica, ma bisogna anche cercare l'efficacia del contatto in modo da mantenere un'ottimale trasmissione fononica e, dunque, diminuire la resistenza all'interfaccia.

Goh e colleghi [28] hanno evidenziato l'importanza dell'allineamento dei nanotubi lungo una determinata direzione e, nei loro studi, hanno rilevato che in questo caso si ottengono i massimi risultati possibili sia per quanto riguarda le proprietà meccaniche che quelle elettriche e termiche. Inoltre hanno riportato che alcune tecniche per cercare di allineare preferenzialmente i nanotubi all'interno della matrice sono: applicazione di campi elettrici o magnetici, sforzi di taglio, allungamento meccanico, polimerizzazione in situ, elettrofilatura, ecc.

Un'ulteriore considerazione degna di nota, contemporaneamente al conferimento di proprietà meccaniche e termo-elettriche desiderate, consiste nel fatto che l'aggiunta di *nanofiller* di natura carboniosa potrebbe portare a un migliore comportamento a degradazione termo-ossidativa. A tale scopo *Bocchini e colleghi* [29], utilizzando delle tecniche combinate come l'*Analisi termogravimetrica-Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier* (TGA-FTIR) e la *Riflettanza Totale Attenuata-Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier* (ATR-FTIR), hanno indagato sui meccanismi di degradazione che coinvolgono il polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) e i relativi nanocompositi caricati con SWCNT. Con la prima tecnica si è potuto constatare che i prodotti di degradazione termica sono gli stessi sia per i nanocompositi che per il materiale vergine, con un leggero incremento della temperatura di inizio degradazione. Si è osservato un più marcato aumento di stabilità termica durante la condizione di degradazione ossidativa. Per quanto riguarda i risultati relativi alla ATR-FTIR è possibile affermare che, a differenza del LLDPE non caricato, in superficie si può dimostrare la presenza di composti non saturati, come quelli relativi a prodotti carbonizzati (*char*). Questi si comporterebbero come una barriera per la diffusione dell'ossigeno negli strati sottostanti di polimero, rallentandone la velocità di degradazione e modificando il meccanismo di tale fenomeno.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1 Materiali usati

3.1.1 Polietilene ad alta densità (HDPE)

Esso costituisce la matrice di tutti i nanocompositi che sono stati sottoposti alle varie prove sperimentali.

Il materiale in questione è stato prodotto dalla LyondellBasell e prende il nome commerciale di Lupolen®. Prima di essere lavorato per stampaggio, estrusione, ecc., al fine di ottenere i prodotti finiti dalle caratteristiche geometriche e di forma desiderate, si presenta con un aspetto granulare e di color bianco opaco. Dal punto di vista microstrutturale, invece, l'HDPE è costituito da macromolecole con un numero ridotto di ramificazioni. Ciò conferisce al materiale migliori proprietà meccaniche rispetto alle varianti a bassa densità (resistenza a trazione e flessione, resistenza agli urti, ecc.) e buone proprietà chimiche, dovute al più elevato grado di cristallinità raggiunto sempre in contrapposizione alle varianti a bassa densità. Questo è il motivo principale per cui esso viene utilizzato in ambito industriale-meccanico laddove è previsto un contatto con sostanze corrosive.

Nella tabella 3.1 viene riportata la scheda tecnica del Lupolen®.

Tabella 3.1: Scheda tecnica dell'HDPE Lupolen® 4261 A IM (da LyondellBasell)

Proprietà	Valore nominale	Unità	Procedura di test
Fisiche			
Velocità di scorrimento del fuso, (190°C/21.6 kg)	15	g/10 min	ISO 1133-1
Densità	0.940	g/cm ³	ISO 1183-1
Densità bulk	>0.500	g/cm ³	ISO 60
Meccaniche			
Modulo a trazione	800	MPa	ISO 527-1, -2
Sforzo di trazione a snervamento	21	MPa	ISO 527-1, -2
Deformazione di trazione a snervamento	10	%	ISO 527-1, -2
FNCT, (3.5 MPa, 2% Arkopal N100, 80 °C)	35	H	ISO 16770
Impatto			
Resistenza ad impatto Note: intagliato, tipo 1, metodo A, -30 °C	140	kJ/m ²	ISO 8256
Termiche			
Temperatura di fusione	130	°C	ISO 3146

Tabella 3.1: Continua.

Proprietà	Valore nominale	Unità	Procedura di test
Parametri di processo			
Temperatura del fuso	230 – 280	°C	

3.1.2 Nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio utilizzati, di qualità commerciale, appartengono alla serie NC7000™ e sono stati prodotti dalla Nanocyl® attraverso la tecnica CVD in presenza di catalizzatore. Nella tabella 3.2 viene riportata la scheda tecnica.

Tabella 3.2: Scheda tecnica dei nanotubi di carbonio *Nanocyl® NC7000™* (da *Nanocyl®*).

PROPRIETÀ	UNITÀ	VALORE	METODO DI MISURAZIONE
<i>Diametro medio</i>	10 ⁻⁹ m	9.5	Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)
<i>Lunghezza media</i>	µm	1.5	Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)
<i>Purezza</i>	%	90	Analisi termogravimetrica (TGA)
<i>Ossidi di metalli di transizione</i>	%	<1 %	Spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS)
<i>Carbonio amorfo</i>	-	*	Microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM)
<i>Area superficiale</i>	m ² /g	250-300	Analisi d'area superficiale BET
<i>Resistività di volume</i>	Ω cm	10 ⁻⁴	Procedura di test interno (resistività su polvere)

*Carbonio depositato per via pirolitica sulla superficie degli NC700

3.1.3 Masterbatch Fiat

Per altre finalità simili a quelle che sono state oggetto di studio in questa tesi, il centro ricerche Fiat ha sviluppato e prodotto una miscela (masterbatch) di composizione 94 wt% HDPE + 6 wt% nanotubi di carbonio. Essa costituisce il materiale di partenza di questa tesi, il quale deve essere diluito per la creazione degli altri materiali nanocompositi.

3.1.4 Grafite

La grafite utilizzata per gli esperimenti è stata prodotta dalla Alfa-Aesar (Thermo Fisher GmbH, Karlsruhe, Germania), con una purezza del 99%; il restante 1% potrebbe riferirsi a impurezze metalliche. Si presenta sotto forma di lamelle di cui la mediana statistica delle dimensioni corrisponde all'intervallo 7-10 µm. Le caratteristiche chimico-fisiche del prodotto sono riassunte in tabella 3.3.

Tabella 3.3: Caratteristiche chimico-fisiche della grafite usata per gli esperimenti (dati da *Alfa-Aesar*)

Composizione chimica	
Carbonio	99,63%
Cenere	0,37%
Umidità	0,2%
Prodotti volatili	0,5%
Totale delle impurezze metalliche	1% massimo
Morfologia	
Aspetto	sotto forma di scaglie
Mediana	7-10 μm
Dimensioni delle particelle	
90° percentile	14,53 μm
50° percentile	6,91 μm
10° percentile	2,24 μm

3.1.5 Grafene

Il grafene utilizzato per l'attività sperimentale è stato prodotto dalla ABCR GmbH (Karlsruhe, Germania), numero di codice del prodotto AB 304024; si presenta sotto forma di nanopiastrine aventi larghezza di circa 25 μm e spessore pari a 6-8 nm (come riassunto in tabella 3.4).

Tabella 3.4: Caratteristiche fisiche del grafene usato per gli esperimenti (dati da *ABCR GmbH*)

Numero di codice del prodotto	AB 304024
Aspetto	sotto forma di nanopiastrine
Larghezza	25 μm
Spessore	6-8 nm

3.2 Metodo di sintesi dei nanocompositi a matrice polimerica

La produzione dei nanocompositi, con rinforzanti ibridi e matrice polimerica, del tipo HDPE-nanotubi di carbonio-grafite/grafene analizzati in questa tesi prevede l'esecuzione di due step successivi di miscelazione: nel primo l'HDPE allo stato fuso viene caricato, utilizzando un miscelatore interno Brabender, o con i nanoplatelet di grafite o con quelli di grafene. Nel secondo step i materiali risultanti vengono, a loro volta, aggiunti a un'altra miscela preventivamente realizzata: il masterbatch Fiat. Successivamente si può procedere con l'operazione di stampaggio dei provini da sottoporre alle prove meccaniche, termiche ed

elettriche. Nei paragrafi successivi ciascuna operazione con il relativo apparato strumentale è stata descritta più dettagliatamente.

3.2.1 Miscelatore interno Brabender

Nel primo stadio di produzione dei nanocompositi a matrice polimerica si è provveduto alla miscelazione delle materie prime, ovvero granuli di HDPE e “nanoplastrine” (*nanoplatelets*) di grafite e grafene sotto forma di nanopolveri, tramite la tecnica della miscelazione allo stato fuso (in inglese *melt blending*). Per condurre questo processo si utilizzano apparecchi chiamati miscelatori interni; di questi strumenti uno dei più utilizzati a livello di laboratorio è il miscelatore Brabender (dal nome della casa produttrice). Esso è costituito essenzialmente da due rotori a vite rotanti in senso opposto (uno orario e l’altro antiorario). Successivamente alle operazioni preliminari di pesatura dei materiali, di accensione e d’impostazione dei parametri di lavorazione della macchina (temperatura, giri del motore, ecc.), le materie prime vengono introdotte all’interno del miscelatore attraverso un’apertura posta sulla parte superiore; la temperatura operativa deve superare quella di fusione del polimero (130 °C nel caso dell’HDPE). I giri dei rotori producono sforzi di taglio con l’effetto di favorire la dispersione della nanocarica nel polimero. Per quanto riguarda il melt blending dell’HDPE sono stati adottati, come parametri di lavorazione: 220 °C, 30 giri/min durante la fase di caricamento e successivamente 60 giri/min per 3 min. Alla fine del tempo di processo stabilito, si smonta il corpo della macchina e si provvede alla separazione della miscela finale dai due rotori; una volta rimontato il corpo della macchina si può procedere con un altro ciclo di lavorazione, dopo aver raggiunto nuovamente la temperatura operativa. Con questa procedura sono state prodotte le seguenti miscele con le rispettive percentuali in peso:

- 88% Lupolen® + 12% grafite;
- 88% Lupolen® + 12% grafene.

3.2.2 Compounding: estrusore bivate e trasformazione in pellet

Nel primo step di sintesi dei nanocompositi si sono ottenuti due tipi di sistemi bifasici, i quali, successivamente, sono stati a loro volta miscelati con il 67% in peso dei pellet di masterbatch di composizione 94% HDPE + 6% nanotubi di carbonio, che sono già stati studiati precedentemente dal centro ricerche Fiat. Questa operazione, in inglese denominata *compounding*, è servita per produrre i seguenti nanocompositi ibridi (con le percentuali in peso di ciascun componente indicate in tabella 3.5):

- HDPE + nanotubi di carbonio + grafite;
- HDPE + nanotubi di carbonio + grafene.

Tabella 3.5: Percentuali in peso dei singoli componenti nelle miscele ottenute con i processi di melt blending o di compounding.

Materiali prodotti	Percentuale in peso (%)			
	HDPE	Nanotubi di carbonio	Grafite	Grafene
<i>Masterbatch Fiat</i>	94	6	No	No
<i>HDPE + 12 % grafite</i>	88	No	12	No
<i>HDPE + 12% grafene</i>	88	No	No	12
<i>67 % masterbatch + 33% HDPE</i>	96	4	No	No
<i>67% masterbatch + 33% grafite</i>	92	4	4	No
<i>67% masterbatch + 33% grafene</i>	92	4	No	4

Esistono quattro diversi sistemi di compounding: il *batch mixer* (miscelatore a lotti), il miscelatore continuo, il miscelatore a singola e a doppia vite. L'uso del *batch mixer* è previsto nei casi di produzione più efficiente di piccoli campioni e di flessibilità delle caratteristiche dei prodotti (ad es. la fabbricazione di pellet contenenti i pigmenti), ma certamente non si rivela utile laddove è richiesta una più elevata produttività. Il miscelatore continuo è caratterizzato tipicamente da una produttività che va dalle 10 alle 15 t/h, a scapito però della flessibilità di lavorazione. I miscelatori a singola e a doppia vite possono costituire un valido compromesso e sono utili per produttività che variano nell'intervallo 1-2 t/h. Nel procedimento di compounding descritto in questa tesi si è adottato il sistema ad estrusore a doppia vite, caratterizzato da migliori prestazioni in termini di dispersione e distribuzione rispetto a quelli a singola vite. Le suddette prestazioni sono dovute agli sforzi di taglio più intensi che si generano durante i movimenti relativi tra le viti stesse e tra le viti e le pareti del cilindro che costituisce la parte principale del macchinario. Come schematizzato nella figura 3.1, l'apparato utilizzato comprende, in ordine:

- 1) un estrusore bivate corotante;
- 2) una vasca di raffreddamento contenente acqua;
- 3) un impianto di pelletizzazione.

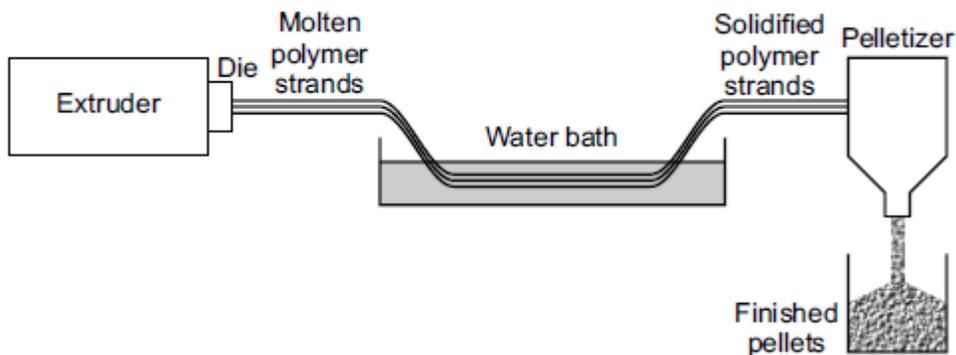


Figura 3.1: Rappresentazione schematica del sistema di compounding composto dall'estrusore a doppia vite, dalla vasca di raffreddamento e dal pelletizzatore [30].

Sia i materiali premiscelati che il masterbatch vengono immessi, per mezzo di una tramoggia, nell'estrusore costituito da un corpo cilindrico (*barrel*) contenente due viti "gemelle" rotanti nello stesso verso. Il profilo di queste non si mantiene costante per tutta la loro lunghezza; infatti, è possibile trovare, in ordine, le zone di alimentazione, di compressione e di miscelazione vera e propria. I materiali da miscelare sono introdotti secondo la tecnica *starve fed*, che consiste nell'alimentare l'estrusore meno velocemente rispetto alla velocità con cui i materiali stessi vengono trasportati dalla zona di alimentazione dell'estrusore verso la zona di compressione; di conseguenza, il volume del materiale alimentato sarà sempre inferiore al volume disponibile all'interno della filettatura. Nella zona di alimentazione il polimero si riscalda a causa dell'attrito prodotto dal moto relativo tra la vite e la parete del cilindro; progressivamente esso viene trasportato nella zona di compressione, nella quale il polimero è costretto a passare attraverso accessi molto stretti tra gli elementi che caratterizzano la vite in questa zona. In questa parte dell'estrusore avviene la fusione del materiale. Anche la zona di miscelazione è caratterizzata da passaggi stretti attraverso le due viti reciprocamente "ingranate" e con cambi repentini di direzione, all'interno delle quali il fuso polimerico viene sottoposto a notevoli sforzi di taglio e a ripiegamenti successivi. Al di là della zona di miscelazione si trovano degli sfoghi che permettono all'aria, all'umidità e ai prodotti di degradazione gassosi di fuoriuscire dall'interno dell'estrusore. Alla fine il fuso polimerico passa attraverso un insieme di scanalature che conducono alla matrice dell'estrusore. Il materiale miscelato appena uscito dall'estrusore, finisce in una vasca contenente acqua in cui avverrà il raffreddamento e la solidificazione. Una volta solidificati, i trefoli del compound solidificato vengono trasformati in piccoli cilindretti tramite un pelletizzatore [30]. Per produrre i nanocompositi oggetto di studio di questa tesi sono stati adottati i seguenti parametri di temperatura per ogni zona dell'estrusore: 240 °C nella zona di ingresso, 220-230 °C in quella centrale e 210 °C in quella di uscita.

3.2.3 Stampaggio a iniezione e formatura dei provini

Una volta ottenuti i cilindretti dei compound da analizzare, questi devono essere trasformati nel prodotto finito, che deve soddisfare determinate caratteristiche geometriche e di forma per l'applicazione desiderata. Tra le diverse tecniche di formatura adottate per i materiali polimerici e i relativi nanocompositi, lo stampaggio a iniezione risulta la più utilizzata grazie alla relativa economicità di processo, che permette di produrre oggetti finiti caratterizzati da geometrie complesse.

L'impianto per lo stampaggio a iniezione è costituito da una tramoggia di caricamento della materia prima (i pellet), una vite senza fine, che ha la funzione principale di trasportare il materiale verso l'ugello di iniezione, un cilindro riscaldato tramite resistenze elettriche e le due metà dello stampo, le cui cavità corrispondono al negativo dell'oggetto da riprodurre. Una volta che le due metà dello stampo, una fissa e una mobile, sono state chiuse mediante un sistema di chiusura idraulico, i pellet prodotti durante il processo di compounding precedentemente descritto sono caricati nella tramoggia e introdotti in quantità controllate tramite un dosatore all'interno della zona di alimentazione del cilindro mentre la vite si trova in posizione arretrata. Il cilindro opportunamente riscaldato permette la fusione e il riscaldamento del materiale di partenza fino a un punto tale da ottenere una viscosità del fuso ottimale. La vite avanza all'interno del cilindro e spinge il materiale fino all'ugello di

iniezione, che comunica con le cavità dello stampo attraverso i canali di iniezione, denominati, in ordine: carota (in inglese *sprue*), canali di alimentazione (in inglese *runner*) e punti di iniezione (in inglese *gate*). La vite non assolve a un solo scopo, ma ha una triplice funzione: oltre alla movimentazione del materiale verso il sistema di alimentazione dello stampo, essa, una volta che lo stampo è completamente riempito, deve garantire anche la pressione utile alla compensazione degli inevitabili fenomeni di ritiro del pezzo stampato a seguito del raffreddamento e, girando mentre sta retrocedendo alla posizione iniziale, deve miscelare e omogeneizzare il restante materiale fuso, in modo da renderlo pronto per successivi cicli di iniezione. Una volta terminata la fase di raffreddamento, le due metà dello stampo vengono riaperte e il pezzo viene separato dalla parte mobile dello stampo attraverso un sistema che utilizza estrattori. Uno schema della macchina per stampaggio a iniezione che rappresenta anche il suo funzionamento viene riportato in figura 3.2 [31].

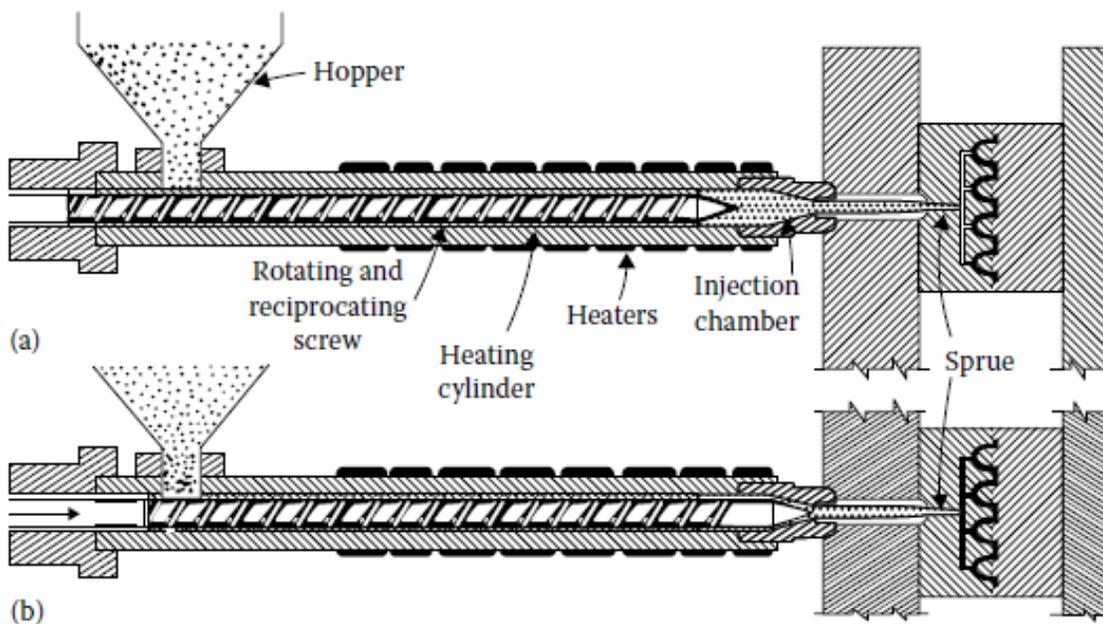


Figura 3.2: Rappresentazione schematica di una configurazione comunemente utilizzata relativa alla macchina per lo stampaggio a iniezione con la vite (a) in posizione arretrata e (b) in posizione completamente avanzata [31].

Per le finalità di questa tesi, i materiali provenienti dai due processi di miscelazione precedenti allo stampaggio a iniezione sono stati stampati per ricavare provini di due tipi e forme diverse: quelli a forma di osso di cane per le prove di trazione (figura 3.3), quelli di forma parallelepipedica per le prove di flessione a tre punti e per i test di conducibilità elettrica (figura 3.4).



Figura 3.3: Forma di un provino di HDPE caricato per prove di trazione ottenuto per stampaggio a iniezione, con ancora attaccato il canale di iniezione.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.4: Forme dei provini per prove di flessione a tre punti o per test di conducibilità elettrica ottenuti con lo stampaggio a iniezione: (a) HDPE non caricato, (b) HDPE caricato, (c) HDPE caricato prima della rimozione del canale di iniezione.

3.2.4 Trattamento laser

I provini dei nanocompositi stampati a iniezione dei quali si vogliono determinare le proprietà elettriche sono stati sottoposti a un trattamento laser con lo scopo di ottenere delle piste conduttive superficiali. Questo processo sfrutta il fenomeno di degradazione termica localizzato, causato dall'interazione di un fascio laser indirizzato sulla superficie del polimero, che comporta la formazione di prodotti gassosi volatili e l'ablazione di materiale. In questo modo i nanotubi di carbonio, la grafite e il grafene, non essendo sottoposti a degradazione termica, affiorano in superficie, in corrispondenza della quale la concentrazione delle nanocariche supera la soglia di percolazione; di conseguenza la conducibilità elettrica aumenta considerevolmente rispetto a quella della matrice polimerica. Un ulteriore effetto derivante dall'interazione laser-polimero è la formazione di prodotti carboniosi di pirolisi che sembrano favorire l'aumento di conducibilità elettrica sulla superficie dei materiali. I materiali nanocompositi oggetto di studio sono stati sottoposti all'azione di un laser a CO₂ con lo strumento LASIT Towermark XL, con un range di emissione in campo infrarosso. Al fine di evitare effetti di degradazione termossidativa il trattamento laser è stato eseguito in ambiente inerte (N₂); solo al termine del processo si utilizza un leggero flusso di aria compressa che allontana i prodotti volatili di pirolisi [32].

3.3 Tecniche di indagine utilizzate per lo studio dei nanocompositi

3.3.1 Prove meccaniche

Sui nanocompositi ottenuti secondo la procedura descritta nel paragrafo 3.2 sono state effettuate prove meccaniche al fine di determinare la diversa efficacia di rinforzo delle cariche aggiunte alla matrice polietilenica. Due sono stati i test effettuati: la prova di trazione e la prova di flessione a tre punti. Il primo test viene utilizzato nelle fasi di progettazione meccanica poiché fornisce indicazioni generali sulle principali proprietà meccaniche dei materiali, come il modulo di Young (o modulo elastico a trazione), lo sforzo massimo sopportabile prima di giungere a rottura e l'allungamento percentuale fino alla rottura. Il materiale da testare deve essere prodotto seguendo le caratteristiche geometriche e dimensionali descritte dalla normativa riguardante le prove di trazione eseguite per i nanocompositi a matrice polimerica, e cioè avere una forma a osso di cane piatto. La prova di trazione si esegue montando il provino tra due morsetti nella posizione più verticale possibile, in modo tale che le sollecitazioni in flessione dovute alla gravità non influiscano sui risultati ottenuti. In corrispondenza della parte centrale del provino viene applicato un estensimetro, che ha la finalità di misurare le variazioni di lunghezza e che è collegato a una cella di carico che assolve al compito di misurare lo sforzo cui è soggetto il provino stesso. Dopo aver impostato la velocità di applicazione del carico con un computer collegato alla macchina per il test di trazione, la traversina mobile si muove a velocità costante; la prova termina o alla rottura del provino oppure al raggiungimento di una determinata altezza da parte della traversina mobile. Con l'estensimetro e la cella di carico il computer calcola, di volta in volta, la deformazione ingegneristica, definita come:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.1)$$

dove Δl corrisponde alla variazione di lunghezza del provino rispetto a quella iniziale l_0 , e lo sforzo ingegneristico, definito come:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.2)$$

dove F è la forza alla quale il provino è istantaneamente sottoposto e A_0 l'area della sezione iniziale dello stesso provino. Il modulo di Young viene identificato dalla pendenza del diagramma sforzo-deformazione in corrispondenza dell'origine. Le prove di trazione sono state effettuate con la macchina Sintech 10D su 5 provini di ciascun tipo di materiale analizzato, considerando i valori medi delle grandezze di interesse e le deviazioni standard. La forma dei provini e la procedura operativa del test seguono lo standard ISO 527 (provini del tipo 5A, lunghezza di misurazione 25 mm e velocità di sollevamento della traversina superiore pari a 10 mm/min).

Un altro test utile per valutare le proprietà meccaniche dei polimeri e dei nanocompositi a matrice polimerica è la prova di flessione a tre punti. Questa prova utilizza provini di forma più semplice (a forma di parallelepipedo) le cui dimensioni seguono determinati standard. Anche in questo caso si effettua la prova su 5 campioni di ciascun tipo di materiale analizzato e si prendono in considerazione i valori medi e le deviazioni standard delle grandezze di interesse, che per questa prova sono il modulo a flessione, lo sforzo massimo sopportabile a flessione e il valore della deformazione rilevato in corrispondenza dello sforzo massimo. Nella prova di flessione a tre punti il provino viene posizionato su due appoggi, col baricentro centrato in corrispondenza della semi-distanza tra i due supporti, e caricato in direzione perpendicolare al suo asse per mezzo di un corpo (*nose*) ammorsato sulla traversina superiore. Un software collegato alla macchina rileva la forza applicata sul provino e l'abbassamento della traversina, ottenendo, in base ai valori della lunghezza, della larghezza e dello spessore del provino, un diagramma sforzo-deformazione analogo a quello relativo alla prova di trazione.

3.3.2 Analisi termogravimetrica

È stata condotta l'analisi termogravimetrica sui materiali nanocompositi prodotti al fine di verificare l'influenza delle nanocariche sulla stabilità termica e termo-ossidativa, a seconda che le analisi vengano eseguite in ambiente inerte oppure in ambiente ossidante. Un crogiolo contenente pochi milligrammi di campione viene introdotto in un forno a incremento di temperatura programmabile sopra una bilancia che registra, a intervalli di tempo prestabiliti, variazioni di peso, riportate solitamente in valori percentuali. In questo modo si ottiene un diagramma variazione di massa del campione-temperatura. All'interno del forno si può far circolare azoto o argon per permettere lo spurgo di gas reattivi ed evitare l'ossidazione dei campioni, oppure si può immettere un flusso d'aria per permettere, invece, lo studio dei fenomeni termo-ossidativi. Le analisi termogravimetriche relative al lavoro di questa tesi sono state effettuate con lo strumento Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e, in argon per valutare la degradazione termica e in aria per la degradazione termo-ossidativa, nell'intervallo di temperatura 25-700°C e con una velocità di riscaldamento pari a 10°C/min. In questo modo si sono misurate le temperature caratteristiche del processo di degradazione in corso (come ad esempio la temperatura alla quale è avvenuta la perdita di metà del peso iniziale) e la massa residua. Per ogni campione si è ricavata anche la curva corrispondente alla funzione derivata

delle curve termogravimetriche originali, al fine di determinare più facilmente il valore della temperatura corrispondente alla perdita della metà del peso iniziale. Tale valore, infatti, coincide con il punto di flesso della curva termogravimetrica originale e, di conseguenza, al punto di massimo della curva “derivata”.

3.3.3 Calorimetria differenziale a scansione

La calorimetria differenziale a scansione (*differential scanning calorimetry* o *DSC* in inglese) è probabilmente la tecnica di indagine maggiormente impiegata per rilevare gli eventi termici dei materiali (come le temperature di fusione, di transizione vetrosa, di cristallizzazione, ecc.). Per analizzare i nanocompositi oggetto di studio di questa tesi è stata utilizzata la macchina Netzsch DSC 204 F1 Phoenix System. Pochi milligrammi di campione sono immessi in un crogiolino resistente alle temperature alle quali sono condotte le prove, che non subisce delle trasformazioni di fase e che non reagisce col campione all'interno dello stesso intervallo di temperatura. Un altro crogiolino simile a quello contenente il campione, ma vuoto, viene utilizzato come riferimento. Si collocano i due contenitori in due alloggiamenti posti all'interno di un piccolo forno a temperatura programmabile, in cui scorre un gas inerte, di solito azoto o argon. Una volta impostato il ciclo di riscaldamento e di raffreddamento, si inizia la prova e sia il campione che il riferimento sono portati, istante per istante, alla stessa temperatura. Se durante il test il campione sta subendo una trasformazione di fase, la termocoppia registra una variazione di temperatura istantanea rispetto al riferimento ed entra subito in funzione un sistema di feedback che fa diminuire o aumentare il flusso di calore attraverso il campione (a seconda che la trasformazione sia esotermica o endotermica). Anche nei casi in cui il materiale sta subendo una transizione vetrosa, si può notare una variazione del flusso termico dovuta al diverso calore specifico tra lo stato vetroso e lo stato “gommoso” relativo allo stesso materiale. Un'operazione preliminare da eseguire prima di procedere con l'analisi dei campioni dev'essere quella di ricavare la linea di base (o *baseline* in inglese) che serve ad eliminare il “background” dello strumento causato da un certo grado di “asimmetria” dei due sistemi di riscaldamento, uno relativo al campione e l'altro al riferimento. Una volta tracciata la linea di base si possono effettuare le analisi dei campioni, sottraendo la linea di base ai dati delle differenze tra i flussi di calore ottenuti istante per istante. I campioni sono stati sottoposti a due cicli di riscaldamento-raffreddamento, da 25°C a 200°C e viceversa, sotto un flusso di argon di 30 ml/min. Il primo ciclo serve ad eliminare ogni traccia della “storia termica” precedente di ogni campione, il secondo ciclo ci fornisce i dati per tracciare i diagrammi differenziali di flusso di calore-temperatura. Nello studio dei nanocompositi prodotti secondo la procedura descritta nel paragrafo 3.2 risulta più interessante la fase di raffreddamento, dalla quale si possono ottenere alcune informazioni relative ai processi di solidificazione e di cristallizzazione: la temperatura corrispondente al picco endotermico di solidificazione, il calore latente di solidificazione e il grado di cristallinità ottenuto. In particolare quest'ultimo è legato, nel caso di nanocompositi a matrice polimerica, al calore latente di solidificazione dalla formula [33]:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{exp}}{\Delta H} \times \frac{1}{W_f} \times 100\% \quad (3.3)$$

in cui χ_c è il valore della frazione di fase cristallina in percentuale, ΔH_{exp} il calore latente di solidificazione ricavato sperimentalmente dalla DSC, ΔH il calore latente di fusione

ipotizzato per il polimero completamente allo stato cristallino (293 J/g nel caso dell'HDPE) e W_f la frazione di polimero presente nel nanocomposito.

3.3.4 Conducibilità termica dei nanocompositi a matrice polimerica: prova hot disk

La prova “hot disk”, denominata anche metodo transitorio a sorgente piana o, in inglese, *transient plane source method*, è una tecnica di misura della conducibilità termica e della diffusività termica che non necessita il raggiungimento del regime stazionario del trasporto di calore; di conseguenza essa non richiede tempi lunghi per le misurazioni. Essa consiste nel porre un sensore a doppia spirale continua tra due campioni dello stesso materiale che vengono riscaldati a seguito della corrente elettrica che scorre all'interno del sensore e lo riscalda. Il sensore è costituito da un foglio sottile a doppia spirale di nickel posto tra due strati sottili di poliimmide (Kapton). Il calore che si sviluppa fluisce in entrambi i campioni; si ricavano i valori di conducibilità e di diffusività termica registrando l'andamento della temperatura del sensore in funzione del tempo. Per misurare la conducibilità dei nanocompositi è stato utilizzato un Hot Disk Thermal Constants Analyzer (Hot disk TPS 2500), eseguendo la media aritmetica dei valori ricavati sperimentalmente su cinque campioni per ciascun tipo di materiale.

3.3.5 Analisi morfologica: microscopia elettronica a scansione

Il microscopio elettronico a scansione è un valido strumento per ottenere immagini che riproducono la morfologia e la microstruttura dei campioni da analizzare. Le immagini vengono prodotte dall'interazione di un fascio elettronico focalizzato sulla superficie del campione con gli atomi di superficie. Il fascio elettronico viene prodotto a causa dell'emissione termoelettrica o fotoelettrica (il microscopio elettronico a scansione che utilizza quest'ultimo fenomeno viene detto “a emissione di campo” o *Field effect SEM* o *FESEM*) di una sorgente; nel primo caso il materiale emettitore di elettroni è generalmente costituito da un filamento di tungsteno o di esaboruro di lantanio (LaB_6), nel secondo caso, invece, si utilizza un monocristallo di tungsteno affusolato. Il fascio prodotto viene accelerato tramite l'applicazione di una differenza di potenziale, focalizzato attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche e fatto passare attraverso una coppia di deflettori, che producono l'effetto di scansionare l'immagine su un'area rettangolare (x-y). Gli elettroni primari che raggiungono il campione producono diversi segnali a seconda del tipo di interazione col campione: si possono ottenere segnali dagli elettroni secondari, dagli elettroni retrodiffusi (o *back-scattered*) o dai raggi X (la cui emissione avviene contestualmente a quella degli elettroni secondari provenienti dalle shell più interne degli atomi interessati). Gli elettroni secondari, essendo poco energetici, forniscono informazioni relative agli strati più superficiali, al contrario degli elettroni retrodiffusi che possono penetrare più in profondità. Si riscontra un tasso più elevato di emissione di elettroni retrodiffusi in presenza di elementi ad elevato numero atomico (Z); di conseguenza, la principale applicazione del segnale originato da questi elettroni consiste nella riproduzione di immagini in cui il diverso contrasto serve a distinguere le diverse fasi microstrutturali. Il segnale proveniente dai raggi X è utile per studiare la composizione chimica del campione in corrispondenza della posizione del fascio primario. Le immagini ottenute con il microscopio elettronico possono raggiungere

ingrandimenti di molto superiori a quelli ottenibili con il microscopio ottico; ciò è dovuto alle lunghezze d'onda inferiori degli elettroni in confronto a quelle dei raggi luminosi del microscopio ottico. I materiali da osservare al microscopio elettronico non devono né presentare cariche elettriche superficiali e né essere sensibili ad ambienti a bassa pressione; infatti, il microscopio elettronico opera in condizioni di vuoto spinto per ridurre al minimo le interazioni del fascio elettronico primario con altri tipi di particelle non appartenenti al campione. Nel caso in cui si osservino campioni isolanti o poco conduttivi, essi devono essere rivestiti di metallo (oro, platino, iridio, tungsteno, cromo, ecc.) tramite sputtering e devono essere collegati a terra.

Per quanto riguarda l'osservazione dei nanocompositi prodotti secondo la procedura del paragrafo 3.2 è stato impiegato un microscopio elettronico a scansione a emissione di campo Fe-SEM Zeiss MERLIN. I campioni sono stati fratturati dopo immersione in azoto liquido a temperature criogeniche e rivestiti con uno strato di cromo con uno spessore di pochi nanometri.

3.3.6 Test di conducibilità elettrica

Per valutare la conducibilità elettrica dei nanocompositi è stato utilizzato un multimetro digitale KEYSIGHT 34 401A 6½. Questo strumento è in grado di misurare la differenza di potenziale tra due punti, l'intensità di corrente e la resistenza elettrica (con fondo scala = 120 MΩ). Quest'ultima è stata ricavata dalla media aritmetica delle misurazioni effettuate su tre campioni di ciascun tipo di materiale da testare, sui quali sono state tracciate delle piste conduttive in seguito ad un trattamento con fascio laser eseguito dal centro ricerche Fiat [32, 34]. Per effettuare le tracce laser sono stati adottati i seguenti parametri: velocità = 100 mm/s, frequenza = 15 kHz, potenza massima = 100 W, potenza utilizzata = 10%, numero di ripetizioni = 25, defocus (distanza tra l'obiettivo per la messa a fuoco e il campione) = 50 mm. Ai campioni è stata applicata, ai due estremi delle piste conduttive, della pasta argentata al fine di ottenere un miglior contatto elettrico tra gli elettrodi dello strumento e il materiale. La distanza tra gli elettrodi risulta pari a circa 2 cm. Nella figura 3.5 viene messo in mostra un provino utilizzato per le prove di conducibilità elettrica, sul quale è stata applicata la pasta argentata.

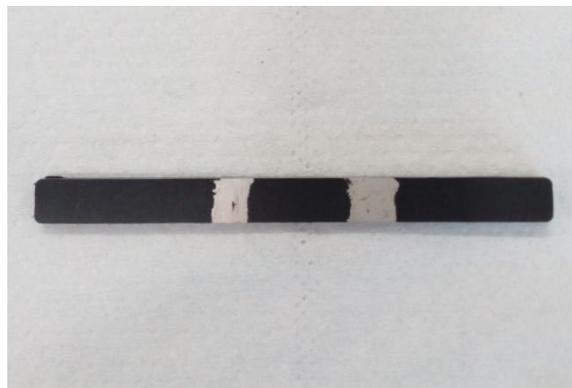


Figura 3.5: Provino sottoposto a prove di conducibilità elettrica su cui, nei punti in cui è previsto il contatto con gli elettrodi del multimetro, è stata applicata la pasta argentata.

4. Risultati e commenti

Nel precedente capitolo sono state descritte le caratteristiche chimico-fisiche dei materiali utilizzati e le procedure per la sintesi dei nanocompositi ibridi a matrice polimerica che sono stati sottoposti ad analisi di tipo morfologico-microstrutturale, meccanico, termico ed elettrico. Nel corso di questo capitolo saranno presentati e confrontati, per ogni campione, i risultati ottenuti da ciascuna prova o esame effettuato. Prima di procedere con l'esposizione dei risultati, è necessario elencare alcune abbreviazioni usate per contrassegnare in modo sintetico i campioni:

- HDPE = Lupolen® di grado di purezza commerciale;
- HDPE + 12 % Graph. = miscela dell'88 % in peso di HDPE e il 12 % in peso di grafite Alfa-Aesar;
- HDPE + 12 % GNP = miscela dell'88 % in peso di HDPE e il 12 % in peso di nanoplacchette di grafene AB 304024;
- masterbatch Fiat = masterbatch prodotto dalla Fiat con la composizione 94 % in peso di HDPE e 6 % in peso di nanotubi di carbonio Nanocyl®. Esso costituisce il materiale di partenza poiché, diluendolo o con altro HDPE o con HDPE + 12 % Graph. o con HDPE + 12 % GNP si ottengono i seguenti nanocompositi;
- masterbatch + 33% HDPE = compounding del 67% in peso di masterbatch Fiat con il 33% in peso di HDPE, da cui si ottiene la composizione 96 % in peso HDPE + 4 % in peso nanotubi di carbonio;
- masterbatch + 33% (HDPE + Graph.) = compounding del 67% in peso di masterbatch Fiat con il 33% in peso di HDPE + 12% Graph., da cui si ottiene la composizione 92 % in peso HDPE + 4 % in peso nanotubi di carbonio + 4 % in peso grafite;
- masterbatch + 33% (HDPE + GNP) = compounding del 67% in peso di masterbatch Fiat con il 33% in peso di HDPE + 12% GNP, da cui si ottiene la composizione 92 % in peso HDPE + 4 % nanotubi di carbonio + 4 % in peso grafene.

4.1 Prove meccaniche sui nanocompositi a matrice polimerica

I nanocompositi a matrice polimerica sviluppati in questa tesi, essendo previsti per applicazioni in ambito automobilistico, sono stati sottoposti a prove meccaniche al fine di verificare se essi possano o meno rispondere ai requisiti meccanici richiesti. D'altro canto, poiché non sono state riportate precisazioni riguardanti le principali modalità di carico cui i materiali dovrebbero essere sottoposti in fase di esercizio, sono state eseguite due tra le più comuni prove meccaniche, quella a trazione e quella a flessione a tre punti.

4.1.1 Prove di trazione

La prova di trazione è probabilmente la più conosciuta e la più eseguita sui materiali polimerici, poiché tramite essa possono essere ricavate informazioni sulle grandezze

fondamentalmente rilevanti dal punto di vista progettuale, come il modulo di Young, il punto di snervamento e lo sforzo massimo a rottura. Nei test condotti sui nanocompositi oggetto di studio sono stati presi in considerazione i valori di modulo di Young (che fornisce indicazioni sulla rigidità dei materiali), di sforzo massimo ammissibile in fase di trazione e la deformazione massima possibile (questi due indicativi soprattutto della resistenza meccanica e della duttilità dei materiali).

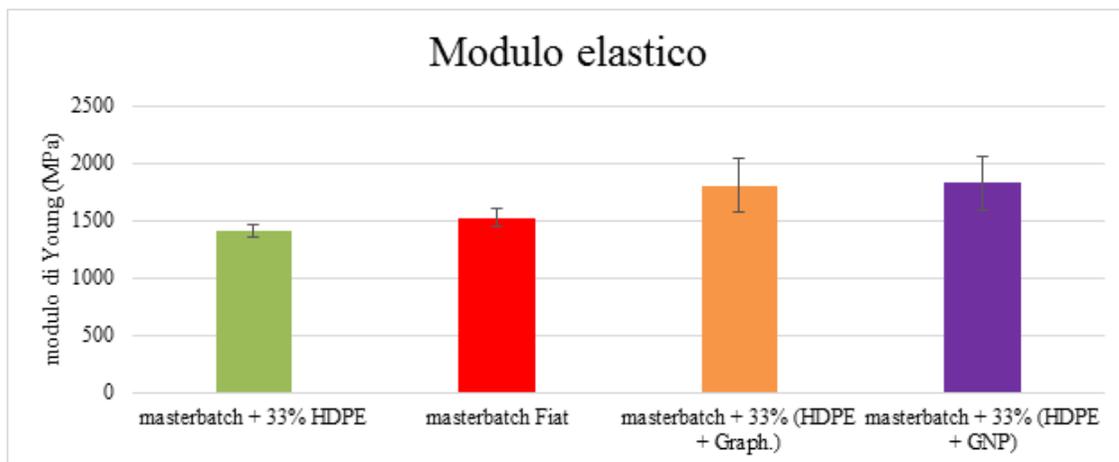
Il test è stato condotto direttamente sui seguenti materiali:

- masterbatch Fiat;
- masterbatch + 33% HDPE;
- masterbatch + 33% (HDPE + Graph.);
- masterbatch + 33% (HDPE + GNP)

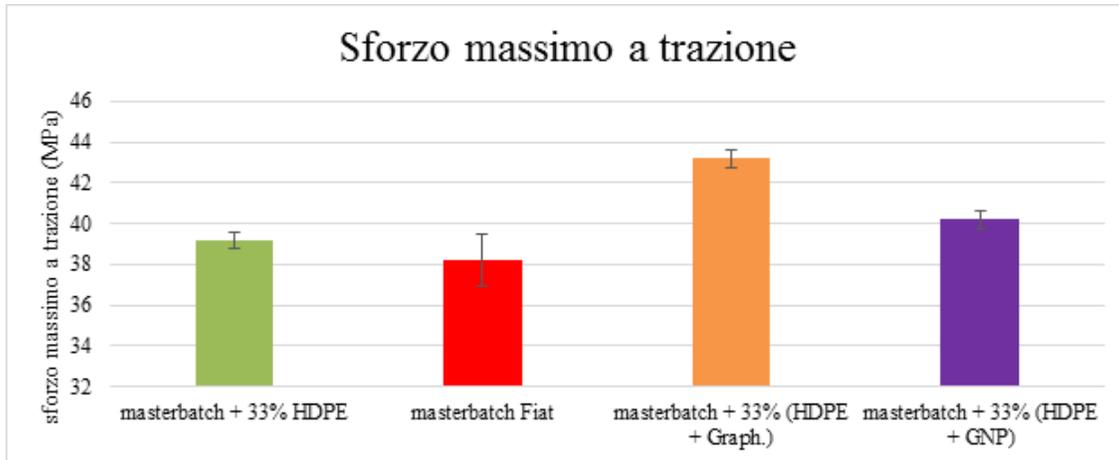
al fine di valutare l'effetto dell'aggiunta di rinforzanti carboniosi nei nanocompositi.

Invece non sono state effettuate prove sull'HDPE poichè i valori delle proprietà meccaniche più importanti sono facilmente reperibili in letteratura oppure è possibile considerare il modulo di Young pari a 0,8 GPa (tabella 3.1). Normalmente, per l'HDPE, il modulo di Young si trova nel range 0,4-1,2 GPa, la resistenza a trazione varia nell'intervallo 20-40 MPa e l'allungamento percentuale varia nell'intervallo 20-130% [31].

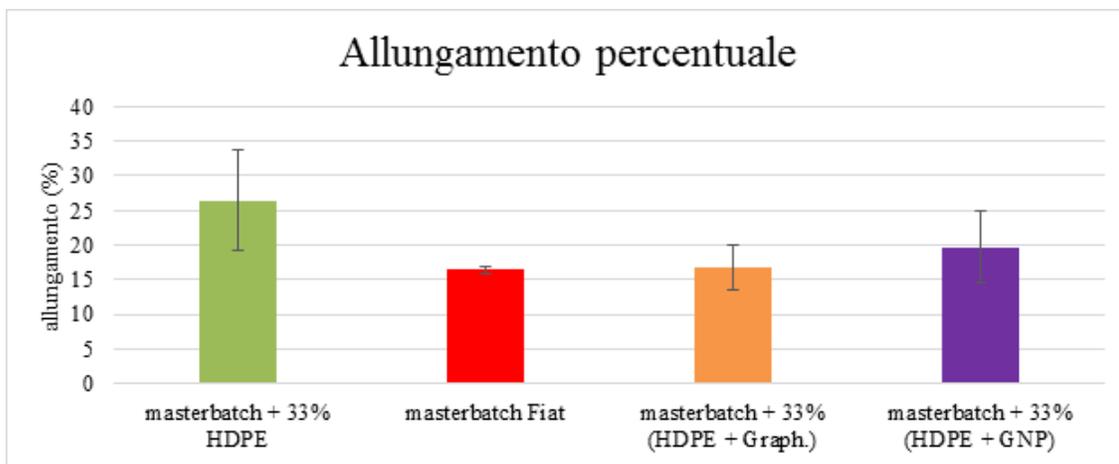
Per ciascuno dei 4 materiali precedentemente elencati sono state condotte le prove di trazione su 5 campioni, dei cui risultati in termini di modulo di Young, sforzo massimo a trazione e allungamento percentuale è stata calcolata la media aritmetica. Tali valori sono riportati nei diagrammi in figura 4.1 e in tabella 4.1.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.1: Diagrammi a barre che riportano i valori di modulo di Young (a), di sforzo massimo a trazione (b) e di allungamento percentuale a rottura (c) dei quattro materiali analizzati con la prova di trazione.

Tabella 4.1: Valori del modulo di Young, dello sforzo massimo a rottura e dell'allungamento percentuale a rottura ricavati dalle prove di trazione, con le relative variazioni percentuali di suddette grandezze in riferimento al masterbatch Fiat.

	HDPE ^(a)	masterbatch + 33% HDPE	masterbatch Fiat	masterbatch + 33% (HDPE + Graph.)	masterbatch + 33% (HDPE + GNP)
E (MPa)	1000	1415 (±55)	1526 (±73)	1806 (±234)	1825 (±238)
$\Delta E/E_0$ (%)	-34,5	-7,27	0	18,3	19,6
σ_T (MPa)	26,0	39,2 (±0,41)	38,2 (±1,30)	43,2 (±0,45)	40,2 (±0,45)
$\Delta\sigma_T/\sigma_{T0}$ (%)	-31,9	2,53	0	13,1	5,24

Tabella 4.1: Continua.

	HDPE^(a)	masterbatch + 33% HDPE	masterbatch Fiat	masterbatch + 33% (HDPE + Graph.)	masterbatch + 33% (HDPE + GNP)
AI (%)	≥50,0	26,4 (±7,28)	16,4 (±0,62)	16,9 (±3,26)	19,7 (±5,11)
ΔAI/AI₀ (%)	≥205	61,2	0	2,93	20,4

(a) Dati da LyondellBasell Lupolen® 5031 L HDPE, Injection Molding Grade (www.matweb.com).

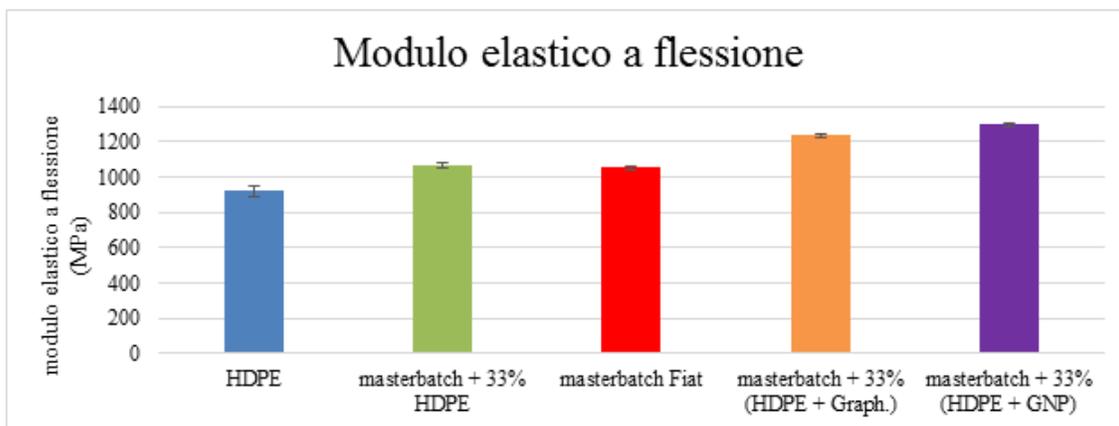
Come prevedibile, l'aggiunta di nanocariche carboniose nell'HDPE conferisce un effetto sia rinforzante che infragilente nei nanocompositi analizzati. Si può dire con maggior certezza che aumenta la rigidezza, da un minimo di circa 600 MPa nel caso del masterbatch + 33% HDPE fino a circa 1 GPa di differenza rispetto alla sola matrice non caricata nel caso di nanocompositi ibridi HDPE/nanotubi/grafene. I valori di sforzo massimo a trazione si avvicinano al limite superiore (≈ 40 MPa) dell'intervallo relativo all'HDPE non caricato; mentre i valori di allungamento percentuale a rottura si avvicinano al limite inferiore ($\approx 20\%$) dell'intervallo relativo all'HDPE non caricato. Il masterbatch Fiat presenta una maggior rigidezza rispetto al masterbatch + 33% HDPE a causa della differenza di percentuale in peso di nanotubi dispersi. Si deve notare anche l'effetto "additivo" di rinforzanti nanotubi di carbonio/grafite e nanotubi di carbonio/grafene, con quest'ultimo caratterizzato da una, seppur lieve, maggiore rigidezza dato l'elevato modulo di Young intrinseco del grafene. Dal punto di vista della resistenza a trazione, il materiale caratterizzato dalle migliori prestazioni risulta essere il masterbatch + 33% (HDPE + Graph.), con un 13% di differenza rispetto al masterbatch Fiat, il quale risulta essere quello meno resistente, addirittura sotto al masterbatch + 33% HDPE. Ciò potrebbe essere dovuto alla difficoltà di dispersione dei nanotubi di carbonio, con conseguente addensamento in alcune zone del nanocomposito e presenza di altre zone caratterizzate da una loro bassa concentrazione. Dunque, il masterbatch Fiat, contenendo più nanotubi rispetto alla versione diluita con HDPE, può essere caratterizzato da un'elevata concentrazione di difetti che provocano la nucleazione e la crescita di cricche che portano a rottura il campione. Lo stesso problema di agglomerazione ed addensamento in alcune zone può presentarsi con l'uso di grafene al posto della grafite. Per quanto concerne l'allungamento percentuale dei nanocompositi, il campione con la minore duttilità risulta essere il masterbatch Fiat, con un lieve aumento di allungamento percentuale nel caso del masterbatch + 33% (HDPE + GNP). Da notare un incremento del 61,2% della duttilità del masterbatch + 33% HDPE rispetto al masterbatch Fiat, tutto ciò con una differenza di solo il 2% in peso di nanotubi di carbonio presenti. Comunque, se un incremento della quantità di nanotubi di carbonio determina un aumento della fragilità dei nanocompositi, non può essere così prevedibile allo stesso modo il fatto che la stessa percentuale in peso di grafene e di grafite conferiscono una sostanziale differenza in termini di duttilità. Il masterbatch + 33% (HDPE + GNP) è caratterizzato da un incremento dell'allungamento a rottura di 20,4%, confrontato con i soli 2,93% del masterbatch + 33% (HDPE + Graph.); ciò si potrebbe attribuire all'elevata interfaccia tra polimero e nanoplacchette di grafene.

4.1.2 Prove di flessione a tre punti

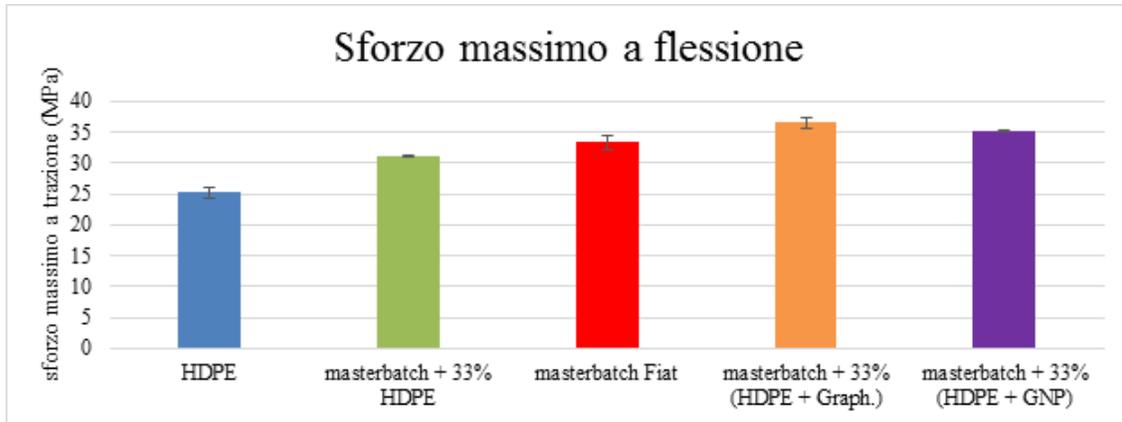
Una delle condizioni di carico che più frequentemente si verificano in fase di esercizio è quella di flessione; da ciò si evince l'utilità di eseguire prove di flessione a tre punti sui nanocompositi oggetto di studio. Da tali test è possibile ricavare valori di modulo elastico a flessione (E_f), sforzo massimo a flessione (σ_{Fm}) e deformazione corrispondente allo sforzo massimo (ε_{Fm}) che, in maniera analoga alle prove di trazione, rappresentano grandezze di fondamentale importanza nel caso si dovesse progettare un componente sollecitato prevalentemente a flessione. Anche in questo caso sono state condotte prove di flessione a tre punti al fine di valutare l'effetto rinforzante dell'incorporamento di nanotubi di carbonio, grafite e grafene nella matrice di polietilene ad alta densità. Nella prova di flessione a tre punti, a differenza di quella a trazione, è stato esaminato anche l'HDPE non caricato, poiché i risultati della prova dipendono anche dalla geometria del provino; dunque, al fine di ottenere dei risultati comparabili, è necessario studiare provini che hanno la stessa forma e le stesse dimensioni. Di seguito si elencano i materiali esaminati con le prove di flessione a tre punti:

- HDPE;
- masterbatch + 33% HDPE;
- masterbatch Fiat;
- masterbatch + 33% (HDPE + Graph.);
- masterbatch + 33% (HDPE + GNP).

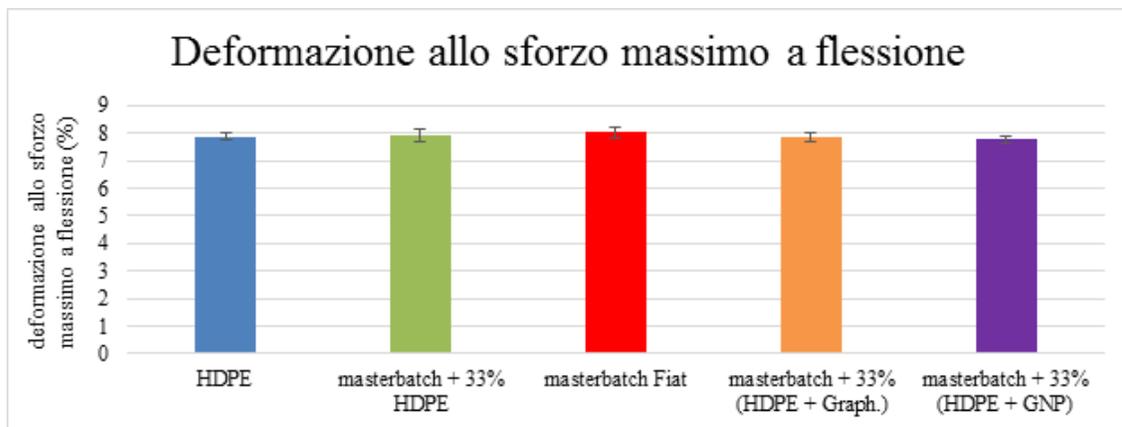
Per ciascun materiale sono stati analizzati 5 differenti provini e sono stati calcolati i valori medi del modulo elastico a flessione, dello sforzo massimo ammissibile a flessione e della deformazione corrispondente allo sforzo massimo e le loro variazioni percentuali rispetto al materiale di riferimento, il masterbatch Fiat. I risultati ottenuti sono stati riportati in figura 4.2 e in tabella 4.2.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2: Diagrammi a barre che riportano i valori di modulo elastico a flessione (a), di sforzo massimo a flessione (b) e di deformazione in corrispondenza dello sforzo massimo (c) dei cinque materiali analizzati con la prova di flessione a tre punti.

Tabella 4.2: Valori del modulo elastico a flessione, dello sforzo massimo a flessione e della deformazione in corrispondenza dello sforzo massimo ricavati dalle prove di flessione a tre punti, con le relative variazioni percentuali di suddette grandezze in riferimento al masterbatch Fiat.

	HDPE	masterbatch + 33% HDPE	masterbatch Fiat	masterbatch + 33% (HDPE + Graph.)	masterbatch + 33% (HDPE + GNP)
E_f (MPa)	920 ($\pm 29,86$)	1054 ($\pm 15,17$)	1066 ($\pm 8,94$)	1236 ($\pm 13,42$)	1298 ($\pm 8,37$)
$\Delta E_f/E_{f0}$ (%)	-13,7	-1,13	0	15,9	21,8
σ_{Fm} (MPa)	25,2 ($\pm 0,85$)	33,3 ($\pm 0,22$)	31,1 ($\pm 1,16$)	36,5 ($\pm 0,75$)	35,2 ($\pm 0,16$)

Tabella 4.2: Continua.

	HDPE	masterbatch + 33% HDPE	masterbatch Fiat	masterbatch + 33% (HDPE + Graph.)	masterbatch + 33% (HDPE + GNP)
$\Delta\sigma_{Fm}/\sigma_{Fm0}$ (%)	-19	7,01	0	17,2	13,1
ϵ_{Fm} (%)	7,85 ($\pm 0,13$)	8,02 ($\pm 0,23$)	7,94 ($\pm 0,21$)	7,85 ($\pm 0,19$)	7,76 ($\pm 0,11$)
$\Delta\epsilon_{Fm}/\epsilon_{Fm0}$ (%)	-1,13	1,01	0	-1,13	-2,27

Come prevedibile l'aggiunta di nanocariche carboniose determina un aumento della rigidità e della resistenza a flessione rispetto all'HDPE non caricato. In particolare la rigidità aumenta con la percentuale dei nanotubi dispersi; di conseguenza, il masterbatch Fiat risulta più rigido del masterbatch + 33% HDPE. Anche nel caso di nanocompositi ibridi soggetti a flessione si può notare l'effetto sinergico nanotubi di carbonio/grafite (circa 16% in più rispetto al masterbatch Fiat) e nanotubi di carbonio/grafene (circa 22% rispetto al masterbatch Fiat). Il maggior incremento del modulo elastico del masterbatch + 33% (HDPE + GNP) rispetto a quello del masterbatch + 33% (HDPE + Graph.) è dovuto al più elevato contributo del grafene rispetto alla grafite, dato che quest'ultimo è caratterizzato da una rigidità minore rispetto al primo.

Anche dall'andamento della resistenza a flessione, valutata in base allo sforzo massimo ammissibile a flessione, è possibile confermare la presenza di un effetto additivo di nanotubi di carbonio/grafite (circa 17% in più rispetto al masterbatch Fiat) e di nanotubi di carbonio/grafene (circa 13% in più rispetto al masterbatch Fiat). Nonostante la rigidità maggiore del grafene rispetto alla grafite, quest'ultimo materiale, in maniera analoga al comportamento a trazione, conferisce un valore di resistenza a flessione più elevato. Sembra che la facilità con cui le nanoplacchette di grafene si agglomerano provoca la formazione di zone con una densità maggiore di rinforzante, in altre zone povere di rinforzante diminuisce l'interfaccia grafene-matrice polietilenica. Allo stesso modo, la facilità di aggregazione dei nanotubi di carbonio determina una minore resistenza a flessione del masterbatch Fiat rispetto al masterbatch + 33% HDPE.

I valori di deformazione dei nanocompositi corrispondenti allo sforzo massimo a flessione non variano di molto rispetto a quello dell'HDPE non caricato (con poco più del 2% di differenza tra l'HDPE e il masterbatch + 33% HDPE). Comunque, dai valori medi riportati, risulta interessante osservare un lieve incremento della deformazione rispetto all'HDPE, a sua volta superata dal masterbatch + 33% HDPE. Ciò potrebbe essere attribuito alla più elevata flessibilità dei nanotubi di carbonio rispetto alla matrice. Invece, nei due nanocompositi ibridi l'effetto additivo determina un aumento del modulo elastico a flessione e dello sforzo massimo a flessione sia rispetto all'HDPE che rispetto al masterbatch Fiat, a scapito della flessibilità, la quale rimane invariata rispetto a quella dell'HDPE nel caso del masterbatch + 33% (HDPE + Graph.) e diminuisce lievemente nel caso del masterbatch + 33% (HDPE + GNP). Dunque, l'utilizzo di un nanomateriale dotato di caratteristiche eccellenti di

flessibilità, come il grafene, non conferisce lo stesso effetto nei nanocompositi ibridi oggetto di studio.

4.2 Analisi termica

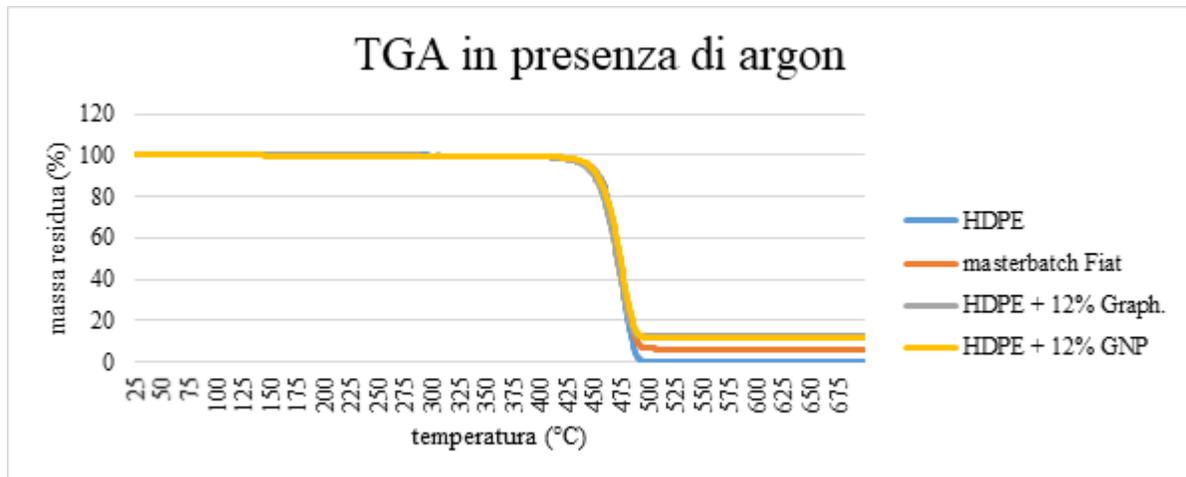
Durante la messa in opera dei componenti utilizzati in campo automobilistico può accadere che essi siano soggetti a temperature elevate e i nanocompositi di cui sono fatti questi componenti possono essere particolarmente sensibili alle temperature di utilizzo. In base a queste considerazioni sono state eseguite prove sperimentali con l'analisi termogravimetrica (TGA) e con la calorimetria differenziale a scansione (DSC). Queste due tecniche sono tra le più utilizzate in quanto da questi tipi di analisi possono essere studiati in dettaglio gli effetti termici, come le trasformazioni di fase o le transizioni da uno stato vetroso, caratterizzato da ridotta mobilità delle macromolecole, a uno stato "gommoso", in cui le macromolecole posseggono maggior libertà di movimento rispetto alla condizione di stato vetroso. Di seguito verranno presentati i risultati relativamente alla TGA e alla DSC.

4.2.1 Analisi termogravimetrica

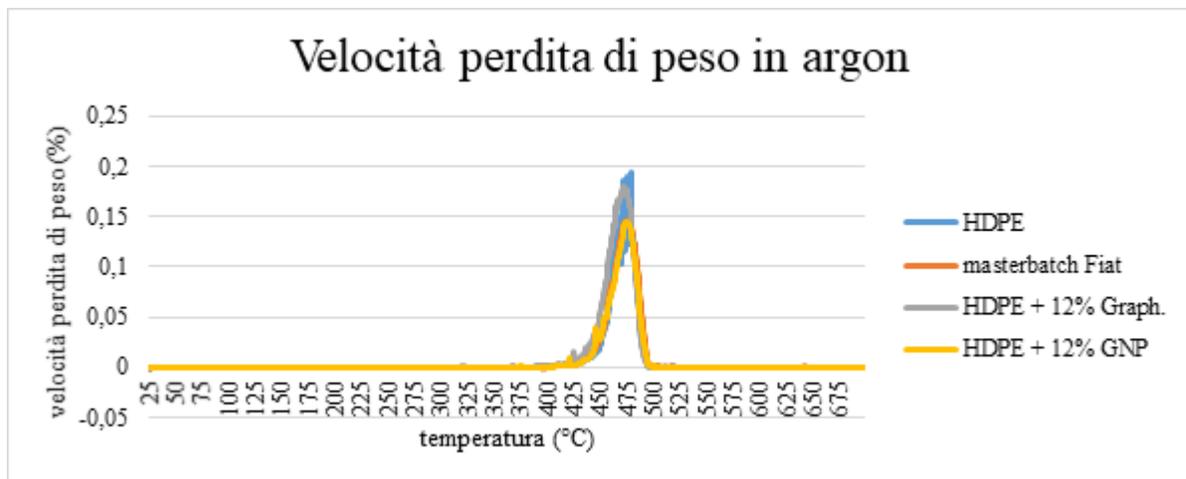
Con l'analisi termogravimetrica (o TGA) sono stati studiati i processi di degradazione che avvengono sia sull'HDPE non caricato che sui suoi nanocompositi caricati con rinforzanti carboniosi. Poiché, come si vedrà successivamente, le diverse cariche introdotte determinano un comportamento diverso in fase di degradazione, sono stati analizzati i seguenti materiali:

- HDPE;
- masterbatch Fiat;
- HDPE + 12% Graph.;
- HDPE + 12% GNP;
- masterbatch + 33% HDPE;
- masterbatch + 33% (HDPE + Graph.);
- masterbatch + 33% (HDPE + GNP).

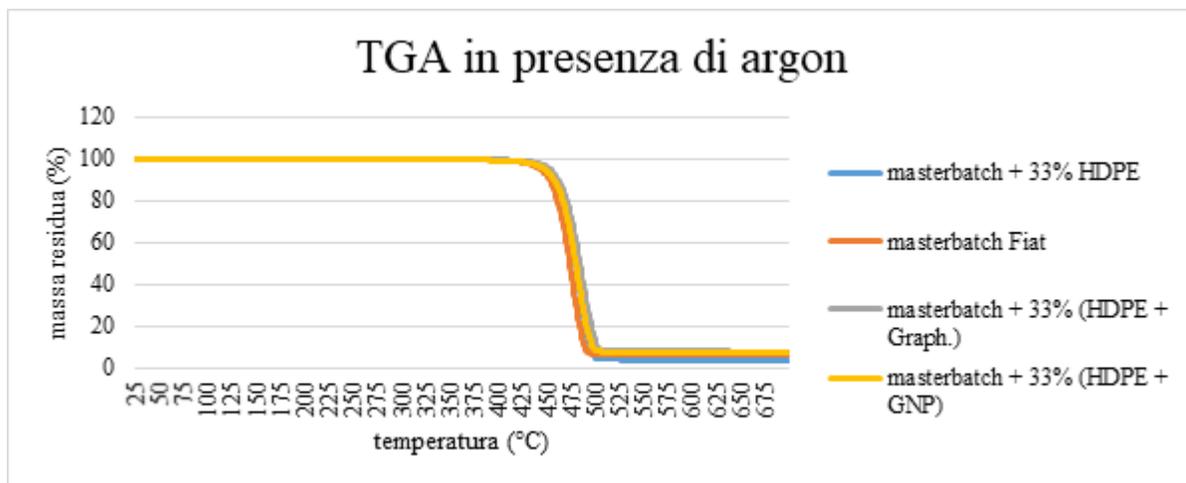
Le analisi sono state condotte sia in flusso di argon che in flusso d'aria, nel primo caso al fine di valutare i fenomeni di degradazione termica, nel secondo caso per studiare invece i fenomeni di degradazione termossidativa. Ad ogni modo, in entrambi i casi sono stati ricavati i valori delle temperature di inizio degradazione e di velocità massima di degradazione (indicate rispettivamente come T_5 e T_{50}) e la massa residua alla fine del processo di riscaldamento. Si riportano i risultati in figura 4.3 e in tabella 4.3.



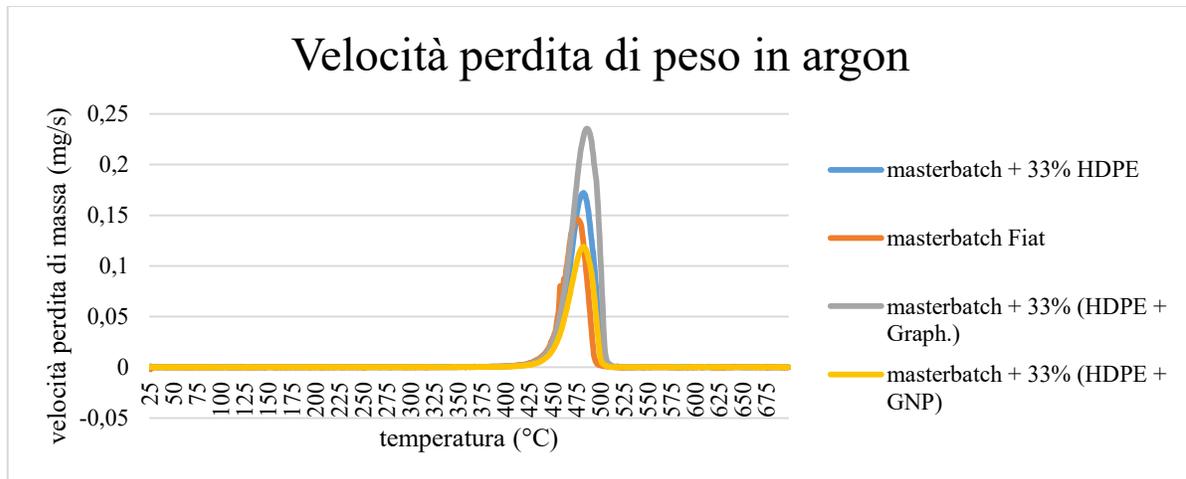
(a)



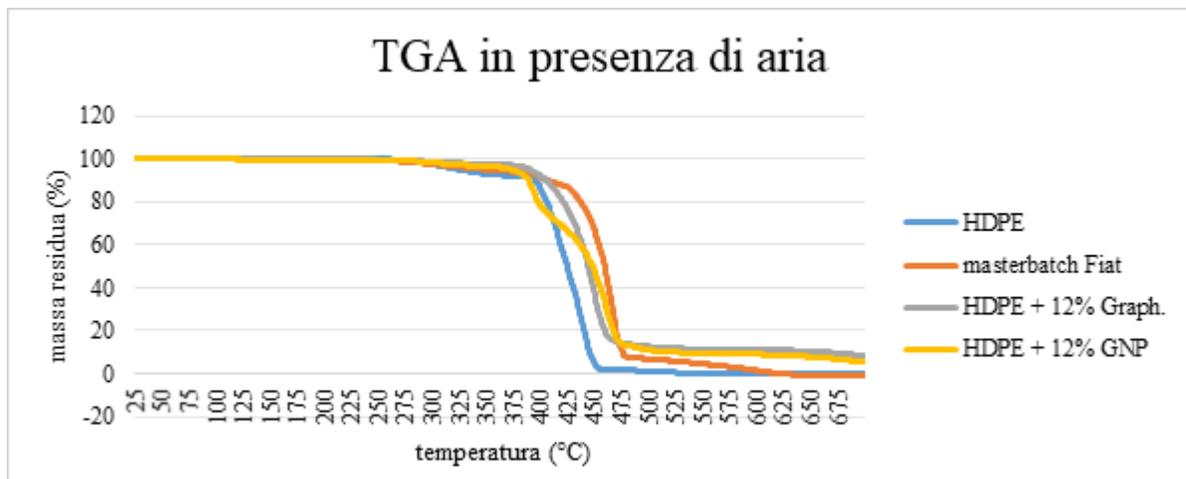
(b)



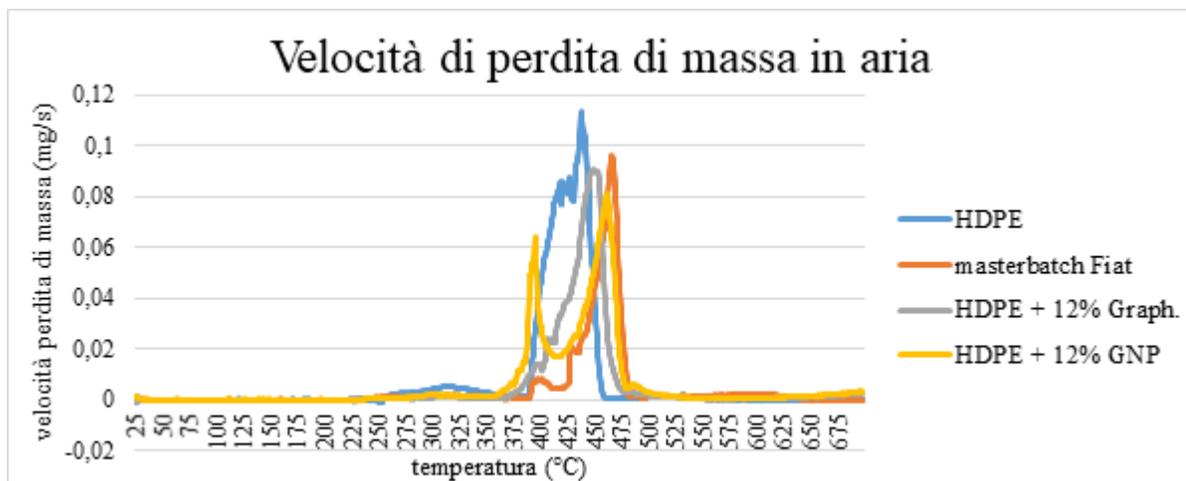
(c)



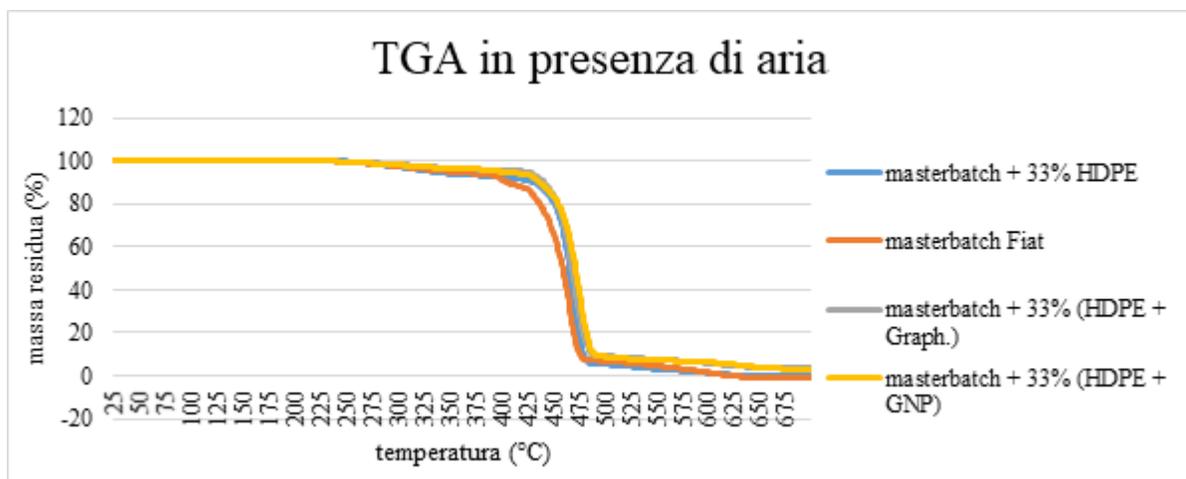
(d)



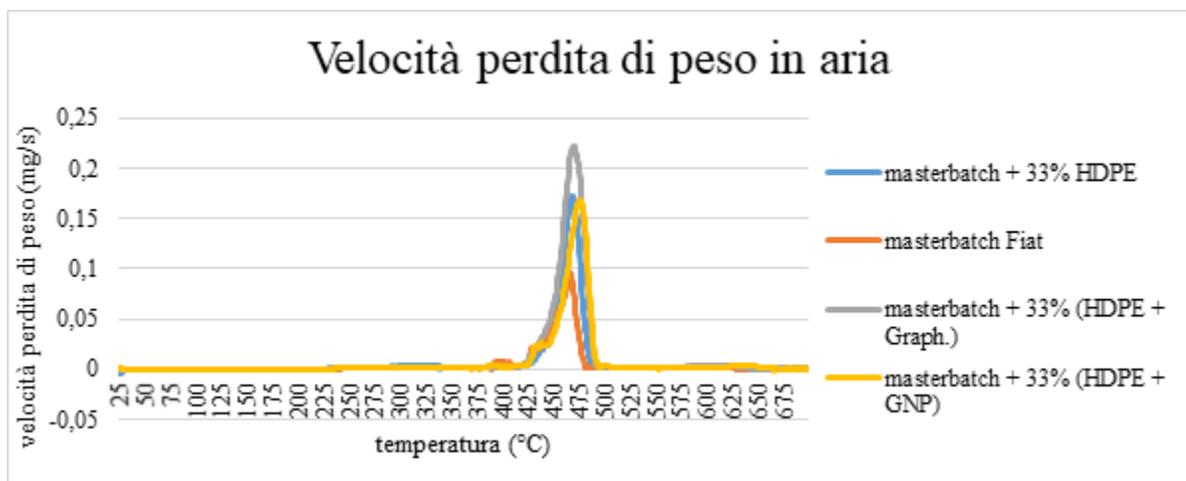
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 4.3: Termogravigrammi in argon (a, c) e in aria (e, g) dell'HDPE, del masterbatch Fiat e degli altri nanocompositi prodotti, con le funzioni derivate dei relativi termogravigrammi sia in argon (b, d) che in aria (f, h).

Tabella 4.3: Risultati ottenuti dalle analisi termogravimetriche, condotte sia in condizioni di flusso di argon che di aria, dell'HDPE, del masterbatch Fiat e degli altri nanocompositi prodotti. T_5 = temperatura corrispondente alla perdita di peso del 5% rispetto al peso iniziale del materiale analizzato; T_{50} = temperatura corrispondente alla perdita di peso del 50% rispetto al peso iniziale del materiale analizzato.

	in argon			in aria		
	T_5 (°C)	T_{50} (°C)	massa residua (%)	T_5 (°C)	T_{50} (°C)	massa residua (%)
HDPE	444,1	471,7	0	325	424,2	0
masterbatch Fiat	443,3	473,3	5,9	351,7	459,2	0
HDPE + 12% Graph.	440,8	470,8	12,2	390	444,2	8,2
HDPE + 12% GNP	445,8	474,2	11,6	373,3	448,3	5,2
masterbatch + 33% HDPE	449,2	480	3,6	335	465,8	0
masterbatch + 33% (HDPE + Graph.)	453,3	484,2	7,6	422,5	468,3	3,5
masterbatch + 33% (HDPE + GNP)	448,3	480	7	402,5	471,7	2,9

Dai termogravigrammi riportati in figura 4.3 (a, c) e dai dati riportati in tabella 4.3 si può osservare come l'aggiunta di una sola carica, non importa la quantità rispetto alla matrice, non modifica le temperature di inizio degradazione e di velocità massima di degradazione termica; solo nel caso del masterbatch + 33% HDPE si registra una variazione di quest'ultima temperatura di circa 9°C rispetto a quella corrispondente all'HDPE non caricato. Ciò potrebbe spiegarsi col fatto che, sebbene il masterbatch Fiat contenga più nanotubi di carbonio rispetto al masterbatch + 33% HDPE, i nanotubi sembrerebbero meglio distribuiti nel secondo campione, e quindi non si verifica la formazione di zone povere di nanotubi che iniziano a degradare prima. Alla fine quello che sicuramente varia tra il processo di degradazione della sola matrice e i nanocompositi prodotti è la percentuale della massa residua del campione rispetto a quella iniziale; la massa residua risulterà nulla per l'HDPE non caricato, non nulla per quanto riguarda gli altri campioni analizzati. Dalla percentuale di massa residua è possibile altresì verificare la percentuale in peso totale di nanocariche aggiunte alla matrice polietilenica, poiché la degradazione termica di tali rinforzanti è trascurabile o addirittura assente. Si può osservare che la massa residua dei campioni si avvicina quasi ai valori delle percentuali in peso delle nanocariche indicati in tabella 3.5. Lo stesso non si può affermare nel caso di degradazione termossidativa, poiché tale fenomeno di degradazione non avviene solo nella matrice polietilenica, ma anche, totalmente o in parte, nei rinforzanti. Dalla tabella 4.3 sembra che si perda traccia dei nanotubi di carbonio a seguito della degradazione termossidativa, mentre si può notare una massa residua non nulla nel caso di campioni caricati con grafite e grafene, sebbene tali valori risultino inferiori rispetto a quelli che si

otterrebbero in caso di degradazione termica. Sempre nel caso di degradazione termossidativa è possibile osservare una percentuale di massa residua di grafite maggiore di quella del grafene; questo risultato potrebbe attribuirsi al fatto che la combustione, essendo un fenomeno che “consuma” inizialmente gli strati superficiali e successivamente quelli più profondi, è influenzata in maniera considerevole dall’area superficiale specifica, cioè il rapporto tra l’area superficiale totale del materiale e la sua massa. Il grafene, possedendo un’area superficiale specifica maggiore di quella della grafite, è maggiormente sensibile al fenomeno di combustione. Con riferimento alla degradazione termica, infine, si deve notare che il nanocomposito ibrido masterbatch + 33% (HDPE + Graph.) ritarda di circa 9°C e di circa 13°C le temperature di inizio degradazione e di massima velocità di degradazione; invece il nanocomposito ibrido masterbatch + 33% (HDPE + GNP) ritarda in maniera significativa la temperatura di massima velocità di degradazione. Entrambi questi fenomeni possono essere spiegati con la migrazione e la formazione di uno strato superficiale di grafite o grafene e nanotubi di carbonio man mano che gli strati superficiali di polietilene vengono degradati e consumati, ritardando di circa una decina di gradi centigradi l’ulteriore degradazione degli strati di polietilene sottostanti. Questo fenomeno sarebbe analogo a quello descritto da *Bocchini e colleghi* [29] nel caso di nanocompositi LLDPE/MWCNT. Questo fenomeno sembrerebbe però maggiormente facilitato dalla sinergia dei rinforzanti di diversa natura e aventi diverso fattore di forma (o *aspect ratio* in inglese). Dai diagrammi di figura 4.3 b-d che riportano la velocità della perdita di massa in funzione della temperatura del campione è possibile osservare che l’HDPE non caricato presenta una serie di picchi attribuibili allo sviluppo di diversi prodotti gassosi sviluppati a seguito del processo di pirolisi; i nanocompositi, invece, presentano un solo picco rilevante.

Invece, osservando le temperature di inizio degradazione termossidativa e di massima velocità di degradazione termossidativa riportate in tabella 4.3, possiamo notare come la differenza tra quelle relative ai nanocompositi e quelle relative all’HDPE non caricato siano aumentate considerevolmente se confrontate con le corrispondenti temperature riguardanti la degradazione termica. Quindi le nanocariche mostrano una maggior efficacia nel caso di degradazione termossidativa. Infatti tutte le temperature di inizio degradazione termossidativa e di maggior velocità di degradazione termossidativa dei nanocompositi sono notevolmente superiori a quelle dell’HDPE non caricato. La nanocarica che influenza maggiormente il ritardo dell’inizio della degradazione termossidativa risulta essere la grafite, seguita dal grafene e dai nanotubi di carbonio; invece quello che più ritarda la velocità massima di degradazione, se si considera la differenza tra T_{50} e T_5 , risultano essere i nanotubi di carbonio, seguiti dal grafene e dalla grafite, nonostante la maggior T_{50} risulta essere quella del nanocomposito ibrido masterbatch + 33% (HDPE + GNP). Ad ogni modo, l’effetto di maggior stabilità termossidativa dei nanocompositi in confronto a quella dell’HDPE può essere spiegato, sempre analogamente a quanto asserito da *Bocchini e colleghi*, tramite la formazione in superficie di composti ciclici poliaromatici che prevengono la diffusione dell’ossigeno negli strati più interni del materiale, ritardando in questo modo il processo di degradazione termossidativa. Anche in questo caso, il fenomeno sembrerebbe maggiormente facilitato dalla sinergia tra nanocariche di diversa natura e di diverso fattore di forma. A differenza del fenomeno di degradazione termica, come si può notare dalla figura 4.3-f, che riporta l’andamento della velocità della perdita di massa in funzione della temperatura del campione, il fenomeno di degradazione termossidativa avviene in due stadi, il primo

attribuibile alla combustione dell'HDPE, il secondo dalla combustione, totale o parziale, delle nanocariche. Il processo di degradazione termossidativa dell'HDPE è caratterizzato da una successione di picchi più o meno rilevanti dovuti ai diversi gas che si sviluppano a seguito della reazione di combustione, completa oppure no. Invece, non si osserva la presenza di due picchi distinti nel caso dei due nanocompositi ibridi masterbatch + 33% (HDPE + Graph.) e masterbatch + 33% (HDPE + GNP).

4.2.2 Calorimetria differenziale a scansione

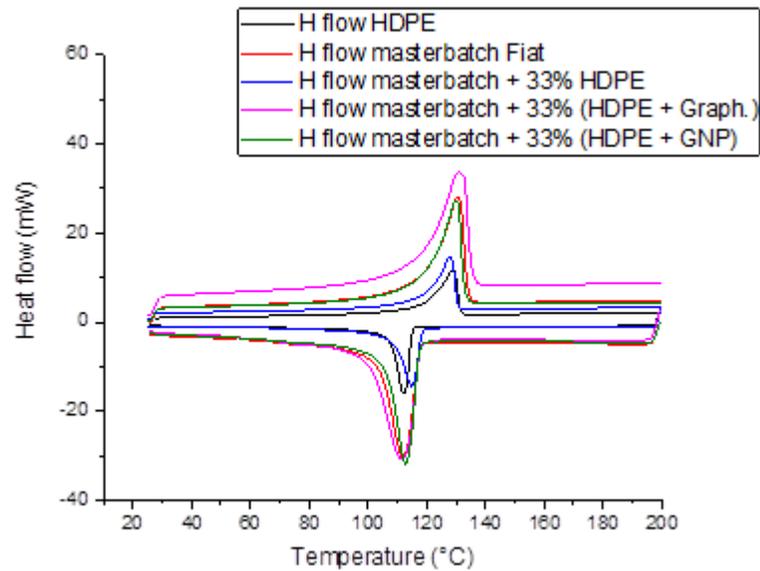
La calorimetria differenziale a scansione (o DSC) è la tecnica di indagine sui materiali maggiormente utilizzata per lo studio delle trasformazioni di fase o delle transizioni da uno stato vetroso, caratterizzato da una maggior rigidità e fragilità del materiale, a uno stato gommoso, in cui il materiale presenta le caratteristiche di un solido viscoso. È possibile studiare tali trasformazioni sia in fase di riscaldamento che in fase di raffreddamento; infatti, tale tecnica è stata utilizzata per valutare nei nanocompositi a matrice polimerica oggetto di studio il grado di cristallinità ottenibile, cioè la frazione espressa in percentuale (di peso o di volume) di fase cristallina rispetto alla quantità totale del materiale. Avvalendosi dell'equazione 3.3 e considerando ΔH pari a 293 J/g nel caso dell'HDPE, si può ricavare il valore del grado di cristallinità χ_c tramite i valori di ΔH_{exp} che si possono ottenere dalla DSC e conoscendo la W_f di ogni nanocomposito dalla tabella 3.5. I valori di ΔH_{exp} corrispondono alle aree sottese dalle curve flusso di calore-temperatura ricavate tramite la DSC in corrispondenza dei picchi di cristallizzazione, i cui punti di massimo possono essere meglio apprezzati tracciando la curva funzione derivata del flusso di calore-temperatura. Considerando la fase di raffreddamento, cioè leggendo il diagramma in direzione delle temperature decrescenti (da destra a sinistra), tali curve presentano prima un massimo e poi un minimo. Tra le due temperature relative al massimo e al minimo della funzione derivata del flusso di calore, in corrispondenza di un'altra temperatura tale funzione si annulla; ricordando dall'analisi matematica che in corrispondenza di un massimo o di un minimo di una funzione la sua derivata è pari a 0, in questa maniera si possono facilmente identificare le temperature di picco.

Al fine di valutare l'influenza delle nanocariche sul grado di cristallinità dei nanocompositi, i seguenti campioni sono stati esaminati con la DSC:

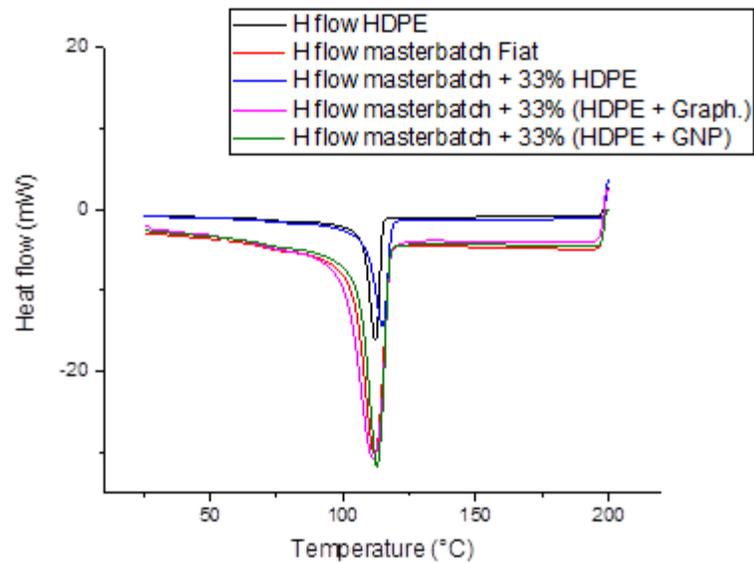
- HDPE;
- masterbatch Fiat;
- masterbatch + 33% HDPE;
- masterbatch + 33% (HDPE + Graph.);
- masterbatch + 33% (HDPE + GNP).

In figura 4.4 sono riportati i tracciati DSC appartenenti ai 5 campioni precedentemente elencati con la rappresentazione delle curve sia di riscaldamento che di raffreddamento (a), con la rappresentazione della sola curva di raffreddamento (b) e con la rappresentazione della funzione derivata della curva di raffreddamento (c). Mentre in tabella 4.4 sono riportati, per ogni campione, i valori delle temperature in corrispondenza dei picchi di cristallizzazione (T_{picco}), la differenza ΔH_{exp} del flusso di calore somministrato al campione analizzato rispetto a quello somministrato al riferimento e il grado di cristallinità χ_c calcolato per ogni materiale

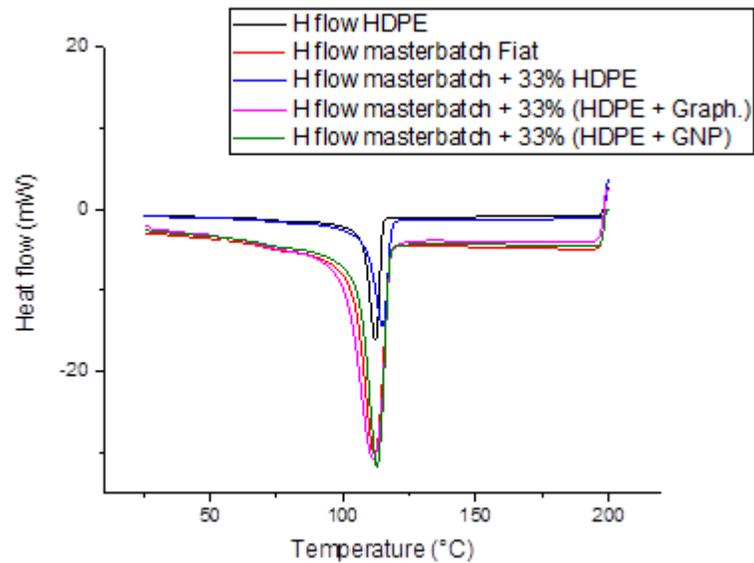
analizzato. Per ricavare le ΔH_{exp} , tramite il software Microsoft Excel si è sottratto il segnale della baseline (vedere paragrafo 3.3.3) a quello sperimentale della DSC relativo a ciascun campione, mentre, sfruttando le possibilità di calcolo più avanzate offerte dal software OriginPro, è stato effettuato il calcolo degli integrali attraverso le aree comprese tra i segnali sperimentali della DSC in corrispondenza dei picchi e quello della baseline.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4: Diagrammi risultanti dalle DSC effettuate sull'HDPE non caricato, sui nanocompositi contenenti solo nanotubi di carbonio e sui nanocompositi ibridi nanotubi/grafite e nanotubi/grafene: (a) rappresentazione del ciclo di riscaldamento e raffreddamento, (b) rappresentazione della sola curva di raffreddamento, (c) rappresentazione della curva funzione derivata della curva di raffreddamento.

Tabella 4.4: Valori delle temperature del picco di cristallizzazione, della differenza di flusso di calore somministrato ai campioni rispetto a quello somministrato al materiale di riferimento e del grado di cristallinità dell'HDPE non caricato e dei nanocompositi oggetto di studio.

	T picco (°C)	ΔH_{exp} (J/g)	χ_c (%)
HDPE	114,51	142,65	51,79
masterbatch Fiat	114,52	172,26	58,79
masterbatch + 33% HDPE	117,42	169,24	60,18
masterbatch + 33% (HDPE + Graph.)	114,05	143,03	77,51
masterbatch + 33% (HDPE + GNP)	115,38	143,15	77,57

Dalla figura 4.4 e dalla tabella 4.4 è possibile osservare come il picco esotermico corrispondente alla solidificazione/cristallizzazione dei nanocompositi non si discosta molto dal valore di 114,51°C relativo all'HDPE; quest'ultimo valore corrisponde a quello ricavato da *Ashraf* [34]. Di conseguenza, si può dimostrare che le nanocariche non influiscono in maniera evidente sull'intervallo di temperature in cui avviene il processo di cristallizzazione. È interessante notare il fatto che si ottengono valori simili di calore latente di solidificazione sia nel caso dell'HDPE non caricato che dei nanocompositi ibridi, mentre l'aggiunta di soli nanotubi incrementa il valore del calore latente di solidificazione di almeno 27 J/g. Infine,

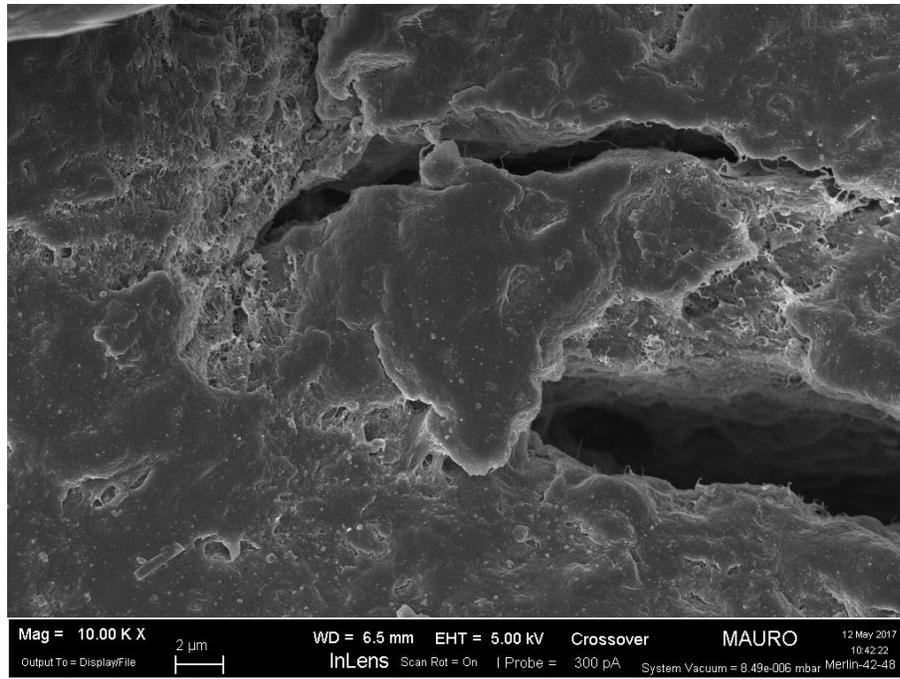
come prevedibile dall'equazione 3.3, l'aggiunta di nanocariche e la conseguente diminuzione della frazione in peso della matrice comportano un aumento del grado di cristallinità dei nanocompositi. Tale risultato è in linea col fatto che un aumento della percentuale di rinforzanti fa aumentare anche l'area interfacciale tra nanocariche e matrice; la nucleazione dei cristalli è favorita proprio in corrispondenza di tali interfacce.

4.3 Microscopia elettronica a scansione

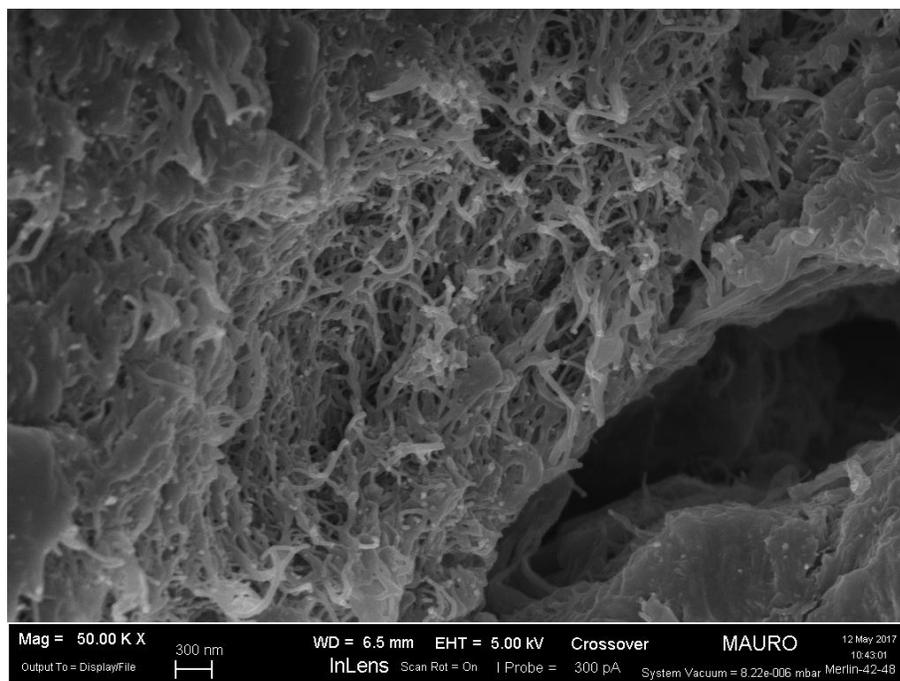
La tecnica della microscopia elettronica a scansione (o SEM), grazie all'utilizzo di un fascio di elettroni primari focalizzato sulla superficie dei campioni, permette la visualizzazione di immagini a ingrandimento e risoluzione più elevata rispetto al microscopio ottico, il cui segnale proviene invece dalla trasmissione o dalla riflessione di un fascio luminoso primario incidente sul provino. La diversa capacità di ingrandimento dei due strumenti (con differenze di tre ordini di grandezza) è dovuta alla minore lunghezza d'onda di de Broglie del fascio elettronico rispetto alla lunghezza d'onda del fascio luminoso del microscopio ottico. Per questi motivi la morfologia dei nanocompositi oggetto di studio è stata osservata al microscopio elettronico a scansione ad effetto di campo (FESEM), che si distingue dagli altri microscopi elettronici a scansione per l'emissione "a freddo" di elettroni da una punta di tungsteno sottoposto a un campo elettrico di intensità elevata. Per valutare l'omogeneità di distribuzione dei rinforzanti sono stati osservati i seguenti campioni fratturati a freddo tramite immersione in azoto liquido e successivamente metallizzati con cromo:

- masterbatch Fiat;
- masterbatch + 33% HDPE;
- masterbatch + 33% (HDPE + Graph.);
- masterbatch + 33% (HDPE + GNP).

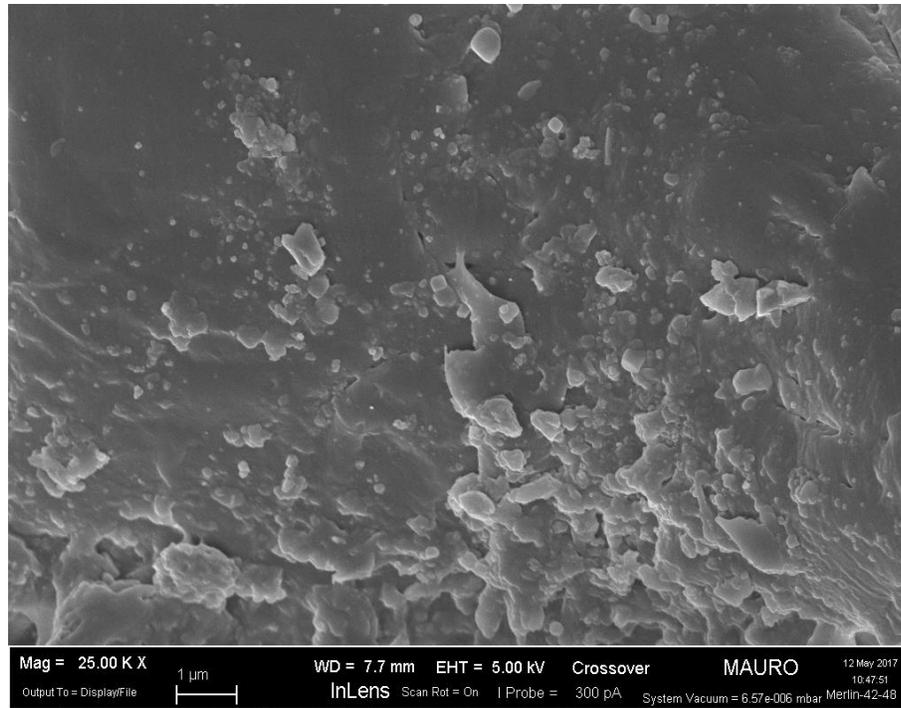
In figura 4.5 si riportano le micrografie di alcune parti del masterbatch Fiat a diversi ingrandimenti. La figura 4.5-a dimostra la presenza di "isole" ad alta concentrazione di nanotubi; a causa dell'elevata difettosità che contraddistingue tali zone si può affermare che proprio in quei punti si innescano fenomeni di formazione di cricche di frattura. Anche in questo modo possono essere spiegati i valori di resistenza a trazione e di duttilità minori rispetto agli altri nanocompositi esaminati. La figura 4.5-b a ingrandimento maggiore, che mette in evidenza l'elevatissima concentrazione di nanotubi di carbonio sulla superficie delle cricche, costituisce un'ulteriore conferma delle considerazioni precedenti. Chiaramente bisogna porre attenzione al fatto che le cricche sono osservate su superfici di frattura, dunque la loro origine non è attribuita a un difetto che si presenta spontaneamente nel materiale, ma è dovuta al processo di frattura. Infine, dalla figura 4.5-c si può affermare che, lontano dalle cricche, i bordi sono costituiti invece da polimero quasi puro e i nanotubi difficilmente affiorano in superficie. Questi ultimi possono essere riconosciuti solo dalla presenza di punti chiari su fondo scuro.



(a)



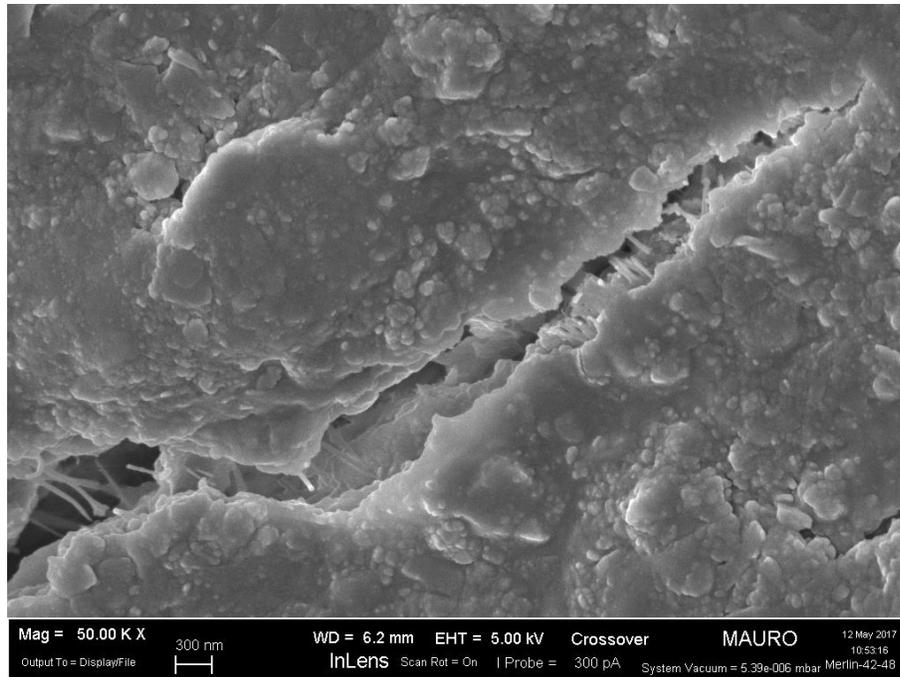
(b)



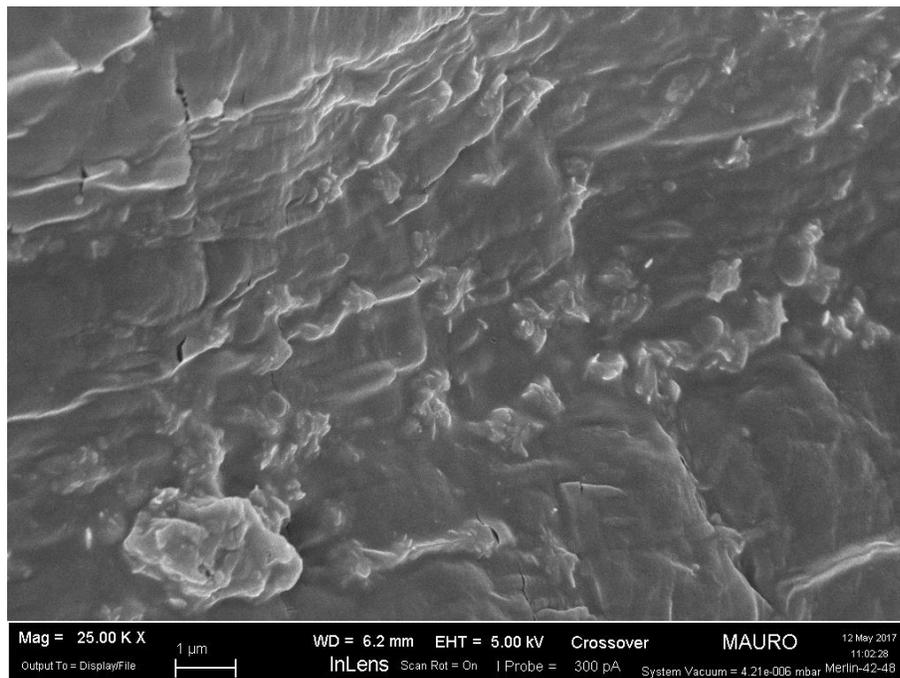
(c)

Figura 4.5: Micrografie SEM del masterbatch Fiat a diversi ingrandimenti.

In figura 4.6 si riportano le micrografie a diversi ingrandimenti delle superfici di frattura del masterbatch + 33% HDPE. Così come si verifica nel masterbatch Fiat, anche in questo materiale i nanotubi di carbonio sono facilmente identificati con dei punti chiari su una superficie a sfondo scuro corrispondente alla matrice polimerica e laddove si trovano isole di nanotubi si formano cricche. Dall'immagine in figura 4.6-a è interessante osservare che alcuni nanotubi hanno provocato fenomeni di *bridging* sulle superfici di frattura, mentre altri sono stati soggetti a fenomeni di *debonding*, cioè la rottura dei legami interfacciali tra il rinforzante e la matrice. Dalle immagini di figura 4.5 che rappresentano superfici di frattura del masterbatch Fiat non si evince la presenza di fenomeni di *bridging*, il che dimostrerebbe la minore resistenza a trazione di questo materiale in confronto al masterbatch + 33% HDPE.



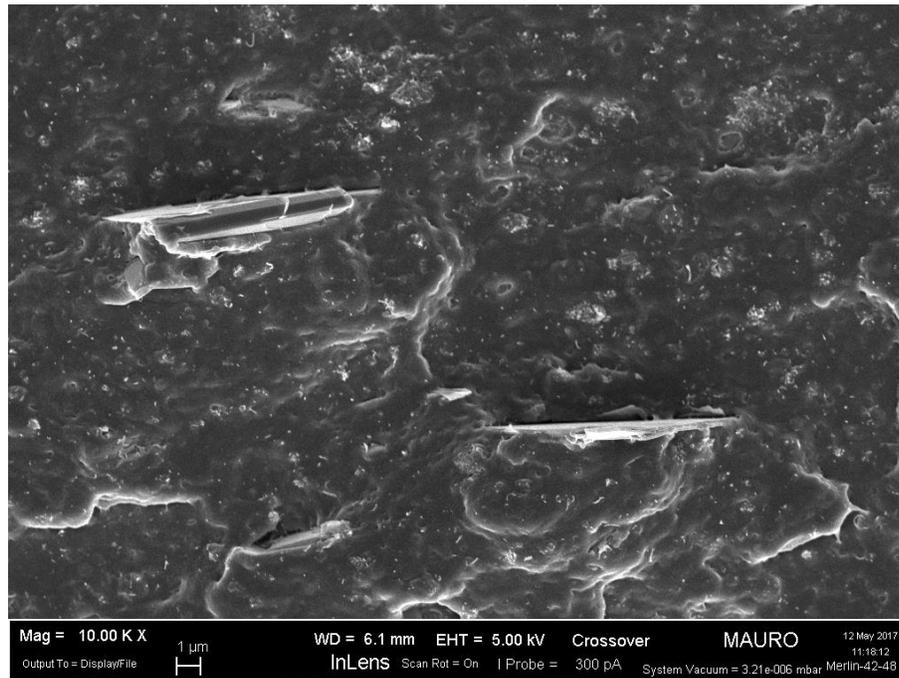
(a)



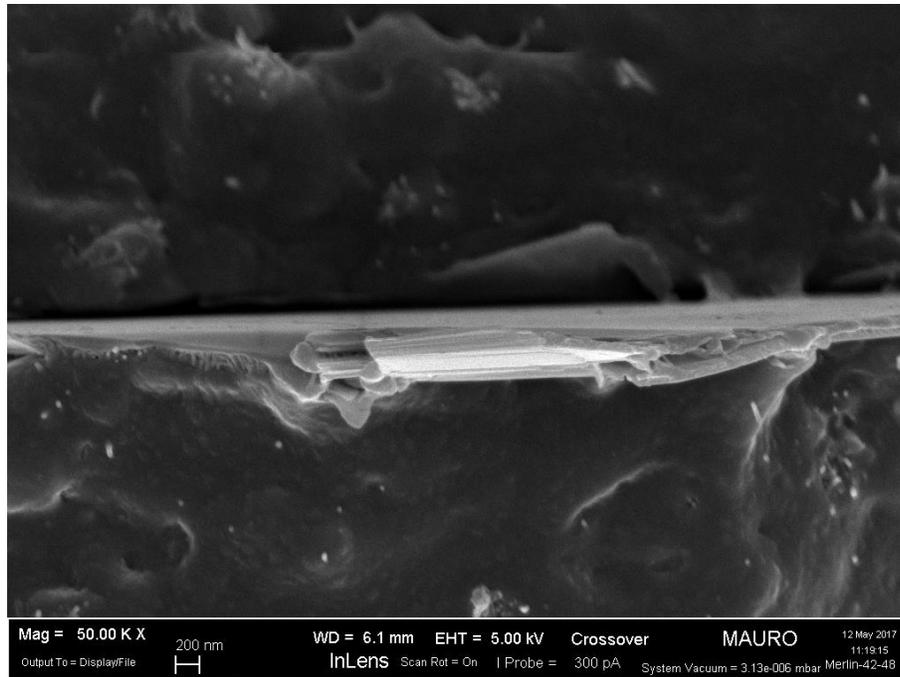
(b)

Figura 4.6: Micrografie SEM del masterbatch + 33% HDPE a diversi ingrandimenti.

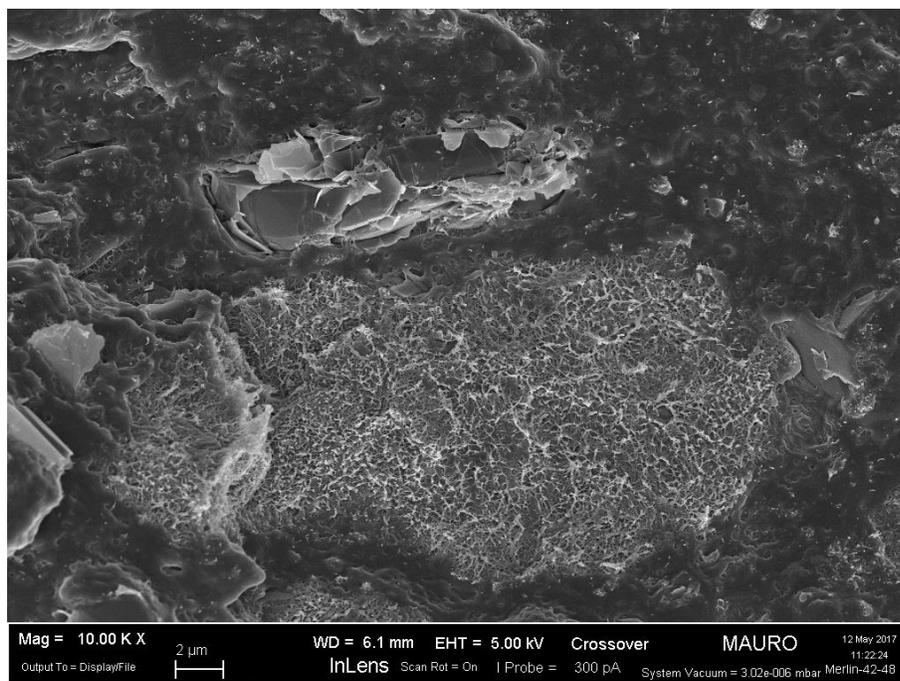
In figura 4.7 si riportano le micrografie di alcune parti del masterbatch + 33% (HDPE + Graph.) a diversi ingrandimenti. Dall'immagine a minore ingrandimento riportata in figura 4.7-a si può desumere il raggiungimento di una buona dispersione sia della grafite che dei nanotubi di carbonio. Entrambi i rinforzanti sono identificati da zone più chiare, in particolare si evidenziano le placchette di grafite disposte perpendicolarmente alla superficie di frattura. Si riporta in figura 4.7-b il "primo piano" di una di queste placchette, di cui si può facilmente osservare la struttura a lamelle sovrapposte. Come viene messo in evidenza dalla figura 4.7-c anche in questo materiale si possono osservare zone con maggiore concentrazione di nanotubi ma, a differenza di ciò che avviene nei materiali precedentemente esaminati, queste possono inglobare alcune placchette di grafite, come meglio evidenziato in figura 4.7-d. Questo fenomeno potrebbe rivelarsi vantaggioso in termini di conducibilità sia elettrica che termica, specialmente se vi fossero dei punti di contatto "efficaci" tra nanotubi di carbonio e grafite; ciò potrebbe causare un effetto sinergico tra i due rinforzanti. Sfortunatamente, come si vedrà in seguito, il contributo negativo della resistenza all'interfaccia alla conducibilità elettrica di questo materiale risulta prevalere rispetto all'effetto di percolazione.



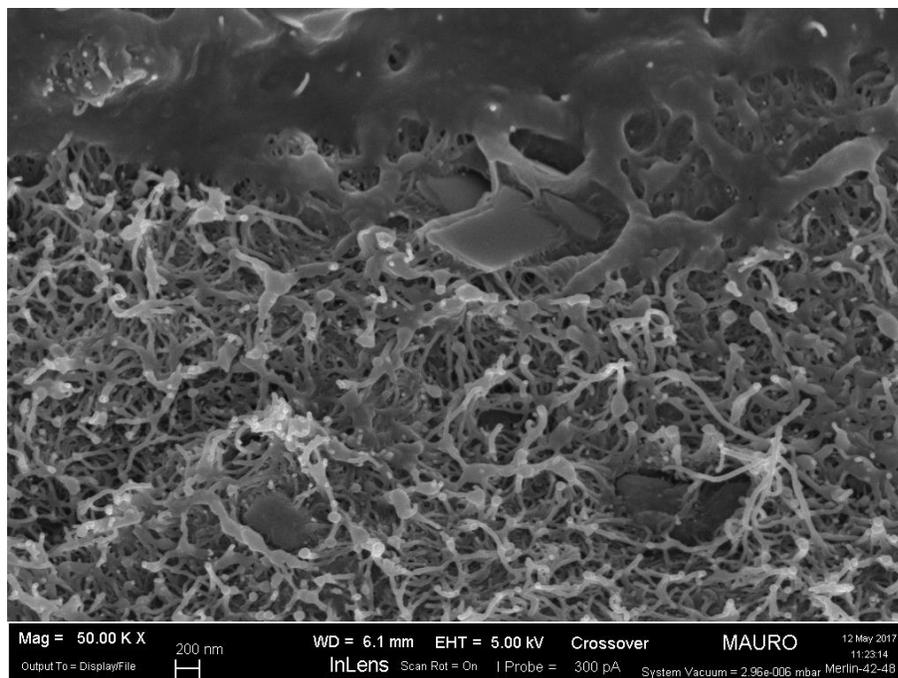
(a)



(b)



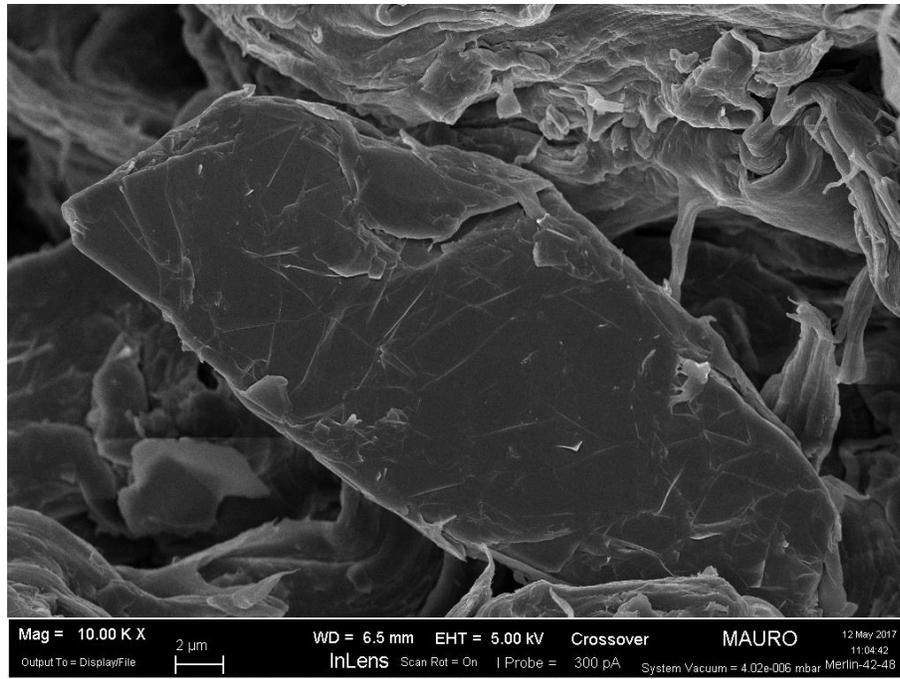
(c)



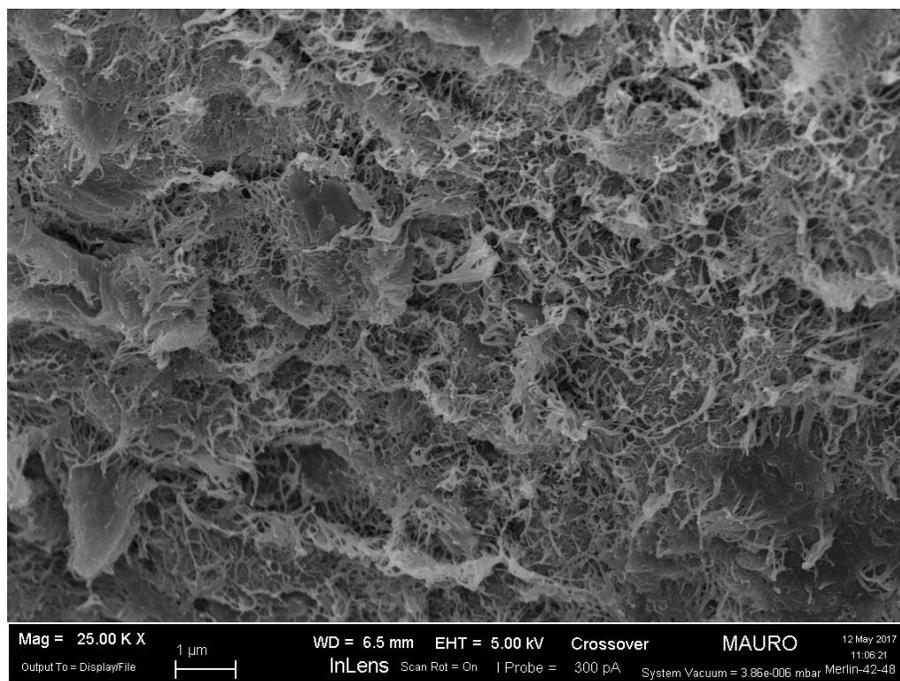
(d)

Figura 4.7: Micrografie SEM del masterbatch + 33% (HDPE + Graph.) a diversi ingrandimenti.

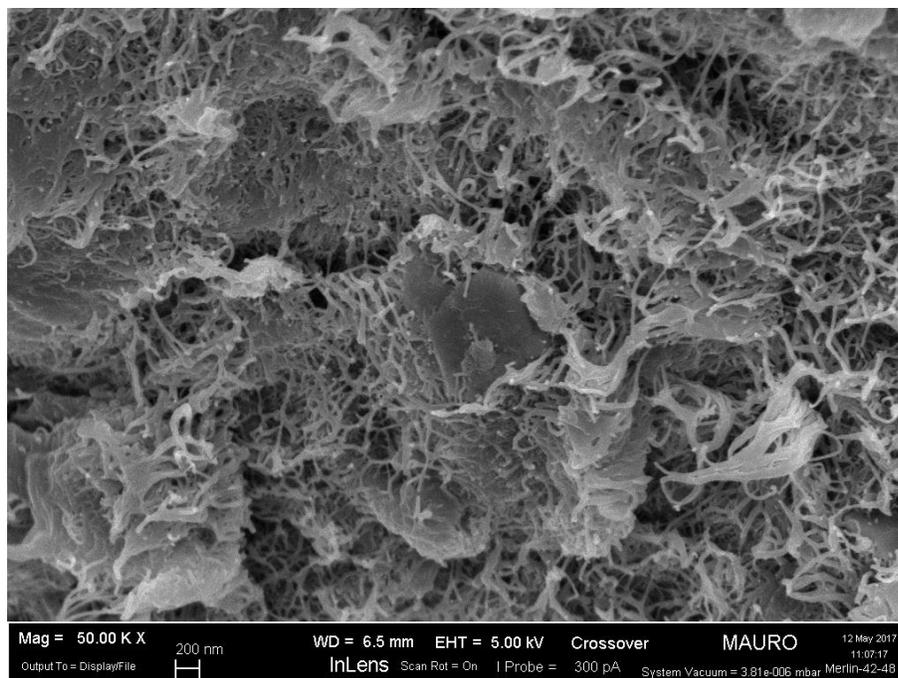
In figura 4.8 si riportano le micrografie di alcune parti del masterbatch + 33% (HDPE + GNP) a diversi ingrandimenti. In questo materiale, come si può vedere in figura 4.8-a, si possono osservare placchette di grafene più scure della matrice polimerica circostante. Analogamente agli altri materiali osservati al microscopio elettronico, anche in questo caso sono state osservate zone ricche di nanotubi di carbonio (figura 4.8-b) che, se esaminate a ingrandimenti sufficientemente elevati (figura 4.8-c), evidenziano l'incorporazione di alcune placchette di grafene. Nel materiale, dunque, coesistono placchette di grafene circondate da solo polimero, altre inglobate nelle isole di nanotubi di carbonio.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.8: Micrografie SEM del masterbatch + 33% (HDPE + GNP) a diversi ingrandimenti.

4.4 Conducibilità elettrica

Uno degli obiettivi principali che hanno spinto alla produzione dei nanocompositi oggetto di studio è stato il conseguimento di valori di conducibilità elettrica superiori a quelli ottenibili utilizzando materiali polimerici, per loro natura scarsamente conduttivi oppure isolanti. I seguenti materiali, previamente sottoposti a scrittura laser per la realizzazione di piste conduttive, basandosi sulla procedura descritta nel paragrafo 3.3.6, sono stati sottoposti a misure di conducibilità elettrica:

- masterbatch Fiat;
- masterbatch + 33% HDPE;
- masterbatch + 33% (HDPE + Graph.);
- masterbatch + 33% (HDPE + GNP).

Si riportano in figura 4.9 e in tabella 4.5 i valori medi di resistenza elettrica superficiale per unità di lunghezza calcolati su tre campioni di ciascun materiale precedentemente elencato e le rispettive deviazioni standard. Se si volessero ricavare i valori di conducibilità elettrica superficiale, essi corrispondono ai reciproci delle rispettive resistività. I valori rappresentati in figura 4.9 e riportati in tabella 4.5 si riferiscono a quelli ricavati su provini sottoposti a trattamento laser.

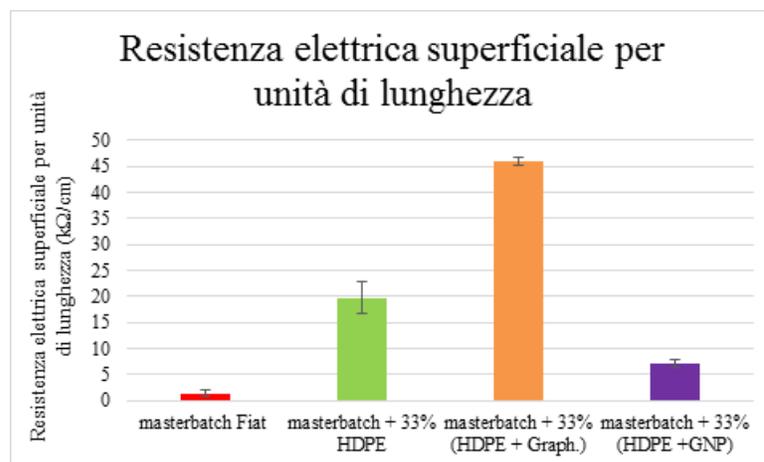


Figura 4.9: Diagramma a barre che riporta i valori di resistenza elettrica superficiale per unità di lunghezza misurati sui quattro nanocompositi esaminati.

Tabella 4.5: Valori di resistenza elettrica superficiale per unità di lunghezza ottenuti per i quattro nanocompositi esaminati.

	resistenza elettrica superficiale per unità di lunghezza (kΩ/cm)	deviazione standard
masterbatch Fiat	1,28	0,63
masterbatch + 33% HDPE	19,7	3
masterbatch + 33% (HDPE + Graph.)	46	0,86
masterbatch + 33% (HDPE + GNP)	7,01	0,72

Ovviamente, l'aggiunta di nanocariche carboniose alla matrice polietilenica ha ridotto drasticamente la resistività elettrica, poichè l'HDPE non caricato normalmente presenta un valore di resistività elettrica di volume superiore a 10^{13} kΩ · cm [31]. Dunque, confrontando quest'ultimo valore con quelli riportati in tabella 4.5 si può osservare che la resistività elettrica superficiale nei nanocompositi oggetto di studio è diminuita di almeno 12 ÷ 13 ordini di grandezza. Il valore minimo di resistività elettrica si è osservato per il masterbatch Fiat. Probabilmente l'aggregazione dei nanotubi di carbonio messa in evidenza nelle micrografie di figura 4.5-a, b ha predisposto dei percorsi preferenziali nei quali la mobilità elettronica è favorita. Ciò sembra essere ulteriormente confermato dall'aumento considerevole di resistività rilevato nel masterbatch + 33% HDPE (più di 15 volte maggiore). Evidentemente in questo materiale il contatto tra nanotubi adiacenti è minore, a causa sia della minore percentuale di nanotubi contenuti che del processo tecnologico di compounding nell'estrusore al quale è stato sottoposto a differenza del masterbatch Fiat. Al masterbatch Fiat segue, in termini di conducibilità elettrica, il masterbatch + 33% (HDPE + GNP), probabilmente a causa della sinergia tra nanotubi e grafene favorita dal fatto che alcune placchette di grafene sono inglobate nelle isole di nanotubi e, dunque, il contatto risulta più efficace. Sostituendo il grafene con la grafite diminuisce l'area interfacciale tra la matrice polietilenica ed il filler ma

diminuisce la conducibilità intrinseca del filler carbonioso, e di conseguenza aumenta la resistenza elettrica superficiale del masterbatch + 33% (HDPE + Graph.), che è quasi 6 volte e mezza superiore a quella del masterbatch + 33% (HDPE + GNP). Dunque, nella valutazione della conducibilità elettrica dei nanocompositi ibridi, non è sufficiente solamente considerare la concentrazione dei rinforzanti, poiché anche la loro conducibilità intrinseca, il fattore di forma e l'area superficiale assumono un ruolo rilevante.

Sono stati testati anche materiali non sottoposti al trattamento laser, ma non è qui riportato nessun valore numerico a causa del valore di resistività elettrica superiore a quella del fondo scala dello strumento di misura utilizzato (120 M Ω). Ciò si potrebbe anche spiegare con la bassissima concentrazione di nanocariche carboniose in superficie, che aumenta drasticamente il valore di resistività localmente.

4.5 Conducibilità termica

I nanocompositi oggetto di studio, allo scopo di valutare il contributo delle nanocariche alla loro conducibilità termica, sono stati sottoposti alla prova “hot disk”, una tecnica comunemente utilizzata grazie alla rapidità della misura. I test sono stati condotti sui seguenti materiali:

- HDPE;
- masterbatch Fiat;
- masterbatch + 33% HDPE;
- masterbatch + 33% (HDPE + Graph.);
- masterbatch + 33% (HDPE + GNP).

Il test è stato condotto su 5 campioni per ciascun materiale precedentemente elencato, i cui valori medi di conducibilità termica e le rispettive deviazioni standard sono riportati in figura 4.10 e in tabella 4.6.

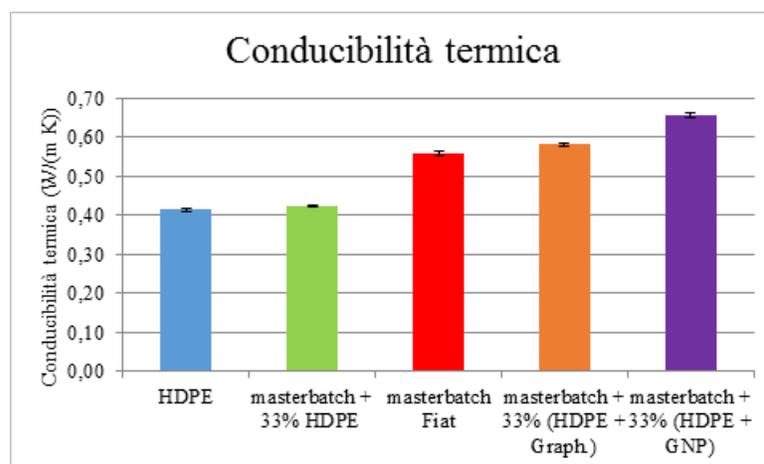


Figura 4.10: Diagramma a barre che confronta i valori di conducibilità termica misurati sull'HDPE non caricato e sui quattro nanocompositi esaminati.

Tabella 4.6: Valori di conducibilità termica ottenuti dalle misure sull'HDPE non caricato e sui quattro nanocompositi esaminati.

	conducibilità termica (W/(m K))	deviazione standard
HDPE	0,41	0,00339
masterbatch + 33% HDPE	0,42	0,00265
masterbatch Fiat	0,56	0,00627
masterbatch + 33% (HDPE + Graph.)	0,58	0,00264
masterbatch + 33% (HDPE + GNP)	0,66	0,00546

Il valore della conducibilità termica del masterbatch + 33% HDPE si mantiene pressoché invariato rispetto a quello dell'HDPE non caricato; sembrerebbe che la minore percentuale di nanotubi rispetto a quelli contenuti nel masterbatch Fiat in combinazione con la loro migliore dispersione comporti un aumento dell'interfaccia nanotubo-polimero, con un conseguente aumento di resistenza termica interfacciale che non favorisce la propagazione fononica all'interno di questo nanocomposito. Il masterbatch Fiat, avendo il 2% in più di nanotubi rispetto al nanocomposito precedente, ha incrementato la conducibilità termica del 36,5% rispetto all'HDPE contro un incremento di solo il 2% verificatosi nel masterbatch + 33% HDPE. Con i nanocompositi ibridi si ottengono i valori più elevati di conducibilità termica, in particolare con il masterbatch + 33% (HDPE + GNP), in cui si verifica un aumento del 61% rispetto all'HDPE non caricato. La migliore prestazione di questo nanocomposito rispetto a quello contenente grafite può essere attribuita alla diversa conducibilità intrinseca dei due filler.

5. Conclusioni

Al fine di sviluppare materiali con proprietà meccaniche soddisfacenti e che presentano conducibilità sia elettrica che termica, sono stati sviluppati i nanocompositi di studio. Questo risultato può essere conseguito, anche con il contributo di trattamenti laser, senza compromettere apprezzabilmente la leggerezza, l'inerzia chimica e i bassi costi di produzione dovuti alla buona lavorabilità tipica dei materiali polimerici. Un nanocomposito con matrice a base di polietilene ad alta densità caricato con nanotubi di carbonio, indubbiamente caratterizzato da buone proprietà meccaniche, elettriche e termiche, ma con rapporto costo del materiale/peso non conveniente è già esistente ed ha fornito un termine di paragone (masterbatch Fiat).

I materiali nanocompositi oggetto di studio sono stati prodotti tramite tecniche ormai consolidate; cioè il polietilene ad alta densità è stato premiscelato o con la grafite o il grafene e successivamente sottoposto a un'operazione di compounding con un masterbatch sviluppato dal centro ricerche Fiat. Successivamente i materiali ottenuti dal processo di miscelazione e quelli con i quali essi sono stati confrontati, cioè l'HDPE non caricato e il masterbatch Fiat, sono stati stampati al fine di ottenere i provini da sottoporre ad analisi di tipo meccanico, elettrico, termico. Per studiare le caratteristiche microstrutturali di questi materiali è stato utilizzato il microscopio elettronico a scansione. Al fine di incrementare notevolmente la conducibilità elettrica di questi materiali compositi ibridi, essi sono stati sottoposti a un trattamento superficiale con laser a CO₂.

A seguito di suddette analisi, possiamo riassumere i risultati in questo modo:

- dal punto di vista del comportamento a trazione i materiali ibridi presentano migliori prestazioni rispetto al masterbatch Fiat, sia in termini di rigidità che di resistenza, mantenendo pressoché invariata la capacità di deformarsi fino a rottura;
- il modulo a flessione e la resistenza a flessione dei materiali nanocompositi ibridi è superiore sia all'HDPE non caricato che al masterbatch Fiat, mentre la capacità di deformarsi dei nanocompositi ibridi rimane pressoché invariata se confrontata con quella dell'HDPE e del masterbatch Fiat;
- sia il masterbatch Fiat che i nanocompositi ibridi presentano degradazione termica simile all'HDPE non caricato, infatti al massimo si ottengono differenze di circa 10°C nella T₅ e nella T₅₀;
- al contrario il masterbatch Fiat e i nanocompositi ibridi presentano minore degradazione termossidativa, con differenze tra le T₅ e T₅₀ dei nanocompositi e quelle dell'HDPE non caricato pari almeno a 25°C e 35°C, rispettivamente;
- le osservazioni al microscopio elettronico a scansione evidenziano che i nanotubi di carbonio nel masterbatch Fiat non sono ben dispersi, anzi si rileva la presenza di "isole" di nanotubi che limitano l'effetto rinforzante del filler. Al contrario i punti di contatto nanotubo-nanotubo comportano una diminuzione della resistenza termica e favoriscono, dal punto di vista elettrico, la formazione di percorsi conduttivi preferenziali;

- il nanocomposito contenente il 6% di nanotubi presenta la migliore conducibilità elettrica ma conducibilità termica inferiore rispetto ai compositi ibridi
- tra i nanocompositi ibridi, quello contenente grafene e nanotubi è caratterizzato da migliori conducibilità elettrica e termica, mentre il nanocomposito contenente grafite e nanotubi presenta conducibilità termica solo di poco inferiore ma la peggiore conducibilità elettrica tra tutti i nanocompositi prodotti.

Alla luce delle sperimentazioni effettuate si possono trarre le seguenti considerazioni: il materiale che presenta la migliore combinazione di proprietà è il nanocomposito contenente nanotubi di carbonio e grafene; se si prende in considerazione il rapporto costo/massa anche il nanocomposito contenente nanotubi di carbonio e grafite potrebbe essere di interesse applicativo, a condizione che non siano richieste conducibilità elettrica e/o termica particolarmente elevate.

Lista dei simboli

A_0 = area iniziale di un provino sottoposto a trazione

AFM = microscopio a forza atomica

Al = allungamento percentuale di un provino sottoposto a trazione

Al_0 = allungamento percentuale del masterbatch Fiat sottoposto a trazione

ATR-FTIR = Riflettanza Totale Attenuata-Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier

CB = nerofumo (*carbon black*)

CF = fibre di carbonio

CNT = nanotubi di carbonio

CVD = chemical vapour deposition

DSC = calorimetria differenziale a scansione

E = modulo di Young

E_0 = modulo di Young del masterbatch Fiat

E_f = modulo elastico a flessione

E_{f0} = modulo elastico a flessione del masterbatch Fiat

EG = grafite espansa

F = carico di trazione applicato a un provino

FESEM = microscopio elettronico a scansione ad effetto di campo

FNCT = full notch crack test

GF = fibre di vetro

GNP = nanoplacchette di grafene

Graph. = grafite

HDPE = polietilene ad alta densità

HiPco = high pressure CO conversion

hKMG = ossido di grafene modificato con KOH e ridotto con idrazina (*hydrazine reduced KOH modified graphene*)

ICP-MS = Spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente

KMG = ossido di grafene modificato con KOH (*KOH modified oxidized graphene*)

l_0 = lunghezza iniziale di un provino sottoposto a trazione

LLDPE = polietilene lineare a bassa densità

MWCNT = nanotubi di carbonio a parete multipla

PMMA = polimetilmetacrilato

PP = polipropilene

SEM = microscopio elettronico a scansione

SWCNT, SWNT = nanotubi di carbonio a parete singola

T picco = temperatura corrispondente al picco di solidificazione nella DSC

T₅ = temperatura corrispondente alla perdita del 5 % in peso di un campione sottoposto alla TGA

T₅₀ = temperatura corrispondente alla perdita del 50 % in peso di un campione sottoposto alla TGA

TEM = microscopio elettronico a trasmissione

TGA = analisi termogravimetrica

TGA-FTIR = Analisi termogravimetrica-Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier

V_i = volume del componente i del nanocomposito avente una proprietà ρ_i

xGNP = placchette esfoliate di grafite

ΔA_l = variazione di allungamento percentuale di un provino sottoposto a trazione rispetto a quello relativo al masterbatch Fiat

ΔE = variazione del modulo di Young di un provino sottoposto a trazione rispetto a quello relativo al masterbatch Fiat

ΔE_f = variazione del modulo elastico a flessione di un provino rispetto a quello relativo al masterbatch Fiat

ΔH = calore latente di fusione ipotizzato per un polimero completamente allo stato cristallino

ΔH_{exp} = calore latente di solidificazione di un polimero ricavato sperimentalmente dalla DSC

Δl = variazione di lunghezza di un provino sottoposto a trazione rispetto a quella iniziale

$\Delta \varepsilon_{Fm}$ = variazione della deformazione di un provino corrispondente allo sforzo massimo a flessione rispetto a quella relativa al masterbatch Fiat

$\Delta \sigma_{Fm}$ = variazione dello sforzo massimo a flessione di un provino rispetto a quella relativa al masterbatch Fiat

$\Delta \sigma_T$ = variazione dello sforzo massimo in trazione di un provino rispetto a quella relativa al masterbatch Fiat

ε_{Fm} = deformazione corrispondente allo sforzo massimo a flessione

ε_{Fm0} = deformazione corrispondente allo sforzo massimo a flessione del masterbatch Fiat

$\bar{\rho}$ = proprietà omogenea di un nanocomposito

ρ_i = proprietà generica del componente i di un nanocomposito

σ_{Fm} = sforzo massimo a flessione

σ_{Fm0} = sforzo massimo a flessione del masterbatch Fiat

σ_T = sforzo massimo a trazione

σ_{T0} = sforzo massimo a trazione del masterbatch Fiat

χ_c = frazione percentuale della fase cristallina in un polimero

Riferimenti bibliografici

- [1] X. Jiang e L. T. Drzal, «Multifunctional High-Density Polyethylene Nanocomposites Produced by Incorporation of Exfoliated Graphene Nanoplatelets 2: Crystallization, Thermal and Electrical Properties,» *Polymer Composites*, vol. 33, pp. 636-642, 2012.
- [2] P. K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design*, Boca Raton, FL: CRC Press, 2007.
- [3] P. M. Ajayan, L. S. Schadler e P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2003.
- [4] N. N. Greenwood e A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
- [5] P. Flowers, K. Theopold, R. Langley e W. R. Robinson, «OpenStax, Chemistry. OpenStax CNX.,» 20 Jun 2016. [Online]. Available: <http://cnx.org/contents/85abf193-2bd2-4908-8563-90b8a7ac8df6@9.311..>
- [6] W. D. Callister, Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, New York, NY: John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [7] V. Choudhary e A. Gupta , «Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites,» in *Carbon Nanotubes*, Siva Yellampalli, InTechOpen, 2011.
- [8] F. Allhoff, P. Lin e D. Moore, «What Is Nanotechnology and Why Does It Matter?-From Science to Ethics,» John Wiley & Sons, Incorporated, 2009.
- [9] Z. Han e A. Fina, «Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review,» *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 914–944, vol. 36, pp. 914-944, 2011.
- [10] E. T. Thostenson et al. , «Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review,» *Composites Science and Technology*, vol. 61, pp. 1899-1912, 2001.
- [11] Y. Saito et al., «Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge,» *Journal of Applied Physics*, vol. 80, p. 3062, 1996.
- [12] B. P. Grady, *Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Incorporated , 2011.
- [13] P. Nikolaev et al., «Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide,» *Chemical Physics Letters* , vol. 313, pp. 91-97, 1999.
- [14] M. F. Yu et al., «Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon

- Nanotubes Under Tensile Load,» *Science*, vol. 287, n. 5453, pp. 637-640, 2000.
- [15] J. Hone et al., «Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes,» *Physical Review B*, vol. 59, n. 4, 1999.
- [16] A. Bianco et al., «All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials,» *Carbon*, vol. 65, pp. 1-6, 2013.
- [17] R. Van Noorden, «Production: Beyond sticky tape,» *Nature*, vol. 483, p. S32–S33, 2012.
- [18] X. Gao et al., «From Graphene to Graphene Oxide and Back,» in *Graphene Chemistry : Theoretical Perspectives*, Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- [19] T. Kuilla et al., «Recent advances in graphene based polymer composites,» *Progress in Polymer Science*, vol. 35, n. 11, pp. 1350-1375 , 2010.
- [20] C. N. R. Rao, U. Maitra e H. S. S. Ramakrishna Matte, «Synthesis, Characterization, and Selected Properties of Graphene,» in *Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena* , Weinheim, John Wiley & Sons, Incorporated, 2012.
- [21] U. Szeluga et al., «Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review,» *Composites: Part A*, vol. 73, pp. 204-231, 2015.
- [22] J. D. Renteria et al., «Graphene Thermal Properties: Applications in Thermal Management and Energy Storage,» *Applied Sciences*, vol. 4, pp. 525-547, 2014.
- [23] A. Alofi e G. P. Srivastava, «Evolution of thermal properties from graphene to graphite,» *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 031903, 2014.
- [24] G. Mittal et al., «A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 (2015) 11–25*, vol. 21, pp. 11-25, 2015.
- [25] P.-C. Ma et al. , «Enhanced Electrical Conductivity of Nanocomposites Containing Hybrid Fillers of Carbon Nanotubes and Carbon Black,» *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, n. 5, pp. 1090-1096, 2009.
- [26] X. Jiang e L. T. Drzal, «Multifunctional High Density Polyethylene Nanocomposites Produced by Incorporation of Exfoliated Graphite Nanoplatelets 1: Morphology and Mechanical Properties,» *Polymer Composites*, vol. 31, pp. 1091-1098, 2010.
- [27] N. A. Bhagat et al., «Development of electrical conductivity in PP/HDPE/MWCNT nanocomposite by melt mixing at very low loading of MWCNT,» *Polymer Composites*, vol. 34, pp. 787-798, 2013.
- [28] P. S. Goh et al., «Directional alignment of carbon nanotubes in polymer matrices: Contemporary approaches and future advances,» *Composites: Part A 56*, vol. 56, pp. 103-126, 2014.
- [29] S. Bocchini et al., «Polyethylene thermal oxidative stabilisation in carbon nanotubes

- based nanocomposites,» *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 3222-3235, 2007.
- [30] A. J. Peacock e A. Calhoun, *Polymer Chemistry: Properties and Applications*, Munich: Hanser Publishers, 2006.
- [31] F. Rodriguez, C. Cohen , C. K. Ober e L. A. Archer, *Principles of Polymer Systems*, Boca Raton, FL: CRC Press, 2014.
- [32] A. Caradonna et al., «Laser Printing of Conductive Tracks With Extremely Low Electrical Resistance on Polymer–Carbon Nanotubes Composite: An Optimization Study of Laser Setup Parameters by Design of Experiment Approach,» *Polymer Engineering and Science*, 2017.
- [33] Y. Lei et al., «Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites,» *Composites: Part A* , vol. 38, pp. 1664-1674, 2007.
- [34] G. Colucci et al., «A novel approach to obtain conductive tracks on PP/MWCNT nanocomposites by laser printing,» *RSC Advances*, vol. 6, p. 28522–28531, 2016.
- [35] A. Ashraf, *Thermal Analysis of Polymers (LDPE, HDPE) by Differential Scanning Calorimetry Technique*, 2014.

Ringraziamenti

A conclusione del lavoro svolto un sentito ringraziamento va al DISAT (Dipartimento Scienza Applicata e Tecnologia) per aver permesso l'accesso ai laboratori in cui sono stati condotti gli esperimenti e le misurazioni.

Ringrazio il relatore, il professore Claudio Francesco Badini per avermi trasmesso la passione per la materia "Scienza e Tecnologia dei Materiali Compositi" grazie alla sua capacità di trasferirne i concetti agli studenti. Lo ringrazio anche per aver scritto il libro "Materiali Compositi per l'Ingegneria" che mi ha aiutato a non avere paure nell'approcciarmi alla realtà dei materiali compositi per lo svolgimento del lavoro di tesi.

Ringrazio il co-relatore, il dott. Andrea Caradonna, per essere stato una guida fondamentale sia durante le attività svolte nei laboratori del DISAT, sia per i suggerimenti a me forniti durante la fase di stesura della tesi. Lo voglio ringraziare anche per la pazienza con cui mi ha seguito in laboratorio e per aver revisionato in tempo utile ogni parte del testo.

Ringrazio il Centro Ricerche Fiat e, in particolare, il dott. Antonino Veca, per aver fornito al Politecnico di Torino le materie prime, come l'HDPE e il masterbatch Fiat da loro prodotto (senza quest'ultimo non sarebbe stato possibile realizzare gli altri materiali compositi ibridi studiati) e per aver eseguito il trattamento laser ai provini sui quali è stata misurata la resistenza elettrica.

Voglio ringraziare e dedicare questo lavoro alle persone più care: alla mia famiglia (mio padre Vincenzo, mia madre Margherita e le mie sorelle Stefania e Silvia) per avermi supportato, per avermi incoraggiato in questi lunghi anni di studio e per avermi incitato a non mollare mai anche durante i tanti momenti di difficoltà; a parenti, amici di una vita e persone che ho avuto il piacere di conoscere a Torino, le quali mi hanno fatto sentire di meno la lontananza dalla mia famiglia.

