

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

**Compositi elastomerici a base grafene per dissipatori
di calore flessibili**



Relatore

Prof. Alberto Fina

Candidata

Erica Fadda

Ottobre 2019

Indice

1. Obiettivo della tesi	1
2. Introduzione	3
2.1 <i>Il grafene</i>	3
2.1.1 <i>Sintesi del grafene</i>	4
2.1.2 <i>Caratteristiche del grafene</i>	10
2.2 <i>Compositi polimerici a base grafene</i>	13
2.3 <i>Potenziati applicazioni</i>	16
3. Materiali	19
3.1 <i>Graphite nanoplatelets (GNP)</i>	19
3.2 <i>Polidimetilsilossano (PDMS)</i>	19
4. Metodi	21
4.1 <i>Preparazione nanopapers di GNP</i>	21
4.2 <i>Impregnazione</i>	24
4.3 <i>Compattazione</i>	24
5. Caratterizzazione	27
5.1 <i>Misure di densità</i>	27
5.2 <i>Light Flash Analysis (LFA)</i>	29
5.3 <i>Prove di trazione</i>	32
5.4 <i>Microscopio elettronico a scansione (SEM)</i>	33
5.4.1 <i>Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM)</i>	35
6. Discussione dei risultati	37
6.1 <i>Analisi morfologica e misure di densità</i>	37
6.2 <i>Analisi delle proprietà termiche</i>	45
6.3 <i>Analisi delle proprietà meccaniche</i>	51
7. Conclusioni	65
8. Bibliografia	69

Indice delle figure

Figura 2.1: Da sinistra a destra si nota la rappresentazione di un fullerene (0D), di un nanotubo (1D) e del grafene (2D). [4].....	3
Figura 2.2: Metodi top-down per la sintesi del grafene	4
Figura 2.3: Metodo “Scotch tape” [8]	5
Figura 2.4: CVD-Chemical Vapour Deposition.....	6
Figura 2.5: Diversi metodi di produzione di massa di grafene, consentono ampia scelta in termini di dimensioni, qualità e prezzo per qualsiasi applicazione [2]	10
Figura 2.6: Curva modulo di resistenza a trazione-deformazione a trazione in presenza di diversi difetti nel reticolo cristallino [15].....	11
Figura 2.7: Conducibilità termica normalizzata del grafene rispetto alla concentrazione dei difetti [15].....	12
Figura 3.1: GNP di partenza, usato per la preparazione dei nanopapers	19
Figura 4.1: Sistema filtrante utilizzato	22
Figura 4.2: Fasi di preparazione della sospensione GNP-DMF	23
Figura 5.1: Bilancia con kit per la misura della densità.....	27
Figura 5.2: Schema dell’LFA 467 HyperFlash®; l’impulso luminoso riscalda la superficie inferiore del campione e il detector IR misura l’aumento di temperatura sulla superficie opposta [31].....	29
Figura 5.3: Segnale in uscita dal detector in funzione del tempo di test condotto su un campione mediante l’LFA.....	30
Figura 5.4: grafico $t-\Delta t$ in uscita dopo una prova di diffusività termica.....	30
Figura 5.5: L’LFA consente la misura della diffusività termica in cross-plane e in-plane.....	31
Figura 5.6: Dinamometro utilizzato per le prove di trazione	32
Figura 5.7: Il Microscopio elettronico a scansione con sorgente a emissione di campo (FESEM) del Politecnico di Torino	35
Figura 6.1: Micrografie FESEM dei nanoplatelets di GNP FLG240 a 200X (a) e a 25000X (b)	37
Figura 6.2: Micrografie FESEM di un nanopaper di GNP a 2.50 KX non pressato(a) e pressato (b)	37
Figura 6.3: Grafico della percentuale in volume di PDMS depositato nei primi quattro campioni analizzati in funzione della densità misurata.....	38

Figura 6.4: Micrografie FESEM con ingrandimento 5.00 KX del campione 5e 1P 1x (a) e del campione 2,5e 1P 1x (b).....	40
Figura 6.5: Variazione della densità in relazione alle diverse impregnazioni	42
Figura 6.6: Micrografie FESEM dei campioni impregnati con tre deposizioni della soluzione 10e 1P non pressato e pressato con supporto in Teflon a 500 X, a 5.00 KX e a 25.00KX.....	44
Figura 6.7: Valori di conducibilità ottenuti per i vari campioni a diversa impregnazione, rispetto alla loro densità	48
Figura 6.8: Valori di diffusività e conducibilità misurati per i vari campioni a diversa impregnazione, rispetto alla percentuale di GNP.....	50
Figura 6.9: Curva σ - ϵ di due campioni di solo GNP	52
Figura 6.10: Immagine di un provino sottoposto a trazione, nel momento in cui la cricca comincia a propagarsi.....	53
Figura 6.11: Curva σ - ϵ di un campione di PDMS puro	54
Figura 6.12: Curva σ - ϵ di tre provini di un campione 10e 1P 1X.....	56
Figura 6.13: Curva σ - ϵ di tre provini di un campione 10e 1P 3X.....	57
Figura 6.14: Curva σ - ϵ di tre provini di un campione 2,5e 1P 2X.....	57
Figura 6.15: Confronto tra le curve σ - ϵ dei tre campioni impregnati e quella del GNP.....	58
Figura 6.16: Andamento dello sforzo massimo rispetto alla densità dei campioni testati	59
Figura 6.17: Andamento dell'allungamento a carico massimo rispetto alla densità dei campioni testati	60
Figura 6.18: confronto tra le curve σ - ϵ dei campioni di solo GNP e di quelli impregnati con tre deposizioni della soluzione 10e 1P pressato e non pressato	61
Figura 6.19: Confronto tra i valori di modulo elastico (in blu) sforzo massimo (in giallo) e allungamento a sforzo massimo (in rosso) di tutti i campioni testati al dinamometro.....	63

Indice delle tabelle

Tabella 2.1: Tensione superficiale di alcuni solventi organici studiati in letteratura [9]	7
Tabella 2.2: Riassunto delle principali tecniche di sintesi del grafene [2].....	9
Tabella 4.1: Condizioni operative del sonicatore ad immersione	21
Tabella 4.2: Condizioni operative del sonicatore ad immersione per i film più grandi	23
Tabella 6.1: Composizione soluzioni utilizzate per l'impregnazione	38
Tabella 6.2: Caratteristiche dei campioni caratterizzati da impregnazioni singole di 0,5mL di soluzioni a concentrazione diversa.....	39
Tabella 6.3: Confronto tra un campione ottenuto con due deposizioni da 0,5mL e uno ottenuto con un'unica deposizione da 1mL della stessa soluzione	41
Tabella 6.4: Caratteristiche dei campioni caratterizzati da impregnazioni multiple di soluzioni a concentrazione diversa	42
Tabella 6.5: Incremento dei valori di densità passando da una a tre deposizioni	42
Tabella 6.6: Caratteristiche dei campioni ottenuti con reticolazione sotto pressione	45
Tabella 6.7: Valori di diffusività misurati dall'LFA per i campioni presi in esame	46
Tabella 6.8: Valori di conducibilità ricavati.....	47
Tabella 6.9: Dati ricavati dai grafici σ - ϵ dei campioni di GNP	52
Tabella 6.10: Impregnazioni scelte per i campioni da sottoporre alle prove di trazione	55
Tabella 6.11: Caratteristiche dei campioni, ottenuti con le tre deposizioni scelte	55
Tabella 6.12: Dati ricavati dai grafici σ - ϵ dei provini impregnati sottoposti al test di trazione	59
Tabella 6.13: Dati ricavati dai grafici σ - ϵ dei provini di solo GNP e di quelli impregnati con tre deposizioni della soluzione 10e 1P pressato e non pressato	61

1. Obiettivo della tesi

La ricerca sui materiali e sulle nanotecnologie ha prestato molta attenzione al grafene, in quanto le sue diverse proprietà (conducibilità elettrica, stabilità termica, modulo di Young, resistenza alla trazione, ampia superficie specifica...) [1] lo rendono un candidato ad elevata potenzialità in diversi settori applicativi: display/schermi, dispositivi biomedici, chip di memoria, celle a combustibile/batterie, inchiostri, rivestimenti e, da un punto di vista generale, nuovi materiali intelligenti [2]. Con il termine grafene si intende un foglio di carbonio con struttura esagonale, ibridato sp^2 , dello spessore di un singolo atomo. Tuttavia, la disponibilità di questo materiale per applicazioni in massa nei materiali rimane ancora molto limitata, mentre sono ormai largamente disponibili diversi materiali grafenici, tra cui il grafene ossido, il grafene ossido ridotto, i multistatati di grafene e le nanolamelle di grafite. In particolare, le nanolamelle di grafite (GNP dall'acronimo inglese Graphite NanoPlatelets), sono state largamente utilizzate nei materiali compositi riportati in letteratura, talvolta anche utilizzando erroneamente il termine grafene, grazie al loro buon compromesso tra proprietà, disponibilità e costo.

Attualmente, uno dei campi di applicazione in cui il grafene sta riscuotendo molto successo è quello della fabbricazione di compositi polimerici, in modo da migliorare le proprietà della matrice, in relazione alle specifiche necessità.

Questa tesi ha avuto come oggetto la preparazione e la caratterizzazione di fogli conduttivi e flessibili a base nanolamelle di grafite e polidimetilsilossano (PDMS).

Il primo obiettivo della tesi è stato quello di preparare dei fogli di nanolamelle di grafite, utilizzando un sistema di filtraggio, con lo scopo di ottenere campioni con una struttura porosa e uno spessore omogeneo del film.

In seguito, si è cercata la strategia ottimale per ottenere un materiale composito con una distribuzione spaziale uniforme del polimero all'interno del foglio di grafene. Variando i parametri a disposizione (concentrazione della soluzione da impregnare, tempo di reticolazione, reticolazione in compressione...) si è cercato di rendere il campione il più denso possibile e quindi di fare in modo che il silicone rivestisse omogeneamente i piani di grafene, migliorando così le prestazioni meccaniche.

Infine, il terzo obiettivo è stato quello di caratterizzare i materiali compositi ottenuti, in modo da verificarne le proprietà fisiche, termiche e meccaniche. In particolare, le analisi morfologiche sono state effettuate mediante l'utilizzo del microscopio elettronico a scansione (SEM) e di quello ad emissione di campo (FESEM), è stata valutata la densità (ρ), misurata la diffusività termica (α) e quindi calcolata la conducibilità termica (k) e per le proprietà meccaniche sono state condotte prove di trazione al dinamometro.

2. Introduzione

2.1 Il grafene

Gli atomi di carbonio sono in grado di formare strutture molto diverse tra loro e con proprietà chimico-fisiche differenti grazie alla possibilità di ibridizzarsi in modo diverso e alla capacità di creare diversi tipi di legame chimico. Quando gli atomi di carbonio sono ibridizzati sp^2 e quindi sono organizzati secondo una struttura a celle esagonali, lo strato monoatomico si presenta come un materiale bidimensionale (2D) e prende il nome di **grafene**.

Il grafene può essere considerato come la struttura che sta alla base di altri materiali noti come il fullerene (0D), i nanotubi di carbonio (1D) e la grafite (3D). [3]

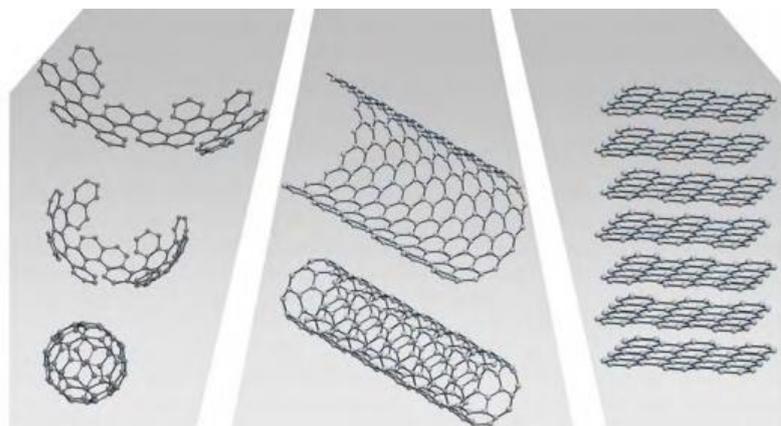


Figura 2.1: Da sinistra a destra si nota la rappresentazione di un fullerene (0D), di un nanotubo (1D) e del grafene (2D). [4]

Fin dalla sua scoperta, avvenuta nel 2004 e valse il premio Nobel per la fisica 2010 ai due fisici Andrej Gejm e Konstantin Novosëlov dell'Università di Manchester, il grafene si è candidato come potenziale materiale rivoluzionario in molti campi applicativi, tra cui la robotica, l'aeronautica, la medicina e l'elettronica (elettronica flessibile e indossabile).

Quando si considerano le forme 2D derivate dal foglio isolato dello spessore di un atomo, è facile commettere errori nell'utilizzo della nomenclatura, a causa delle numerose forme di fogli ultrasottili di carbonio derivanti dal grafene. Seguendo le definizioni proposte da Bianco et al. [5], è possibile utilizzare la nomenclatura seguente:

- Grafene: foglio di carbonio con struttura esagonale, ibridato sp^2 , dello spessore di un singolo atomo (0,34 nm), sospeso o integrato ad un substrato diverso. Le dimensioni laterali possono variare da qualche nanometro alla scala macroscopica.
- Grafene multistrato: indica un materiale 2D formato da 2 a 10 fogli di grafene ben definiti e contabili con estesa dimensione laterale.

- Nanoplatelets di grafite (GNP): è un materiale 2D impilato con spessore inferiore ai 100nm.

2.1.1 Sintesi del grafene

L'elevata potenzialità del grafene ha spinto la ricerca a sviluppare diverse tecniche per la produzione su larga scala del grafene, con una attenzione particolare alla necessità di mantenere i costi contenuti.

Il grafene può essere sintetizzato sfruttando il metodo "top-down" oppure il metodo "bottom-up".

La strategia top-down (Figura 2.2) comprende principalmente metodi di esfoliazione meccanica, fisica e chimica, ovvero metodi che partono da un precursore grafítico e producono grafene grazie a processi fisici o a reazioni chimiche. L'approccio bottom-up invece prevede che, attraverso reazioni chimiche o processi chimici, il grafene cresca su appositi supporti senza dover partire da un precursore grafítico e comprende metodi come la sintesi chimica, la crescita supportata da substrati (per deposizione), la decomposizione termica dell'SiC (crescita epitassiale) e la crescita dalla fusione metallo-carbonio [6].

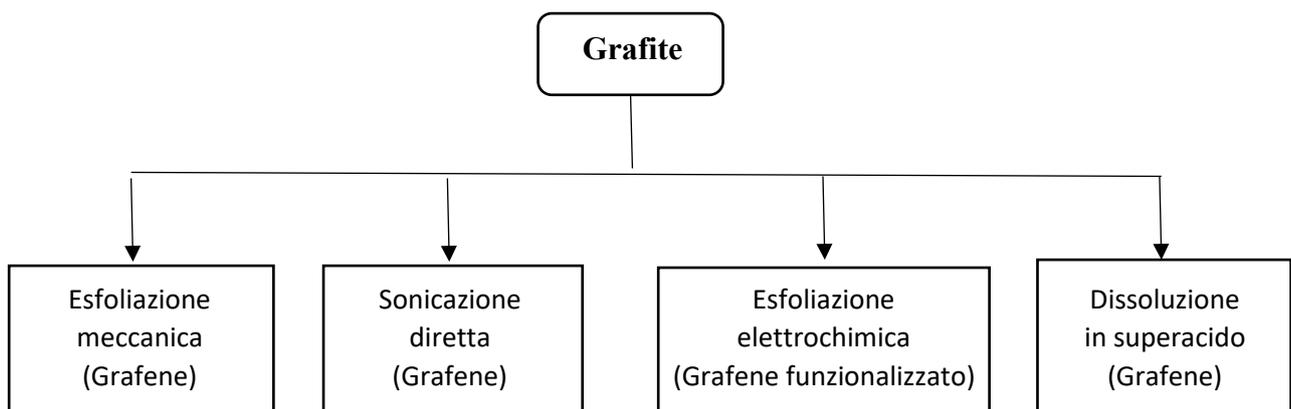


Figura 2.2: Metodi top-down per la sintesi del grafene

Le tecniche maggiormente utilizzate sono [7]:

- l'esfoliazione meccanica di tipo fisico e da solvente;
- la crescita supportata da substrati;
- la crescita epitassiale;
- la sintesi chimica.

Nel 2004 i due scienziati ottennero il primo foglio di grafene cercando di separare uno strato di grafite il più sottile possibile. Il metodo utilizzato fu quello dell'**esfoliazione meccanica** della grafite, una tecnica molto semplice ed economica, basata sull'utilizzo di un nastro adesivo e sulla scarsa intensità delle forze di Van der Waals presenti tra gli strati di grafite. Il cristallo di grafite viene posto sul nastro adesivo (a), il quale quando viene staccato porta con sé alcuni strati del materiale (b). Ripiegando il nastro adesivo su sé stesso in modo ripetitivo, si ottengono via via strati sempre più sottili, fino a che il fiocco di grafene può

essere trasferito su un substrato isolante, solitamente di silicio o ossido di silicio (c). Dopo la pulizia dalle tracce di materiale colloso si ottengono così uno o più strati di grafene (d).

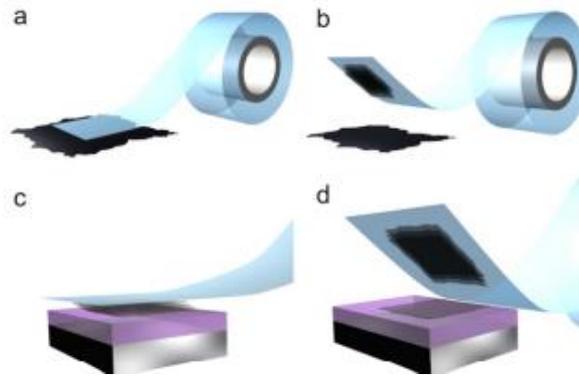
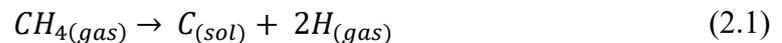


Figura 2.3: Metodo “Scotch tape” [8]

Ad oggi l’esfoliazione meccanica è la tecnica più semplice in grado di produrre flakes di grafene di alta qualità, ottimi per esperimenti ed utilizzi vari all’interno dei laboratori di ricerca, però ha la limitazione di essere difficilmente scalabile in un sistema industriale di produzione, in quanto è in grado di produrre solo campioni di piccole dimensioni [6].

Una classe di strategie differenti dall’isolare il film di grafene partendo da un cristallo macroscopico di grafite o ossido di grafite è quella di indurre la crescita del grafene mediante reazioni ad alta temperatura. La Deposizione da Fase Vapore (**Chemical Vapour Deposition - CVD**) è una di queste tecniche e consente di sintetizzare grafene su superfici ampie fino ad un metro, ottenendo un film caratterizzato da una buona continuità su tutta la superficie, con una bassa presenza di difetti e contaminanti. Solitamente vengono utilizzati dei substrati metallici, come film di nichel e rame, oppure fogli di rame laminato, i quali svolgono il ruolo di catalizzatori per la crescita del film. Il metallo è esposto al flusso di gas precursori, come ad esempio il metano (CH_4) o l’etilene (C_2H_4), all’interno di un’atmosfera riducente ricca di idrogeno (H_2). La molecola, a contatto con la superficie, si scinde mediante la reazione



e avviene la fase di deposizione, in cui il carbonio si riorganizza in nuove configurazioni. In questa fase è molto importante evitare la presenza nell’ambiente di ossigeno, il quale porterebbe il carbonio a reagire generando CO_2 .

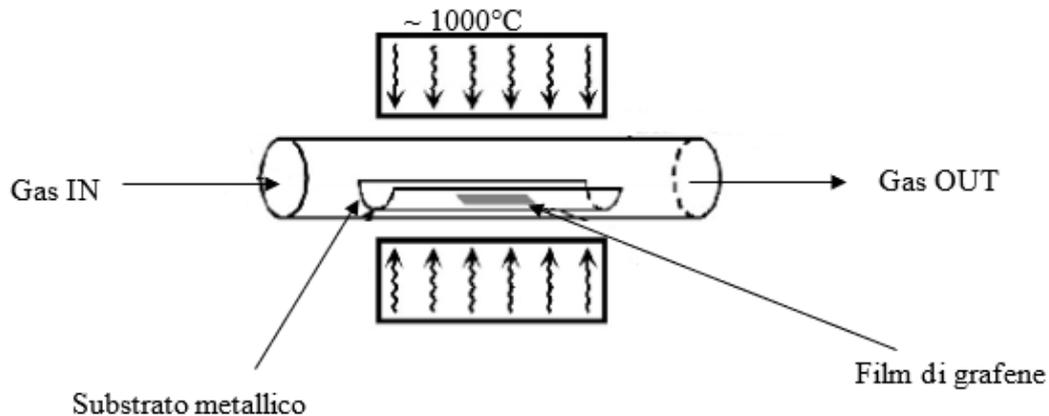


Figura 2.4: CVD-Chemical Vapour Deposition

Le sollecitazioni termiche svolgono un ruolo molto importante all'interno di questa tecnica di formazione del grafene, poiché se le temperature non vengono adeguatamente controllate c'è il rischio che si formino dei difetti o addirittura che il film in formazione si rompa. La maggior parte delle tecniche di deposizione da fase vapore risultano essere attuabili anche a livello industriale e sono già ampiamente utilizzate per la produzione di componenti elettroniche [6].

Per ottenere fogli di grafene con una buona purezza un altro metodo molto efficace è la **decomposizione termica del carburo di silicio** (SiC) detta anche crescita epitassiale. Il carburo di silicio viene trattato ad alta temperatura (1100°C) in condizioni di vuoto molto spinto (UHV). Il riscaldamento causa la sublimazione degli atomi di silicio dal substrato e gli atomi di carbonio rimasti si riorganizzano tendendo ad aggregarsi nella forma grafenica. I fogli di grafene ottenuti risultano avere una scarsa continuità strutturale e a livello macroscopico la superficie del materiale tende ad essere ruvida, il che limita la crescita laterale e quindi l'estensione del piano. Inoltre, le molte differenze nei campioni prodotti, la difficoltà nel controllare il numero degli strati e la scarsa mobilità degli elettroni rendono le prestazioni del grafene ottenuto molto scarse, quindi risulta difficile pensare ad uno scale-up della tecnica a livello industriale.

Il quarto metodo utilizzabile è la **sintesi chimica**, che prevede l'utilizzo di grafite, la quale in seguito a trattamenti di ossidazione con acido solforico concentrato, acido nitrico e permanganato di potassio permette la formazione di ossido di grafene con la presenza di gruppi ossidrilici (-OH) e carbossilici (-COOH). L'ossido di grafene ha proprietà molto diverse dal grafene e deve poi essere ridotto, mediante procedure di difficile attuazione.

Un vantaggio di questo metodo è la scalabilità del processo su larga scala; tuttavia il materiale ottenuto in seguito alla riduzione dell'ossido di grafene presenta un gran numero di difetti e una resa minore di nanoparticelle monostrato rispetto alle tecniche precedenti.

Infine, ci soffermiamo sul metodo dell'**esfoliazione diretta in fase liquida**, tecnica che risulta essere attualmente la più utilizzata nel panorama scientifico, dove si sottopone a sonicazione una miscela di polvere di grafite (o direttamente di grafene ottenuto con altri metodi, ad esempio la sintesi chimica, per separarne il più possibile le particelle) e solvente, favorendo l'intercalazione tra i piani e la separazione degli stessi. La procedura prevista è

costituita da diverse operazioni, ma le variabili operative di ogni fase possono essere modificate rendendo così ciascuna procedura diversa dalle altre.

Le variabili che possono variare sono:

- la scelta del solvente;
- il materiale grafítico di partenza;
- la scelta del tipo, della durata e della potenza della sonicazione (bagno o sonicatore ad alta potenza);
- l'eventuale accoppiamento, in campo industriale, della sonicazione a sollecitazioni di tipo meccanico.

Per quanto riguarda la scelta del solvente, il requisito principale che esso deve avere è una tensione superficiale in grado di far aumentare l'area totale dei cristalliti di grafite [2].

Solitamente i solventi maggiormente utilizzati sono solventi organici, i quali favoriscono il processo di esfoliazione grazie alle forti interazioni che si instaurano tra il solvente e le superfici carboniose.

Come evidenziato da molti articoli di letteratura, la tensione superficiale dei solventi più idonei è compresa in un range che va da 35-45 mJ /m² [8], per cui l'NMP (N-metil-2-pirrolidone) e la DMF (N,N-dimetilformammide) sono quelli più utilizzati.

Solvente	Tensione superficiale (mJ /m²)
NMP	41
TMU	34.7
DMF	35.2
THF	26.4
Acetone	23.7
Etanolo	22.27
Formammide	58.35

Tabella 2.1: Tensione superficiale di alcuni solventi organici studiati in letteratura [9]

Gli svantaggi che presentano questi tipi di solventi però sono diversi: alti punti di ebollizione (153°C per la DMF, 202°C per l'NMP a pressione atmosferica), sono solventi polari e igroscopici, quindi rendono difficoltose reazioni che richiedono solventi non polari o ambienti privi d'acqua e inoltre sono infiammabili e tossici. Tutto questo ha portato la ricerca verso lo studio e l'utilizzo anche di altri tipi di solventi, in particolare le soluzioni acquose contenenti dei tensioattivi.

Per quanto riguarda la fase di sonicazione vengono utilizzati principalmente i bagni ad ultrasuoni e i sonicatori ad alta potenza. Un parametro fondamentale per questa operazione è la potenza della vibrazione in quanto, se è insufficiente l'esfoliazione non avviene

completamente, mentre se è troppo elevata gli ultrasuoni possono rompere i fogli di grafene. Nel bagno ad ultrasuoni l'intensità delle vibrazioni è relativamente modesta e risulta essere smorzata dai diversi passaggi che l'energia vibrazionale meccanica è costretta a fare prima di raggiungere la soluzione: essa è trasferita prima attraverso il liquido con cui è riempito il bacino (generalmente acqua), poi deve attraversare la barriera costituita dal contenitore (generalmente un becker di vetro) e infine arriva alla soluzione. I sonicatori ad alta potenza (*High Ultrasonic Processing Power*) invece sono caratterizzati da tre componenti principali: un generatore di corrente, un *converter* e una sonda o puntale. Questi risultano essere più versatili, perché l'operatore può regolarne la potenza e ciò consente una più efficace dispersione delle particelle in meno tempo, ma talvolta il fatto che le vibrazioni ad alta frequenza passino direttamente dal puntale alla soluzione può causare più facilmente la rottura dei fogli di grafene [10].

L'esfoliazione diretta in fase liquida, nel complesso, consente la produzione di grafene con un consumo di energia minore rispetto alle altre tecniche sopra citate, ma l'ultima fase, ovvero quella della separazione dei costituenti della soluzione, ha l'inconveniente di avere come "scarti" solventi organici o tensioattivi che devono essere smaltiti o riciclati e inoltre il grafene prodotto risulta essere spesso imperfetto e contaminato.

In conclusione, possiamo affermare che, in funzione delle caratteristiche specifiche che si esigono dal materiale, facendo riferimento all'applicazione finale, è opportuno scegliere il metodo di produzione adatto alle proprie esigenze. Per quanto riguarda la parte sperimentale di questa tesi, in relazione alle varie caratteristiche analizzate, il metodo dell'esfoliazione da solvente è risultato essere il miglior compromesso tra qualità del materiale e costo. Per quanto riguarda la produzione di compositi polimerici a base grafene, si è valutato che non fosse necessaria una qualità del grafene a singolo strato per consentire miglioramenti sensibili delle performance fisico-chimiche.

La tabella 2.2 riportata di seguito e la figura 2.6 riassumono i principali vantaggi e svantaggi delle tecniche analizzate, sottolineando la relazione tra qualità e prezzo che caratterizza le varie tecniche e le diverse applicazioni nelle quali un metodo può risultare più efficace di un altro.

Metodo	Attuale scalabilità a livello industriale	Vantaggi	Svantaggi	Applicazioni
Scotch-tape method	No	Semplice Grafene di alta qualità	Campioni di piccole dimensioni	Ricerca
Esfoliazione diretta in fase liquida	Si	Basso consumo di energia Possibile produzione di grafene in grandi quantità	Imperfezioni Contaminazioni Solventi da smaltire	Rivestimenti Vernice/inchiostro Compositi Accumulo di energia Bio-applicazioni
CVD	Si	Superfici ampie e continue Bassa presenza di difetti e contaminanti	Costi elevati	Fotonica Nanoelettronica Sensori Applicazioni biotecnologiche
Crescita epitassiale da SiC	No	Ampia area di grafene puro	Buone prestazioni solo su piccola scala	Transistor ad alta frequenza Dispositivi/apparecchiature elettronici
Sintesi chimica	Si	Grandi quantità	Produce ossido di grafene che deve essere ridotto Molti difetti	Compositi

Tabella 2.2: Riassunto delle principali tecniche di sintesi del grafene [2]

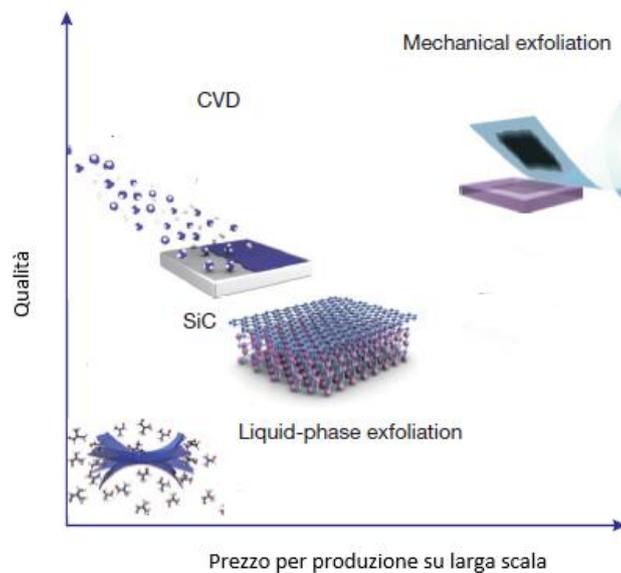


Figura 2.5: Diversi metodi di produzione di massa di grafene, consentono ampia scelta in termini di dimensioni, qualità e prezzo per qualsiasi applicazione [2]

Ad oggi l'ostacolo principale risulta ancora essere la resa del grafene e la scalabilità del processo a livello industriale. Come mostrato in questo paragrafo esistono diversi metodi di sintesi con associati vantaggi e svantaggi, l'utilizzo di una o l'altra tecnica è fortemente influenzato dal costo e dalle specifiche necessità imposte all'applicazione finale. Numerosi sono gli investimenti che alcune aziende stanno facendo per trasferire su scala industriale quanto studiato in ambito accademico.

2.1.2 Caratteristiche del grafene

La particolare struttura del grafene è in grado di influenzare direttamente le proprietà meccaniche, elettriche e termiche che lo caratterizzano e lo rendono un ottimo candidato per le numerose applicazioni che abbiamo precedentemente citato.

Prima di analizzare le varie caratteristiche, è importante sottolineare che le sorprendenti proprietà si riferiscono ad un materiale pressoché "ideale", completamente privo di difetti strutturali, ma al momento, a livello sperimentale, il grafene analizzato in laboratorio presenta molti difetti reticolari e spesso i processi di sintesi lasciano molte contaminazioni chimiche sulla sua superficie.

Proprietà di grande interesse sono sicuramente le **proprietà elettroniche**, vista l'elevata mobilità di portatori di carica. L'atomo di carbonio ha quattro elettroni nel livello energetico più esterno, nel grafene tre sono impegnati nei legami planari che caratterizzano la struttura bidimensionale (ogni atomo è legato ad altri tre nel piano x-y), mentre uno è in grado di muoversi quasi liberamente nella terza dimensione. Questi elettroni sono detti "elettroni π " e gli orbitali che li rappresentano sono situati sopra e sotto rispetto ciascun foglio di grafene, essi si sovrappongono e rafforzano i legami carbonio-carbonio. Per questo motivo il grafene ha le caratteristiche richieste a un conduttore ideale, cioè un basso valore di resistività ($\rho =$

$1.0 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$) [11] e un elevato valore di densità di corrente, i fattori limitanti risultano essere invece la qualità del grafene ed eventualmente il tipo di substrato utilizzato.

Per quanto riguarda le **proprietà meccaniche**, il grafene risulta essere non solo molto robusto, ma anche estremamente leggero, con una densità superficiale di soli $0,77 \text{ mg m}^{-2}$. L'articolo d'annuncio del premio Nobel 2010 si è ampiamente soffermato sulla grande robustezza che rende unico questo materiale, affermando che un singolo foglio di grafene sarebbe in grado di sostenere un peso di 4 kg pesando a sua volta meno di 1 mg. [12].

Un foglio di grafene presenta uno sforzo a rottura teorico pari a 130GPa [2] e un modulo elastico (o modulo di Young) intorno a 1 TPa, valore superiore a quello di materiali come il diamante (0,82TPa) o l'acciaio (0,2TPa) [2]. Quest'ultima caratteristica è definita come il rapporto tra lo sforzo e la deformazione ed è intrinseca al materiale, perché è dovuta al legame interatomico C-C che si instaura sul piano, che è considerato un legame chimico molto forte, a differenza del legame interplanare π , che invece è molto debole e rende molto semplice la separazione dei piani. Come nel caso delle proprietà elettriche, anche in questo caso, è necessario sottolineare che i valori forniti possono variare in modo considerevole in relazione alle dimensioni del campione utilizzato e alla densità dei difetti presenti nella struttura.

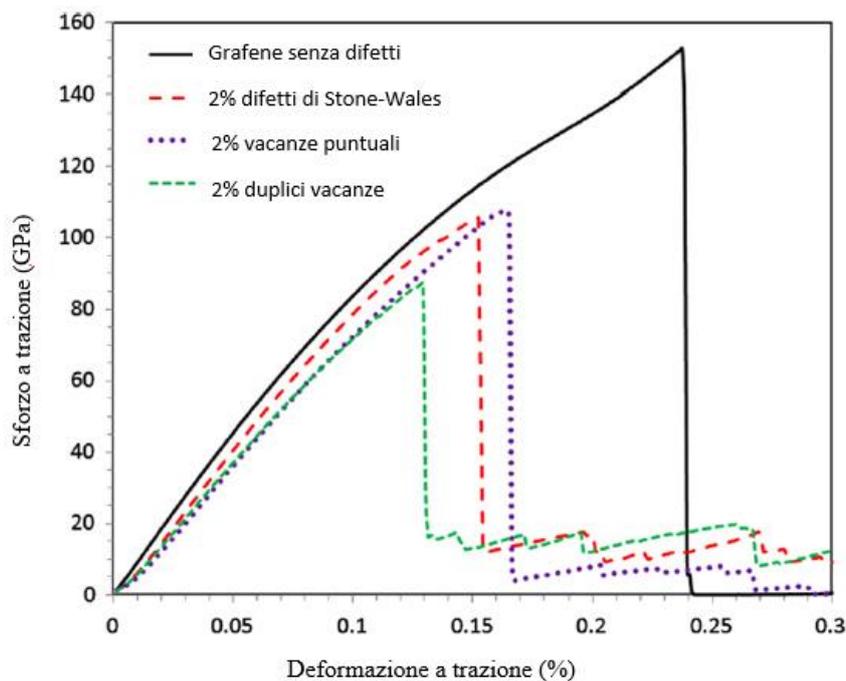


Figura 2.6: Curva modulo di resistenza a trazione-deformazione a trazione in presenza di diversi difetti nel reticolo cristallino [15]

Dal grafico (*Figura 2.6*) si può notare che lo sforzo massimo del grafene diminuisce bruscamente di circa il 20% per una concentrazione di solo 0,25% di difetti.

In ultimo si analizzano le **proprietà termiche**, le quali hanno attirato l'interesse degli scienziati per l'uso del materiale puro o in composti con matrici polimeriche. I nuovi dispositivi elettronici mirano a diventare sempre più sottili e integrati, quindi un'efficiente gestione del calore è diventata una necessità per la progettazione e l'applicazione di prodotti

in questo campo. Per fare ciò sono necessari materiali innovativi e il grafene è risultato un ottimo candidato, dato che il suo valore di conducibilità termica si aggira intorno ai 3000-5000 W m⁻¹ K⁻¹[13], superando anche quello della grafite e del diamante. Per quanto riguarda il grafene supportato, generalmente da un substrato di SiO₂, il valore si abbassa a 600 W m⁻¹ K⁻¹[14]. Nel grafene, il calore viene trasferito sia dai fononi che dagli elettroni. Tuttavia, il principale contributo alla conducibilità termica è legato alle vibrazioni dei fononi ed è fortemente condizionato dalla struttura e dalla temperatura. La presenza di difetti all'interno della struttura non solo influenza le proprietà meccaniche, ma anche il valore della conducibilità termica del grafene rispetto a quello del grafene incontaminato [15].

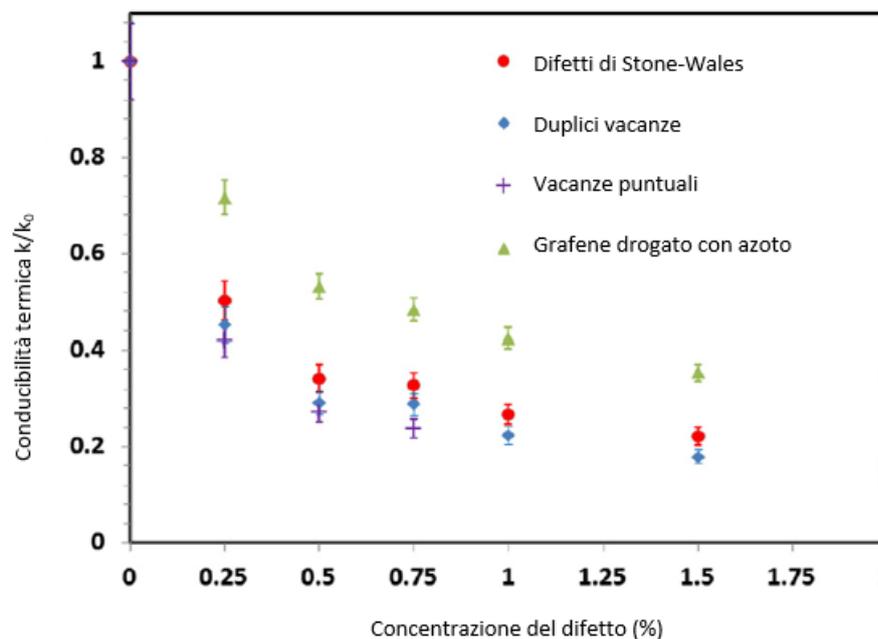


Figura 2.7: Conducibilità termica normalizzata del grafene rispetto alla concentrazione dei difetti [15]

I difetti nel grafene sono di solito nella forma di vacanze puntuali (mancanza di un atomo di carbonio nel reticolo con conseguente formazione di anelli a cinque atomi e anelli a nove atomi), duplici vacanze (costituite dalla coalescenza di due punti vacanti, oppure dall'eliminazione di due atomi di legame con la formazione di un ottagono e due pentagoni invece di quattro esagoni), difetti di Stone-Wales (difetto cristallografico che comporta il cambiamento del legame tra due atomi di carbonio uniti da un legame π , con la loro rotazione di 90° rispetto al punto medio del loro legame), bordi di grano, impurità o eteroatomi (atomi diversi da quello di carbonio, che entrano a far parte della struttura cristallina) e numerosi studi sono stati condotti per valutare l'incidenza dei difetti presenti nel reticolo cristallino sulle proprietà termiche. Nell'analisi della riduzione della conducibilità termica (*Figura 2.7*) si nota che essa decresce con una tendenza esponenziale in tutti i casi di difetti rappresentati. Inoltre, osservando le curve la conducibilità sembra essere più sensibile ai difetti strutturali piuttosto che alla presenza di atomi diversi dal carbonio, ma in tutti i casi una percentuale di difetti dello 0,25% comporta una significativa riduzione della conducibilità termica di circa il 50%.

2.2 Compositi polimerici a base grafene

Secondo la definizione “*un materiale composito è il risultato dell’unione di più materiali, effettuata allo scopo di ottenere un prodotto con proprietà superiori a quelle dei singoli componenti utilizzati.*”

L’unione di una matrice polimerica e di nanoparticelle carboniose consente di produrre dei materiali compositi con prestazioni migliori rispetto a quelle dei composti di partenza. La preparazione di nanocompositi polimerici di alta qualità, che sfruttano materiali legati al grafene, richiede un elevato grado di dispersione, una buona distribuzione dei piani di grafene e una buona interazione interfacciale tra il grafene e il polimero [16].

Le strategie più comunemente utilizzate per la preparazione dei nanocompositi grafene-polimero non sono state inventate specificamente per questo tipo di materiali ma, selezionando la tecnica di lavorazione appropriata e ottimizzando i parametri, si ottiene comunque una buona dispersione e una buona distribuzione delle nanoparticelle nella matrice polimerica.

I tre metodi più utilizzati per la fabbricazione di compositi polimerici a base grafene sono:

- la miscelazione del polimero in soluzione,
- la miscelazione diretta del polimero fuso,
- polimerizzazione in massa (*in situ*).

La miscelazione del polimero in soluzione (***solution blending***) è un approccio che comporta una pre-dispersione del grafene in un solvente appropriato, solitamente tramite l’ultrasonificazione, la successiva incorporazione del polimero e infine l’eliminazione del solvente per distillazione o per evaporazione. Questa è una tecnica efficiente solo se il polimero e il grafene sono entrambi compatibili con il solvente utilizzato. Se il polimero è facilmente solubile nei comuni solventi acquosi e organici (acetone, DMF, THF, ecc...), questa è la tecnica di preparazione del composito più utilizzata, ma l’ultrasonificazione, che viene utilizzata per omogeneizzare la dispersione del grafene, rende necessaria l’esposizione a lungo termine della sospensione ad una elevata potenza, che può indurre difetti nella struttura del grafene, con il conseguente ottenimento di un materiale con scarse proprietà. La funzionalizzazione del grafene e il controllo della velocità di evaporazione possono rispettivamente favorire la dispersione e aiutare a ottenere una distribuzione più omogenea [17].

La tecnica della miscelazione diretta del polimero fuso (***melt blending***) invece, consiste nella miscelazione fisica del polimero fuso con le nanoparticelle, mediante elevati sforzi di taglio forniti da estrusori o altri strumenti simili. I principali parametri che influenzano la miscelazione sono la temperatura, lo sforzo di taglio e il tempo di lavorazione. Un importante vantaggio sta nel fatto che questo metodo generalmente non richiede l’uso di solventi o la presenza di altri additivi all’interno dell’unità di miscelazione, ma l’inconveniente principale è rappresentato dalla difficoltà di ottenere un contatto efficiente su scala nanometrica tra il polimero e la matrice, il che porta spesso a un grado di dispersione inferiore rispetto a quello ottenuto con la miscelazione in soluzione [17].

In ultimo ci soffermiamo sul metodo della **polimerizzazione in massa**. Le nanoparticelle formano una miscela con un monomero liquido e la presenza di un iniziatore consente la polimerizzazione. Questo tipo di sistema mostra una buona capacità di produrre nanocompositi, dal punto di vista qualitativo, privi di impurezze e con un’ottima dispersione del grafene, ma l’elevata viscosità risulta essere uno dei fattori limitanti. Per avere viscosità

non troppo elevate, in modo da consentire un'adeguata miscelazione, sono richieste elevate temperature, che a loro volta possono comportare rischi come reazioni secondarie e surriscaldamenti incontrollati, con la conseguente mancanza di controllo sulle caratteristiche del prodotto finale. A titolo di esempio è possibile citare i nanocompositi a base epossidica, prodotti disperdendo fogli di grafene nella resina e con la conseguente aggiunta di un'indurente [18], oppure quelli di PLA ottenuti mediante polimerizzazione in situ dell'L-lattide in presenza dell'ossido di grafene termicamente ridotto, sfruttando come iniziatori i gruppi ossidrilici residui sulla superficie del grafene [19].

Oltre ai tre metodi di sintesi trattati esistono diverse altre tecnologie, riportate in letteratura, per preparare compositi e tutti i metodi descritti possono essere combinati tra loro (ad esempio, la miscelazione della soluzione e la miscelazione della massa fusa, la miscelazione della soluzione e la polimerizzazione in situ, ecc.) avvalendosi così dei vantaggi propri di ogni processo. In letteratura è possibile trovare anche numerosi studi in cui le proprietà dei compositi sono state valutate come funzione della quantità di nanoparticelle, del grado di dispersione e del legame interfacciale tra i due. [17]. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, i test effettuati hanno dimostrato che la riduzione delle dimensioni delle particelle, l'elevata superficie e l'aumento della rugosità superficiale possono alterare in modo significativo l'interfaccia grafene-polimero. L'utilizzo di "graphite nanoplatelets" (GNP), è risultato un buon compromesso, tale da permettere migliori interazioni interfacciali GNP-polimero e una conseguente buona dispersione delle nanoparticelle [20]. Il modulo elastico, o modulo di Young, è una delle proprietà che registrano il maggiore incremento nei materiali compositi, rispetto ai film in polimero puro. Come esempio è possibile citare i compositi grafene/PVC e grafene/PMMA, nei quali sottoponendo il materiale a prove di trazione meccanica si può notare un aumento del modulo elastico rispettivamente del 58% con il 2%wt di grafene [21] e del 133% con il 5%wt di GNP [20].

Il trasporto di calore è un'altra proprietà che può essere rilevante in un composito grafene-polimero. I materiali metallici sono ampiamente utilizzati come materiali per la dissipazione del calore, ma i materiali compositi a base di polimeri altamente termoconduttivi sono candidati come promettenti sostituti, grazie alla loro leggerezza, alla resistenza alla corrosione, alla facilità di lavorazione e costi di produzione inferiori. L'attuale interesse a migliorare la conducibilità termica dei polimeri ha focalizzato la sua attenzione sull'aggiunta selettiva di nanoparticelle ad alta conducibilità termica. Una conducibilità termica insolitamente elevata rende il grafene uno dei materiali candidati più promettenti per i compositi termicamente conduttivi. Tuttavia, la conducibilità termica dei nanocompositi polimero/grafene ha mostrato risultati relativamente bassi rispetto alle aspettative date dalla conducibilità termica intrinseca del grafene. La causa principalmente di questo risultato è la resistenza termica interfacciale tra il grafene e la matrice polimerica circostante, che ostacola il trasferimento dei fononi, condizionando il trasferimento del calore nel composito [22]. Un ulteriore parametro che influenza drasticamente la conducibilità termica dei nanocompositi è la qualità delle nanoparticelle. In precedenza, è stato sottolineato come una elevata presenza di difetti nella struttura e un basso rapporto superficie/volume siano in grado di influenzare la conducibilità termica del grafene puro, inevitabilmente ciò si riflette in maniera significativa anche sulla conducibilità termica dei relativi nanocompositi polimerici, dove fogli di grafene di bassa qualità non consentono di ottenere prestazioni soddisfacenti. Allo stesso modo, danno sicuramente un importante contributo anche l'orientamento delle nanoparticelle e un'adeguata distribuzione di essere nella matrice polimerica.

In letteratura sono presenti studi che hanno analizzato l'influenza del tipo di materiale grafítico utilizzato all'interno di un materiale composito, sulle proprietà elettriche, meccaniche e termiche. Facendo un confronto, i nanocompositi GNP/polimero hanno mostrato una migliore conducibilità termica rispetto ai nanocompositi in cui è stato utilizzato l'ossido di grafene ridotto (rGO) incontaminato oppure ricotto [23]. Questo risultato ha dimostrato che la sola presenza di una struttura ben organizzata non è sufficiente ad ottenere un'elevata conducibilità termica del composito. Questo può essere spiegato solo tenendo conto della forte dipendenza della conducibilità termica dai difetti. Nei nanocompositi contenenti rGO, i molti difetti della struttura (atomi di carbonio ossidato e altri difetti nella struttura sp²) portano ad una diminuzione della conducibilità e, nonostante sia stata dimostrata una rete di percolazione ben organizzata, le prestazioni di conducibilità termica risultano inferiori a quelle dei nanocompositi a base GNP, in cui la rete di percolazione è più libera ma i fogli di grafene sono significativamente meno difettosi. Quando si confrontano i nanocompositi contenenti rGO ricotto e quelli con rGO incontaminato, è stato osservato un aumento da due a tre volte della conducibilità termica durante la ricottura ad alta temperatura dell'rGO. Questo importante miglioramento è chiaramente correlato alla riduzione dei difetti dell'rGO piuttosto che alle differenze nella rete di percolazione [23].

2.3 Potenziali applicazioni

In questi anni i nanocompositi a base grafene hanno chiaramente dimostrato un potenziale tale da sostenere la loro continua e promettente crescita tecnologica. Ad oggi non vengono studiati solo metodi di preparazione e caratterizzazione del grafene puro, ma l'attenzione si è concentrata su materiali derivati dalla sua combinazione con altri componenti organici o inorganici, in modo da valutarne qualsiasi effetto sinergico.

Il potenziale dei nanocompositi a base grafene è principalmente dovuto alla loro estrema versatilità. I campi di utilizzo spaziano dal settore biomedico a quello dell'elettronica, dall'industria automobilistica a quella aerospaziale.

Recentemente si sta valutando l'applicazione di questi materiali in campo medico e farmaceutico per produrre biosensori o dispositivi in grado di favorire l'assorbimento di particolari farmaci o il trattamento selettivo delle cellule tumorali [24]. Sono stati effettuati studi sull'utilizzo di compositi GNP/polidimetilsilossano (PDMS) in sensori indossabili flessibili in grado di sopportare deformazioni superiori rispetto a quelle raggiungibili con i sensori tradizionali realizzati in lamine metalliche o in semiconduttori. Alcune prove sono state già effettuate collegando il sensore a diverse articolazioni umane, in modo da favorire movimenti come la piegatura del dito o del polso [25] e i risultati ottenuti sono stati molto promettenti.

Il settore dei tessuti intelligenti ("*smart textile*") è un altro interessante campo di applicazione. I compositi a base grafene potrebbero essere utilizzati per conferire particolari e inusuali proprietà ai materiali usati per il tessile o addirittura si potrebbe riuscire a integrare ai tessuti stessi componenti elettroniche (processori, sensori e attuatori). Per l'abbigliamento sono stati provati nuovi sensori per creare "magliette intelligenti". I test elettro-meccanici hanno mostrato la capacità di misurare deformazioni fino al 25% in diverse direzioni, la fattibilità di monitorare i diversi movimenti delle spalle e anche la capacità di distinguere la respirazione profonda da quella normale [26].

Grazie alle buone proprietà meccaniche e termiche dimostrate, questi compositi risultano materiali molto attraenti anche per quanto riguarda i dispositivi elettronici. Il miglioramento delle prestazioni e l'affidabilità di componenti elettroniche e di dispositivi per il risparmio energetico sono ostacolati dal problema dell'eccessivo surriscaldamento che si verifica quando si cerca di ridurre le dimensioni aumentando la complessità dei processori. Ad oggi sono stati fabbricati ad esempio dei compositi flessibili con un modulo elastico tra 18 e 68 MPa, adatti per l'utilizzo in applicazioni di illuminazione con sorgenti luminose a LED ad alta potenza. La capacità di dissipare il calore è stata confrontata con quella dei tradizionali dispositivi in alluminio e i risultati hanno dimostrato che la temperatura di esercizio si riduce di cinque volte per dispositivi di dimensioni simili [27].

Infine, la domanda è sempre in crescita anche nel settore automobilistico, dove si cerca di produrre veicoli sempre più leggeri, ad alta efficienza energetica e sicuri. L'automotive è sicuramente uno dei settori che trarrebbero maggior beneficio dai materiali compositi a base grafene, sia per quanto riguarda l'elettronica di bordo, che per la carrozzeria. Per i componenti elettronici, anche in questo caso si potrebbero utilizzare circuiti integrati per la produzione di componenti più avanzati, mentre per quanto riguarda la carrozzeria, l'elevata resistenza del grafene, potrebbe essere sfruttata per creare strutture con elevate caratteristiche di sicurezza. Gli inconvenienti da superare rimangono sicuramente gli elevati costi di produzione, i problemi di scalabilità e la complessità delle tecniche di fabbricazione [28].

Nonostante tutte queste potenzialità, lo sviluppo e l'applicabilità di nanocompositi a base di grafene rimane legato alle attuali limitazioni. Prima di tutto sarà necessario studiare metodi per la produzione di grafene su larga scala, migliorando la qualità e evitando gli elevati costi. In seguito, dato che i miglioramenti delle proprietà variano a seconda del tipo di matrice polimerica, del tipo di carica, della concentrazione, del tipo di lavorazione e del legame interfacciale tra il grafene e la matrice, l'obiettivo dovrà essere quello di trovare una correlazione tra le proprietà ottenute e tutti questi fattori.

3. Materiali

In questo capitolo verranno riportati i principali materiali utilizzati per la preparazione dei compositi sviluppati nel lavoro di tesi.

3.1 Graphite nanoplatelets (GNP)

I nanoplatelets utilizzati sono stati sintetizzati mediante intercalazione di una grafite, seguita da una rapida espansione termica, dall'azienda spagnola *Avanzare* e sono identificati con il nome FLG240.

Il risultato sono nanolamelle caratterizzate da singoli fogli di circa 5-10 nm di spessore, da un'area superficiale di circa 240 m²/g e da una dimensione laterale media di circa 100 μm. [29].



Figura 3.1: GNP di partenza, usato per la preparazione dei nanopapers

3.2 Polidimetilsilossano (PDMS)

Il polidimetilsilossano è il polimero siliconico utilizzato per l'impregnazione dei nanopapers di GNP. Il prodotto acquistato è il *Sylgard® 184*, formato da due componenti, il silicone vero e proprio e il reticolante, che vanno miscelati in rapporto 10:1 in peso. Quando i due componenti liquidi sono adeguatamente miscelati inizia la polimerizzazione, caratterizzata da un iniziale aumento di viscosità, poi da una forma gelatinosa e infine dalla trasformazione del composto in un elastomero solido. La miscela può essere versata,

dispersa o depositata direttamente nel contenitore o sulla superficie che si è scelta, facendo eventualmente attenzione a non inglobare bolle d'aria.

Per quanto riguarda la reticolazione, il produttore indica la necessità di 48 ore a temperatura ambiente. Per ridurre il tempo è possibile effettuare la polimerizzazione a caldo e il tempo stimato è di circa 45 minuti a una temperatura di 100°C [30].

4. Metodi

Per preparare il composito GNP-PDMS si è utilizzato un procedimento composto da due fasi principali: la preparazione dei nanopapers di grafene ottenuti a partire da GNP e l'impregnazione dei film con concentrazioni di PDMS e procedure diverse.

4.1 Preparazione nanopapers di GNP

Durante il lavoro di tesi si sono prodotti film di GNP di due dimensioni diverse:

- film di diametro $d \sim 35$ mm,
- film di diametro $d \sim 75$ mm.

In entrambi i casi è stata seguita la stessa procedura a step.

Nel caso dei **film di diametro ~ 35 mm**, si è preparata, all'interno di un becker di vetro da 250 mL, una sospensione contenente 25 mg di FLG240 e 75 mL di N,N-dimetilformammide (o DMF) e il sistema è stato messo a sonicare con un sonicatore ad immersione impostando i seguenti parametri:

Tempo	15 min
Impulso	30 sec ON 30 sec OFF
Potenza	500 W
Ampiezza	30%
H di immersione	qualche mm sotto la superficie

Tabella 4.1: Condizioni operative del sonicatore ad immersione

Durante i 30 minuti necessari per la sonicazione, si è montato un sistema filtrante con una membrana in poliammide di 47 mm di diametro e con una porosità di $0,45 \mu\text{m}$. Dopo averla bagnata con etanolo, mediante l'utilizzo di una pompa da vuoto si è aspirato il liquido in eccesso, facendo attenzione a non lasciare bolle d'aria tra il filtro e la membrana stessa. Utilizzando un piccolo becker, si è ricoperta la membrana con 10 mL di DMF, non facendola gocciolare direttamente, ma facendola scorrere sui bordi del cilindro di vetro e con la pompa da vuoto si è nuovamente aspirato l'eccesso, controllando che la membrana non rimanesse completamente asciutta.

Quindi si è tolta la sospensione dal sonicatore e dopo circa 30 minuti, necessari per farla raffreddare fino a temperatura ambiente, si è versato il tutto sul filtro e si è aspirato lentamente il solvente con la pompa da vuoto.



Figura 4.1: Sistema filtrante utilizzato

Una volta filtrata tutta la DMF, si sono aspettati 10 minuti con la pompa ancora attaccata per assicurarsi che il solvente fosse stato tolto completamente e poi si è proceduto al risciacquo del film. Prima il grafene è stato coperto con 30 mL di etanolo e poi con 30 mL di dietilere, facendo il vuoto dopo ognuno dei due solventi per eliminarli e infine si è lasciata la pompa attaccata per 10 minuti per assicurarsi che il foglio fosse ben asciutto, in modo da facilitare la fase successiva di separazione del film dalla membrana.

A questo punto, la membrana e il film sono stati posti in mezzo a un pezzo di carta forno e, dopo averlo compresso manualmente, il film è stato rimosso con l'aiuto di pinzette e conservato in un fornetto a circa 100°C, per far evaporare le eventuali tracce di solventi ancora rimaste.

Per la preparazione dei **film di diametro** più grande (~ **75 mm**) sono state necessarie alcune modifiche all'interno della procedura. Considerando la necessità di avere dei film all'incirca dello stesso spessore, in modo da poterli confrontare, si è calcolato che la sospensione iniziale dovesse contenere, in questo caso, 108mg di FLG240 e 327mL di DMF. Per la filtrazione è stato acquistato un sistema filtrante identico a quello precedente, ma di dimensione più grande, con membrane di nylon di diametro 90mm e porosità 0,45 μm .

Dal momento che il volume è risultato essere quattro volte più grande di quello utilizzato in precedenza, inizialmente si è pensato di dividere la sospensione in quattro beakers diversi (con 27 mg di GNP e 82 mL di solvente) e di sonicarli tutti con le stesse condizioni scelte per i film più piccoli (Tabella 4.1). Questa soluzione non è risultata essere quella ottimale, dato che nel tempo necessario a sonicare tutti e quattro i sistemi, i primi tendevano a riaggregarsi e la deposizione sulla membrana risultava quindi non uniforme (il film presentava un accumulo al centro). Si è optato quindi per sonicare l'intera sospensione in un unico becker più grande, ponendolo in un bagno d'acqua alla temperatura di circa 5°C, per evitare un eccessivo riscaldamento e quindi l'evaporazione di una buona parte di DMF. Per la sonicazione si sono scelte anche nuove condizioni operative:

Tempo	20 min
Impulso	15 sec ON 30 sec OFF
Potenza	500 W
Ampiezza	30%
H di immersione	a metà tra la superficie e il fondo

Tabella 4.2: Condizioni operative del sonicatore ad immersione per i film più grandi

In questo modo la dispersione è risultata essere migliore e anche la deposizione del grafene sulla membrana più uniforme.



Figura 4.2: Fasi di preparazione della sospensione GNP-DMF

Differentemente da quanto fatto nei film di diametro più piccolo, la sospensione è stata versata sul filtro senza aspettare che si raffreddasse ed è stata filtrata per gravità per circa 1 ora e mezza, in modo da non influenzare con l'utilizzo della pompa da vuoto la disposizione del flakes di grafene. La pompa è stata utilizzata solo alla fine per togliere quanta più DMF possibile prima del risciacquo. Questa ultima fase è avvenuta utilizzando solo 50 mL di acqua, dato che i solventi sopra citati nella procedura per il film piccolo, essendo molto volatili, tendevano a frantumare il film non appena versati all'interno del cilindro.

La membrana infine è stata trasferita in una capsula di Petri in vetro, i bordi sono stati fissati con del nastro adesivo ed è stata posta in stufa sottovuoto a 70°C per almeno 2 h, in modo da eliminare le eventuali tracce di DMF ancora presenti e da rendere più semplice la fase di distacco del film di GNP dalla membrana descritta precedentemente.

4.2 Impregnazione

Una volta ottenuti i nanopapers di GNP, mediante la procedura esposta nel paragrafo precedente, questi sono stati disposti su una superficie di Teflon, per essere impregnati con una soluzione contenente il polidimetilsilossano (PDMS).

Mediante l'utilizzo di una bilancia analitica sono state preparate soluzioni di peso complessivo pari a 6 g (sia nel caso dei film più piccoli che in quello di quelli più grandi), ma con diversa concentrazione, contenenti:

- esano
- PDMS
- reticolante

Il flaconcino è stato agitato manualmente per circa un minuto in modo da permettere una buona solubilizzazione del PDMS e, con l'utilizzo di una pipetta in plastica, si è fatta gocciolare la soluzione in modo circolare, dall'esterno verso l'interno, sul film, fino alla completa ricopertura della superficie.

Nel caso di deposizioni ripetute di una stessa soluzione, prima di proseguire, il campione è stato lasciato sotto cappa per un tempo variabile (da 10 minuti a 45 minuti) in relazione alla concentrazione della soluzione utilizzata, per consentire al solvente di evaporare.

Infine, dopo aver effettuato tutte le deposizioni previste, il campione è stato messo in stufa a 70°C per circa 16-24 ore in modo da consentire la reticolazione del polimero. Trascorso questo tempo, dopo aver verificato che la superficie del film non risultasse ancora appiccicosa, e che quindi il PDMS fosse totalmente reticolato, il composito è stato staccato dal supporto in Teflon, prestando attenzione a non creare difetti che avrebbero alterato le proprietà.

4.3 Compattazione

Come fase finale del lavoro di tesi si sono studiati anche campioni sottoposti a compressione durante la reticolazione del polimero.

La fase di preparazione del film non ha subito variazioni rispetto ai campioni preparati precedentemente e non pressati. Il film di GNP è stato impregnato con la soluzione meno concentrata e la fase di reticolazione, a differenza dei casi precedenti, è avvenuta tenendo il film sotto una pressione di circa 2,2 MPa per 2h, mediante l'utilizzo di una pressa idraulica manuale del produttore *Specac*.

Il campione, prima di essere pressato è stato posto tra due supporti in Teflon oppure tra due fogli di PLA, in modo da non entrare a diretto contatto con le piastre della pressa. Nel caso dei supporti in Teflon la reticolazione è stata effettuata ad una temperatura di 70°C, mentre nel secondo caso è stato necessario mantenere la temperatura a 50°C per evitare la deformazione del supporto, vista la temperatura di transizione vetrosa del PLA pari a circa 60°C.

La fase di reticolazione in questi campioni è risultata essere molto rallentata, rispetto a quella dei campioni preparati nei mesi precedenti, probabilmente a causa di una minore

efficienza dell'agente reticolante, quindi i film sono stati lasciati altre 16h in stufa alla temperatura corrispondente al tipo di supporto.

Nella fase di separazione del film dal supporto è stato necessario utilizzare un taglierino nel caso dei film con supporto in Teflon, mentre per i film con supporto in PLA il film è stato immerso in 50 mL di cloroformio per circa 10 minuti per consentire la solubilizzazione del supporto. Per i film pressati con supporto in PLA è stato possibile utilizzare questo diverso metodo nella fase di separazione, perché il PLA è un polimero solubile in cloroformio, mentre non lo sono il PDMS reticolato e il GNP.

5. Caratterizzazione

5.1 Misure di densità

La densità dei materiali è stata misurata mediante una bilancia di Archimede.

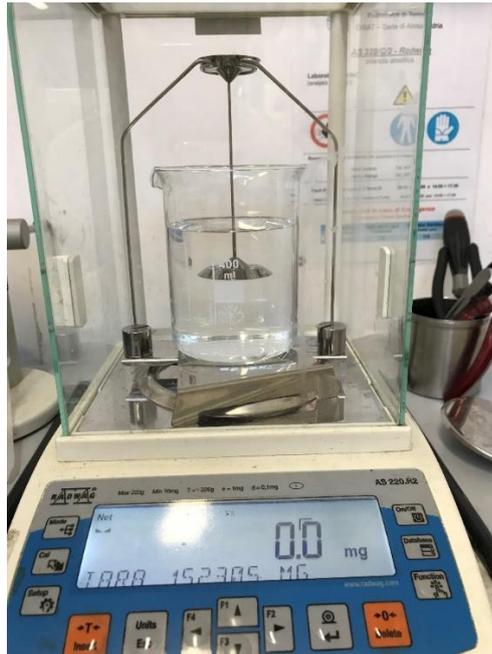


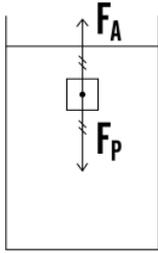
Figura 5.1: Bilancia con kit per la misura della densità

La bilancia utilizzata è una bilancia analitica al decimo di mg. Il kit per la misura della densità è composto da:

- un supporto che viene posizionato al posto del piatto della bilancia,
- da un becker graduato,
- da un sostegno, sopra il quale viene posto il becker contenente acqua distillata,
- da un dispositivo composto da due piatti uno superiore, per la misura del peso in aria, e uno inferiore forato, per il peso in acqua.

Nel caso dei compositi GNP-PDMS la densità dei corpi è inferiore a 1 g/cm^3 (densità dell'acqua), quindi si è posto il campione sotto il piatto forato immerso nell'acqua, prestando moltissima attenzione alla presenza di eventuali bolle d'aria, che esercitando a loro volta una spinta verso l'alto, avrebbero falsato la misura.

Per valutare la densità di un campione si misura il suo peso in aria, poi lo si immerge in acqua, e la spinta della stessa farà diminuire il suo peso. La differenza tra i due valori misurati consente di conoscere il valore della Spinta di Archimede (S_a).



$$S_a = P_{aria} - P_{acqua} \quad (5.1)$$

Considerando che all'equilibrio

$$F_A = F_p \quad (5.2)$$

e che il campione è totalmente immerso

$$V_{imm} = V_{tot} \quad (5.3)$$

si può calcolare la densità del campione con la formula

$$\rho_{campione\ H2O} = \frac{P_{aria} \cdot \rho_{acqua}}{S_A} \quad (5.4)$$

Per verificare i valori ottenuti la densità è stata valutata anche utilizzando la formula

$$\rho_{campione\ geom} = \frac{massa}{Volume} \quad (5.5)$$

$$\rho_{campione\ geom} < \rho_{campione\ H2O} \quad (5.6)$$

Il valore di densità del campione ottenuto utilizzando la formula (5.5) è risultato sempre confrontabile, anche se inferiore a quello ottenuto sfruttando il Principio di Archimede. Le differenze sono riconducibili a errori sperimentali commessi sulla misura dello spessore dei film, che influenzano significativamente il valore del volume utilizzato nella formula.

5.2 Light Flash Analysis (LFA)

L'LFA è uno strumento usato per valutare la diffusività termica.

La diffusività termica α (mm^2/s) è una proprietà intrinseca del materiale, utile per descrivere la propagazione di un campo termico in condizioni non stazionarie, cioè descrive quanto rapidamente un materiale reagisce a una variazione di temperatura.

Lo strumento utilizzato è l'*LFA 467 HyperFlash®* prodotto dal gruppo *Netzsch*, che consente di eseguire misure da -100°C a 500°C ed è in grado di ottimizzare il campo visivo del detector, eliminando ogni possibile influenza da parte delle aperture dello strumento, con un aumento della precisione dei risultati.

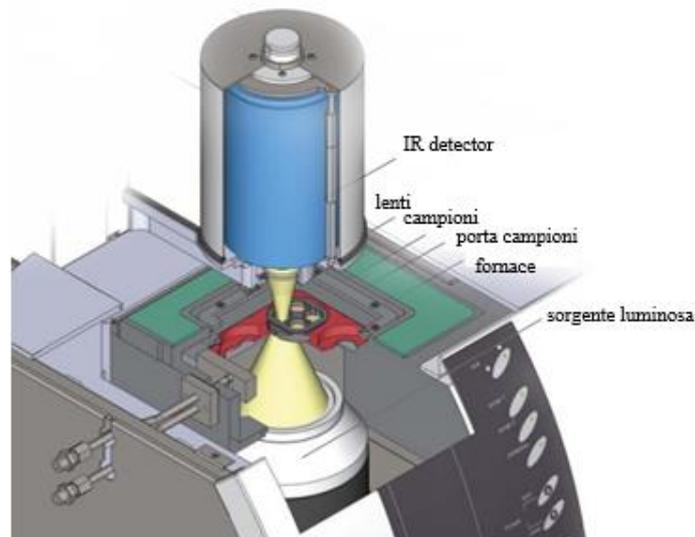


Figura 5.2: Schema dell'LFA 467 HyperFlash®; l'impulso luminoso riscalda la superficie inferiore del campione e il detector IR misura l'aumento di temperatura sulla superficie opposta [31]

Nel corso di una misura, la superficie inferiore di un campione circolare con diametro di 25mm opportunamente ritagliato, viene scaldata da un breve impulso di energia. Un detector a infrarossi valuta la variazione di temperatura risultante sulla faccia superiore del campione e, in relazione al tempo che il calore impiega a passare attraverso al piano, misura la diffusività [32].

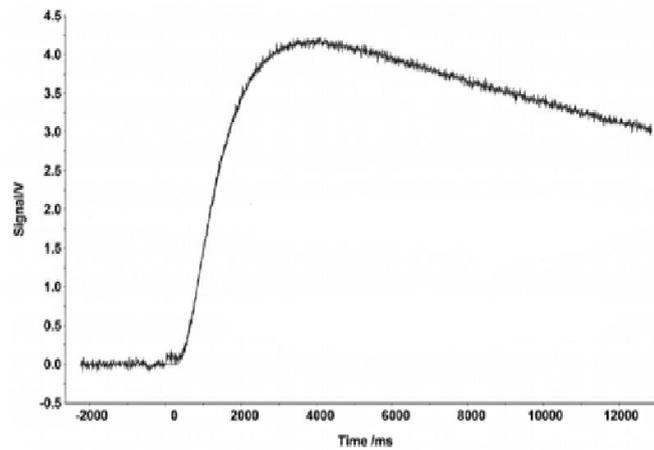
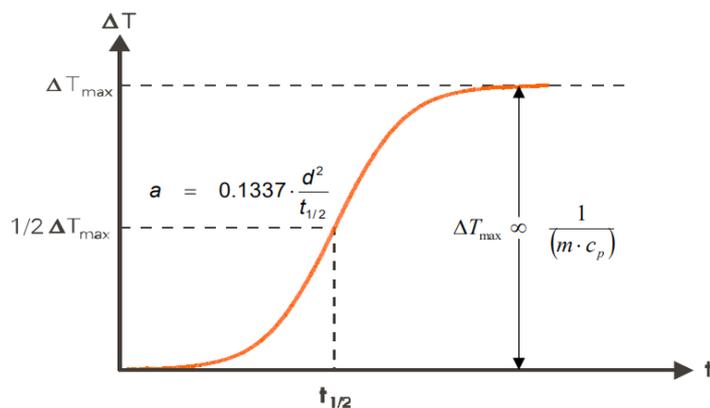


Figura 5.3: Segnale in uscita dal detector in funzione del tempo di test condotto su un campione mediante l’LFA

La diffusività termica è calcolata utilizzando la formula

$$\alpha = 0.1388 \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (5.7)$$



dove

α = diffusività termica (cm^2/s)

d = spessore del campione (cm)

t = tempo per arrivare a metà dell’altezza del punto massimo della curva t - Δt

Figura 5.4: grafico t - Δt in uscita dopo una prova di diffusività termica

Il grafene è un materiale anisotropo, quindi si deve considerare che la conduzione termica avviene in modo differente se valutata in direzione longitudinale o trasversale. Lo strumento consente quindi di effettuare due tipi di misure: la misura del trasporto di calore lungo il piano ortogonale alla superficie (Cross-plane) e quella in direzione parallela (In-plane).

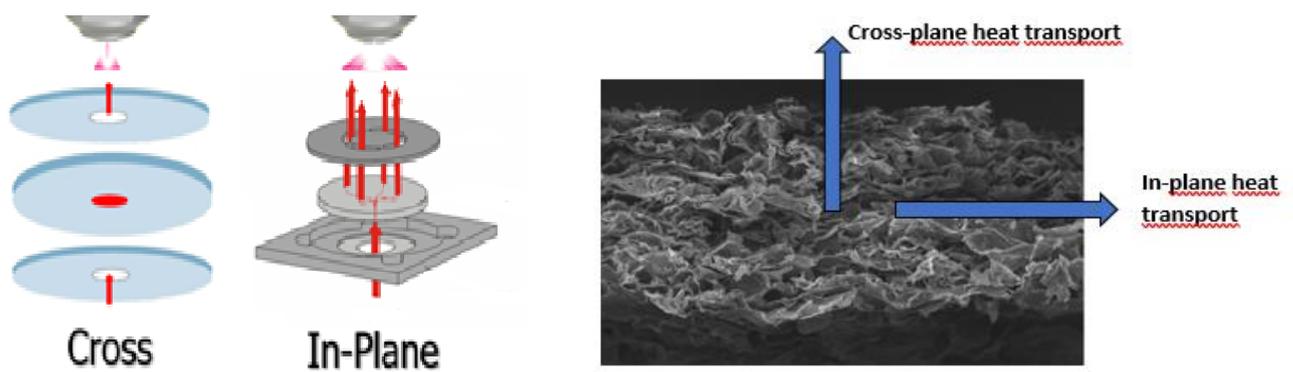


Figura 5.5: L'LFA consente la misura della diffusività termica in cross-plane e in-plane

Nel caso della misura in Cross-plane il campione è posto tra due dischi forati al centro e l'impulso attraversa il film da parte a parte, motivo per cui questa misura è fortemente influenzata dallo spessore del composito. Nel secondo caso invece, si analizza la diffusività in direzione parallela al piano, quindi il porta-campione presenta un foro centrale nella parte inferiore e quattro fori posizionati più esternamente nella parte superiore. Questa particolare struttura consente al detector di valutare la variazione di temperatura in punti più esterni rispetto a quelli colpiti dall'impulso in ingresso e quindi di conoscere come avviene la propagazione del campo termico lungo il piano. Per ogni campione si sono condotte 5 misure in Cross-Plane e 5 In-Plane, utilizzando come ampiezza e durata del segnale rispettivamente 230V e 200 microsecondi.

Una volta effettuate le misure e ottenuto il valore di diffusività termica, per valutare la capacità del materiale preparato di trasmettere il calore, è necessario calcolare la conducibilità termica (K).

In condizioni stazionarie, avendo il valore di diffusività è possibile calcolare la conducibilità termica, se sono noti il calore specifico e la densità del campione. Essa descrive il trasporto di energia, sotto forma di calore, attraverso un corpo come risultato di un gradiente di temperatura e può essere calcolata riscrivendo la formula citata precedentemente

$$K = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (5.8)$$

Il valore del calore specifico utilizzato è stato calcolato facendo una media pesata rispetto alla percentuale in peso di GNP e PDMS nel campione.

$$C_{p \text{ GNP}} = 0,71 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$$

$$C_{p \text{ PDMS}} = 1,46 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$$

$$C_{p \text{ campione}} = C_{p \text{ GNP}} \cdot \frac{\%wt \text{ GNP}}{100} + C_{p \text{ PDMS}} \cdot \frac{(100 - \%wt \text{ GNP})}{100} \quad (5.9)$$

5.3 Prove di trazione

Per valutare le proprietà meccaniche dei campioni sono state condotte delle prove di trazione utilizzando il dinamometro modello 5966 della *Instron*.

Per le prove è stata utilizzata la cella di carico della serie *Instron Low Force 2530-50N*, una cella progettata per operare in tensione, compressione e sollecitazione ciclica. Il campo di misura è tale da consentire misure accurate della forza fino a 1/500esimo del carico possibile e quando l'elemento è sottoposto ad una forza, la resistenza elettrica degli indicatori varia e viene fornito un segnale di uscita proporzionale alla forza applicata. Per quanto riguarda invece i morsetti ai quali viene fissato il campione da testare sono state scelte le impugnature pneumatiche ad azione laterale della serie *Instron® 2712-05x*, dove la forza di presa è regolata dalla pressione dell'aria compressa in ingresso, che rimane costante anche se lo spessore del provino dovesse cambiare significativamente durante il test. Le clamps scelte sono state quelle lisce di dimensione 25x25mm, in grado di sopportare una forza fino a 250N, adatte per campioni molto sottili.

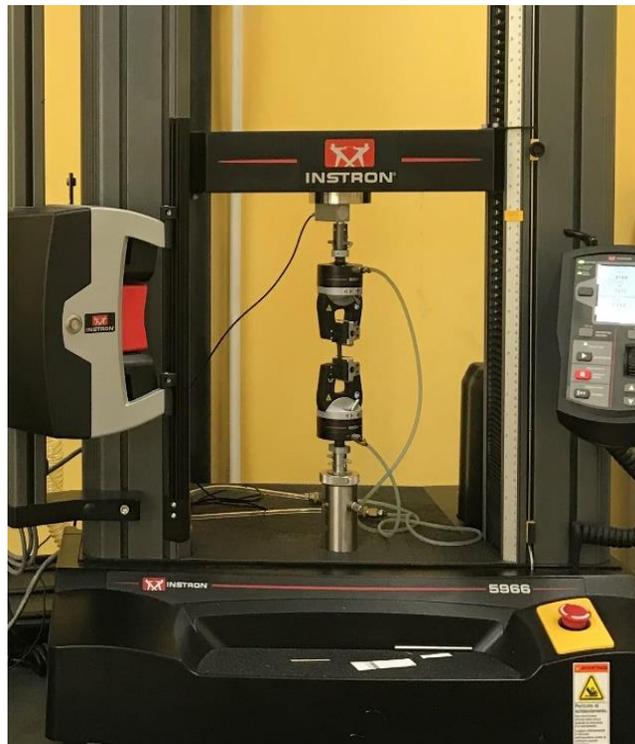


Figura 5.6: Dinamometro utilizzato per le prove di trazione

Quando consentito dai campioni iniziali, sono stati realizzati tre provini per ogni condizione di test, larghi circa 10mm, opportunamente ritagliati dai film impregnati di diametro ~75

mm. I provini sono stati fissati sui morsetti della macchina facendo attenzione che l'asse del provino fosse allineato con l'asse della macchina e si è scelto un valore di pressione per stringere i morsetti, in modo da evitare lo slittamento in fase di prova. I valori scelti sono stati di 2 bar nel caso dei provini in cui la percentuale di grafene era molto alta (approssimativamente dal 50% in su) e di quelli pressati e di 3 bar per tutti gli altri.

La distanza iniziale tra i due morsetti, quindi la lunghezza del campione considerata utile, è stata fissata a 20mm e si è impostato un precarico di 0,05 N per assicurarsi che il campione fosse ben disteso all'inizio della prova. Si è stabilita una velocità della traversa di 0,1 mm/min e si è considerato come termine della prova quando la forza arrivava sotto il valore pari a 0,1 N, dato che la rottura non è risultata in nessun caso netta e istantanea.

Il dinamometro è collegato ad un software da cui è stato possibile ricavare le informazioni utili, ad esempio sul carico massimo (N), sullo spostamento della traversa (mm) e sul Modulo elastico del campione (Mpa). I dati sono stati riportati in un diagramma sforzo-deformazione e sono state valutate la variazione del modulo elastico, indice della forza di legame tra le particelle dei due materiali, la variazione dello sforzo massimo e la variazione dell'allungamento percentuale corrispondente allo sforzo massimo.

L'allungamento percentuale è definito come il rapporto tra la variazione di lunghezza del tratto compreso fra i due riferimenti e la lunghezza iniziale del tratto stesso:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100 \quad (5.10)$$

Il carico unitario è il rapporto tra la forza di trazione applicata e l'area iniziale della sezione del tratto utile:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (5.11)$$

Il modulo elastico (E), invece, viene determinato secondo la legge di Hooke, nel tratto in cui il materiale subisce una deformazione elastica lineare.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5.12)$$

5.4 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

La tecnica della microscopia elettronica a scansione è stata utilizzata per acquisire informazioni più dettagliate riguardo la morfologia superficiale e la struttura dei campioni.

Il SEM, a differenza di un microscopio ottico, non sfrutta i fotoni della luce, ma un fascio di elettroni che colpisce il campione. La lunghezza d'onda degli elettroni, essendo inferiore rispetto a quella dei fotoni, rende il potere di risoluzione di un microscopio elettronico a

scansione nettamente superiore rispetto a quello di un microscopio ottico, e genera un'immagine migliore. Solitamente è necessario che il campione sia conduttivo, nel caso di campioni non conduttivi, per evitare che vengano prodotte cariche elettrostatiche che disturberebbero la rivelazione del segnale, essi possono essere facilmente metallizzati, con l'utilizzo di appositi strumenti.

Lo strumento utilizzato è il modello *LEO-1450VP* (beam voltage: 20.00kV working distance 15 mm). La sorgente di elettroni è un filamento di tungsteno e il campione durante l'analisi viene posto all'interno di una camera sottovuoto, per evitare che molecole all'interno dell'aria deviano il fascio. Un sistema di lenti elettromagnetiche permette la focalizzazione del fascio e appositi rivelatori leggono le interazioni elettrone-campione. Il fascio di elettroni primario colpendo la superficie del campione genera principalmente due effetti che provengono da profondità diverse del volume di interazione e di conseguenza riportano informazioni differenti:

- elettroni retrodiffusi (o di backscattering),
- elettroni secondari.

Nel primo caso, le immagini generate mostrano una scala di grigi che può essere connessa alla tipo di composizione del materiale. La quantità di elettroni riemessi dal campione è collegabile al numero atomico dell'elemento, materiali più leggeri generano immagini più scure, perché gli elettroni riescono a penetrare con più facilità e pochi vengono riemessi, mentre a immagini più chiare corrispondono materiali più pesanti, dove molti elettroni vengono riemessi.

Gli elettroni secondari invece, sono quelli che consentono di ottenere immagini caratterizzate da un'alta risoluzione, adatta ad avere informazioni per quanto riguarda la morfologia, dato che rendono possibile mettere a fuoco superfici fortemente rugose e tridimensionali.

Nel caso specifico dei campioni GNP-PDMS, le immagini ottenute sono risultate molto utili per comprendere il livello di penetrazione del polimero tra i flakes di grafene e per valutare la percentuale di porosità rimanente in seguito alla fase di impregnazione. Il materiale è stato fissato su dei porta-campioni con del nastro biadesivo conduttivo e poi è stato dorato, in modo da garantire una buona conducibilità sulla superficie.

5.4.1 Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM)



Figura 5.7: Il Microscopio elettronico a scansione con sorgente a emissione di campo (FESEM) del Politecnico di Torino

Il Microscopio elettronico a scansione con sorgente a emissione di campo (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) acquisisce immagini ad altissimo ingrandimento, con risoluzione intorno al nanometro.

Gli elettroni vengono emessi da un monocristallo di tungsteno, rivestito di zirconia. Il fascio che si riesce ad ottenere è molto più fine rispetto a quello di un SEM convenzionale e per questo la risoluzione delle immagini è molto più elevata.

Nella colonna sono presenti:

- le lenti,
- i dispositivi di controllo del fascio,
- i dispositivi per la raccolta del segnale (tra cui il dispositivo per l'analisi chimica degli elementi, il soppressore di carica, che ha lo scopo di aiutare quando il campione non è conduttivo e lo STEM, detector che raccoglie gli elettroni trasmessi e non quelli riflessi)

Per quanto riguarda l'aspetto morfologico anche il FESEM raccoglie gli elettroni secondari, mediante l'utilizzo di due detectors, uno con un angolo di raccolta più stretto, che consente di avere una risoluzione molto elevata, e uno che invece ha un angolo di raccolta più ampio, in modo da consentire una visione più d'insieme.

Gli ultimi due detectors presenti sono quelli di backscattering, che permettono di ottenere un'immagine con un contrasto molto forte tra aree che sono ad elevata presenza di elementi pesanti (molto chiare) e aree più scure, dove sono presenti elementi più leggeri. Ovviamente la risoluzione è molto più bassa, rispetto al caso precedente, ma è possibile in questo modo fare una sorta di mappa della densità degli elementi.

Nella camera sottovuoto vengono posti i campioni, che, come nel caso del SEM, sono fissati con nastro biadesivo conduttivo al porta-campioni e cromati.

Dalle immagini ottenute sono state utilizzate per analizzare come il polimero si fosse depositato sul nanopapers di GNP, l'eventuale presenza di accumuli sulla superficie o in qualche zona specifica del campione e per valutare la porosità presente tra i nanoflakes prima e dopo l'impregnazione.

6. Discussione dei risultati

6.1 Analisi morfologica e misure di densità

All'inizio di questo lavoro di tesi si è valutata la morfologia del GNP utilizzato.

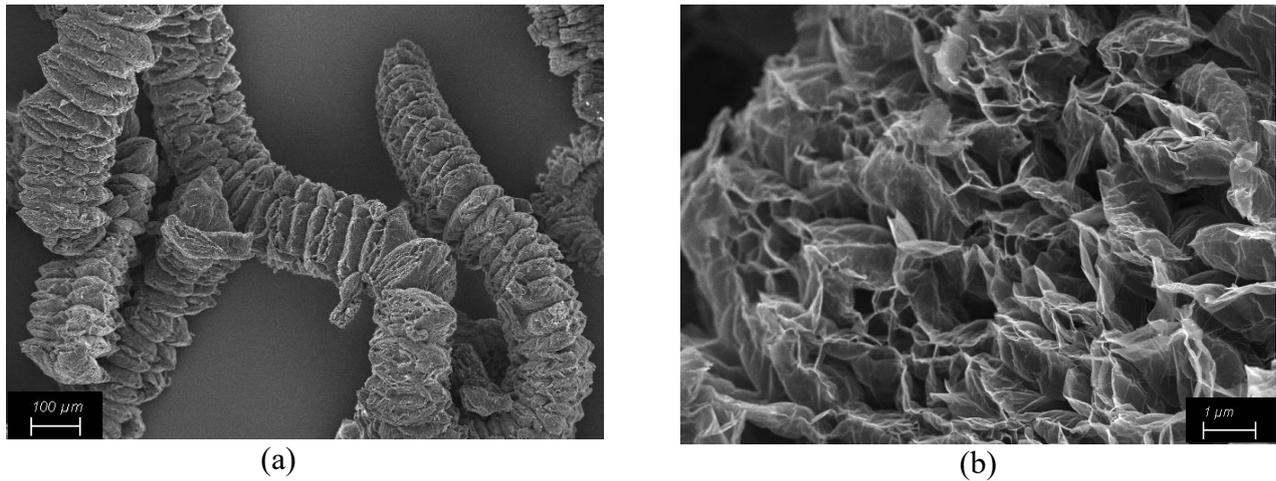


Figura 6.1: Micrografie FESEM dei nanoplatelets di GNP *FLG240* a 200X (a) e a 25000X (b)

La micrografia FESEM (a) mostra una struttura a strati tipica dell'espansione termica della grafite, con una dimensione laterale di circa 100 μm. A ingrandimenti superiori (b) si può notare la struttura a "fisarmonica" e sono visibili i singoli strati dello spessore di circa 5-10nm.

Subito dopo è stata analizzata la struttura del film di GNP ottenuto in seguito alla fase di sonicazione e a quella di filtrazione.

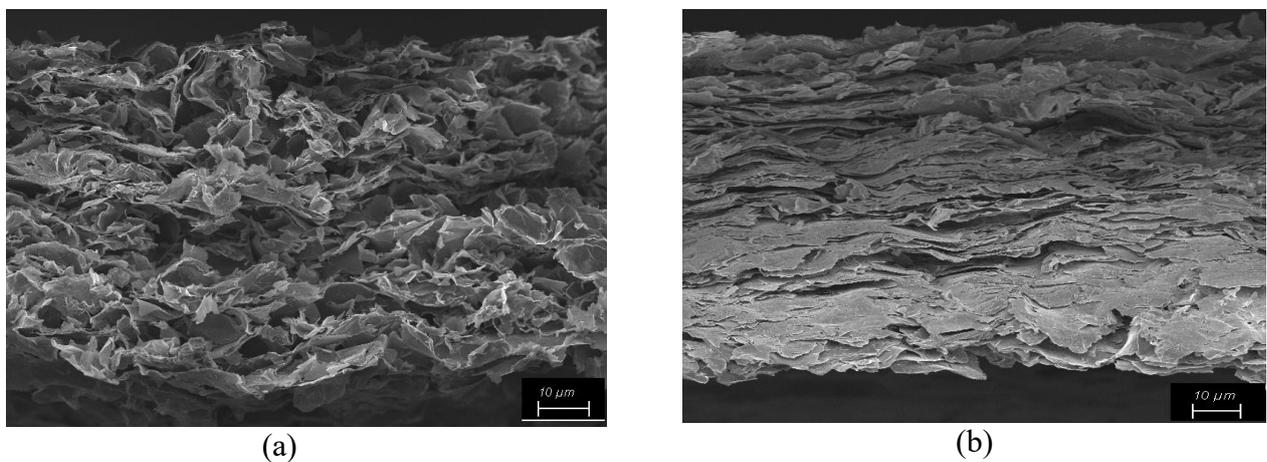


Figura 6.2: Micrografie FESEM di un nanopaper di GNP a 2.50 KX non pressato(a) e pressato (b)

Si sono messe a confronto due immagini, una (*Figura 6.2a*) del film di GNP non pressato e l'altra (*Figura 6.2b*) del film pressato in modo da sottolineare l'elevata presenza di vuoti all'interno del campione.

Vista l'elevata porosità e la necessità di rendere più densi i campioni per aumentarne la flessibilità si sono preparate quattro soluzioni contenenti il polimero solubilizzato in esano, di peso complessivo pari a 6g, ma di diversa composizione. I nomi dati alle soluzioni indicano che i due componenti sono stati miscelati in rapporto rispettivamente 10:1, 5:1, 2,5:1 e 1:1 in peso. Si è poi aggiunto il reticolante in misura pari al 10% del PDMS in soluzione, come indicato nelle informazioni del prodotto utilizzato (*Sylgard® 184*).

Nome soluzione	Esano (g)	PDMS (g)	Reticolante (g)
10e 1P	5,45	0,55	0,055
5e 1P	5	1	0,1
2,5e 1P	4,28	1,71	0,171
1e 1P	3	3	0,3

Tabella 6.1: Composizione soluzioni utilizzate per l'impregnazione

Le prime impregnazioni sono state effettuate su campioni piccoli ($d \sim 35\text{mm}$) utilizzando un volume costante di soluzione pari a 0,5 mL. Su questi campioni sono state effettuate le prove di densità. Si sono effettuate più misure di densità su punti diversi del campione e si è valutata un'incertezza sulla misura di circa il 7%. Questo valore è stato preso come riferimento per tutte le misure di densità successive.

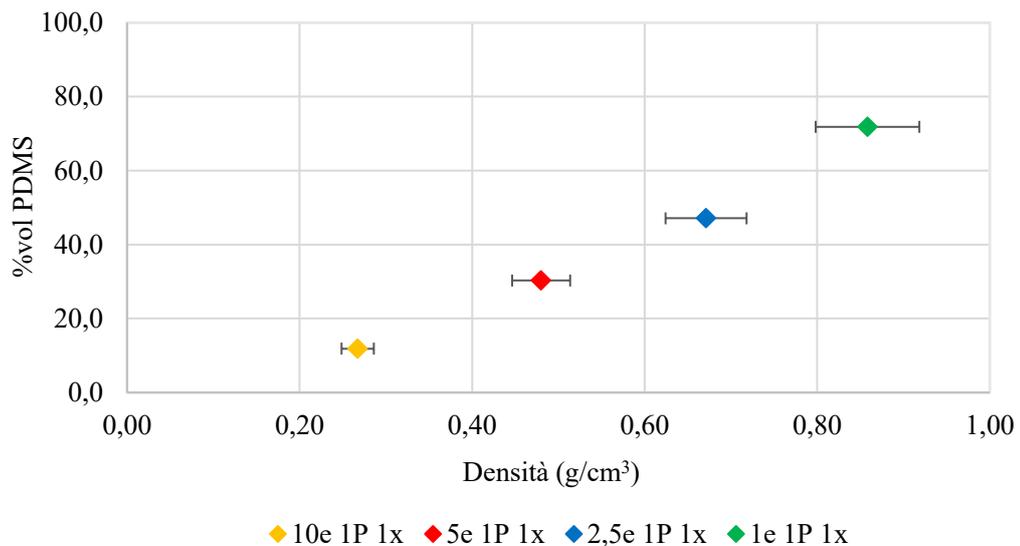


Figura 6.3: Grafico della percentuale in volume di PDMS depositato nei primi quattro campioni analizzati in funzione della densità misurata

Avendo utilizzato sempre lo stesso volume, soluzioni di concentrazione diversa comportano la deposizione di una quantità di PDMS diversa, quindi, come si può notare nel grafico in *Figura 6.3*, la percentuale in volume di PDMS nel campione aumenta con l'aumentare della densità.

Si è valutata anche la porosità presente e i valori sono risultati molto elevati anche nel caso della soluzione più densa (*Tabella 6.2*).

	P_{filmsoloGNP} (mg)	P_{impregnato} (mg)	P_{acqua} (mg)	ρ_{campione} (g/cm³)	%wt GNP	Porosità (%)	%vol PDMS	%vol GNP
10e 1P 1x	24,7	51,7	-141	0,27	48	83	12	5
5e 1P 1x	25	87,1	-93,8	0,48	29	64	30	6
2,5e 1P 1x	25,4	112,9	-54,8	0,67	22	47	47	6
1e 1P 1x	26,7	219,2	-35,4	0,86	12	24	71	5

Tabella 6.2: Caratteristiche dei campioni caratterizzati da impregnazioni singole di 0,5mL di soluzioni a concentrazione diversa

La porosità nel campione è stata calcolata con la formula:

$$Porosità = \left(1 - \left(\frac{\rho_{campione}}{\left(\frac{P_{filmsoloGNP}}{P_{impregnato}} \right) \cdot \rho_{grafene} + \left(1 - \frac{P_{filmsoloGNP}}{P_{impregnato}} \right) \cdot \rho_{PDMS}} \right) \right) \cdot 100 \quad (6.1)$$

dove

$$\rho_{grafene} = 2,267 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{PDMS} = 0,958 \text{ g/cm}^3$$

Inoltre, sono stati definiti:

$$\%wt \text{ GNP} = \frac{P_{filmsoloGNP}}{P_{impregnato}} * 100 \quad (6.2)$$

$$\%vol\ GNP = (100 - porosità) * \left(\frac{\frac{\%wt\ GNP}{\rho_{grafene}}}{\frac{\%wt\ GNP}{\rho_{grafene}} - (100 - \%wt\ GNP) * \rho_{PDMS}} \right) \quad (6.3)$$

$$\%vol\ PDMS = 100 - \%vol\ GNP - Porosità \quad (6.4)$$

Nonostante le diverse impregnazioni, la porosità dei film rimane comunque molto elevata. Questo viene anche confermato dalle immagini FESEM dei campioni *5e IP 1x* (a) e *2,5e IP 1x* (b), dove si nota l'elevata presenza di vuoti nella struttura nonostante la deposizione di PDMS.

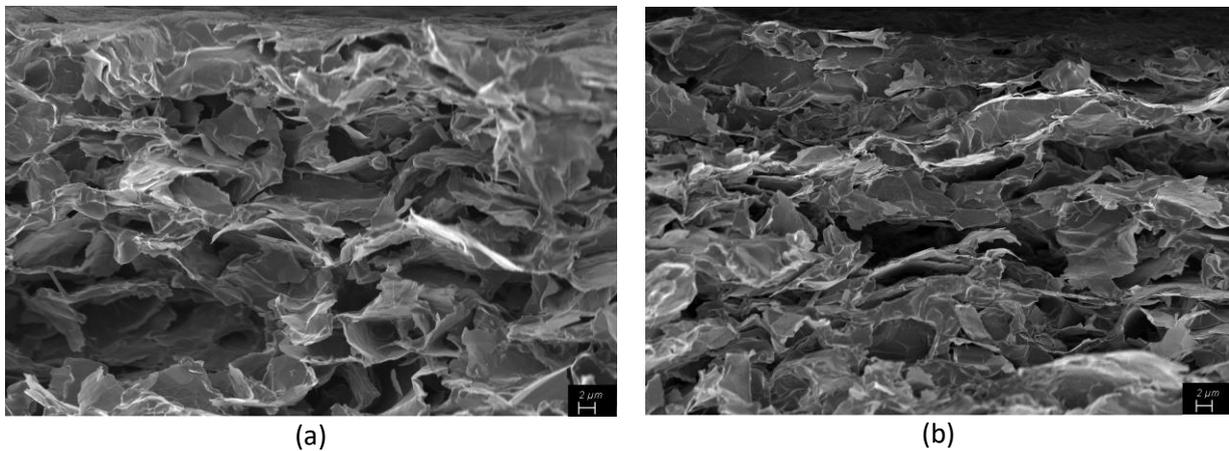


Figura 6.4: Micrografie FESEM con ingrandimento 5.00 KX del campione *5e IP 1x* (a) e del campione *2,5e IP 1x* (b)

Per cercare di ridurre la porosità si è pensato di aumentare il numero di deposizioni sullo stesso campione, in modo da incrementare la quantità di PDMS nel composito.

Il primo step è stato quello di valutare se fosse più opportuno aumentare il volume di soluzione depositato in un'unica volta, oppure aumentare il numero di deposizioni successive.

La soluzione presa ad esempio è stata quella *2,5e IP* e sono stati impregnati due campioni, uno con un'unica deposizione di volume pari a 1mL e l'altro con due deposizioni successive di 0,5mL, aspettando di vedere il film asciutto tra una deposizione e l'altra.

	P_{filmsoloGNP} (mg)	P_{impregnato} (mg)	P_{acqua} (mg)	ρ_{campione} (g/cm³)	%wt GNP	Porosità (%)	%vol PDMS	%vol GNP
2,5e 1P 2x	25	152,5	-25,7	0,85	16	28	66	6
2,5e 1P 1x 1mL	25	110	-111	0,50	23	61	34	5

Tabella 6.3: Confronto tra un campione ottenuto con due deposizioni da 0,5mL e uno ottenuto con un'unica deposizione da 1mL della stessa soluzione

Dai valori riportati in Tabella 6.3 si evince che nel caso della deposizione multipla si ha una riduzione della percentuale in peso di GNP nel campione di circa il 7%, il che suggerisce sicuramente che la deposizione unica comporta una perdita di soluzione maggiore durante la deposizione, ma la cosa più interessante da notare è il fatto che, se si osservano le percentuali volumiche dei componenti all'interno del campione, la percentuale di vuoti nel campione *2,5e 1P 1x 1mL* è 2,2 volte superiore rispetto a quella del campione *2,5e 1P 2x*. Questo valore giustifica il fatto che la densità di quest'ultimo risulti essere molto più alta di quella del *2,5e 1P 1x 1mL*, ma in particolare fa pensare che, siccome le percentuali in peso dei componenti sono molto simili e la quantità di GNP nel film di partenza era uguale, l'utilizzo di volumi maggiori di soluzione non ha permesso il completo assorbimento da parte del foglio poroso e una parte consistente di PDMS si è depositato sulla superficie, invece di penetrare all'interno. La presenza di molto polimero sulla superficie del campione è anche visibile a occhio nudo, dal momento che il campione *2,5e 1P 1x 1mL* presenta un eccesso di silicone su un lato. Questo è considerato un fatto negativo soprattutto per quanto riguarda le successive prove di conduzione termica, dove uno strato importante di silicone in superficie abbasserebbe significativamente il valore di conducibilità misurato.

Si è deciso quindi di procedere con le impregnazioni multiple, in modo da capire se fosse più vantaggioso utilizzare una soluzione più o meno concentrata per ottenere dei compositi in cui la distribuzione del polimero fosse quanto più possibile omogenea.

	P_{filmsoloGNP} (mg)	P_{impregnato} (mg)	P_{acqua} (mg)	ρ_{campione} (g/cm³)	%wt GNP	Porosità (%)	%vol PDMS	%vol GNP
10e 1P 1x	24,7	51,7	-141,1	0,27	48	83	12	5
10e 1P con peso	25	55	-96,8	0,36	45	77	17	6
10e 1P 3x	24	92,7	-23,6	0,79	26	39	53	8
5e 1P 1x	25	87,1	-93,8	0,48	29	64	30	6
5e 1P 2x	25	101,4	-67,6	0,60	25	54	40	6
5e 1P 3x	24,3	178,2	-44,4	0,80	14	30	65	5
2,5e 1P 1x	25,4	112,9	-54,8	0,67	22	47	47	6

2,5e 1P 2x	25	152,5	-25,7	0,85	16	28	66	6
2,5e 1P 3x	23,5	227,2	6,6	1,03	10	7	88	5

Tabella 6.4: Caratteristiche dei campioni caratterizzati da impregnazioni multiple di soluzioni a concentrazione diversa

Nel caso della soluzione *10e 1P*, si è deciso di fare una prova impregnando il campione con un'unica deposizione e facendolo reticolare sotto una pressione di 20Pa, in modo da analizzare l'eventuale effetto della compressione sia sulla distribuzione del polimero che sulla riduzione della porosità.

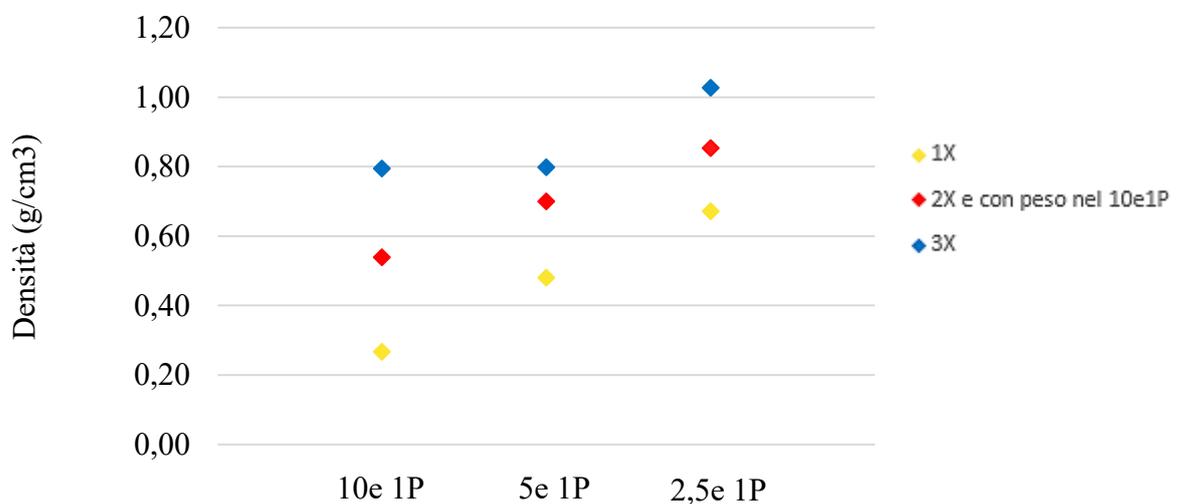


Figura 6.5: Variazione della densità in relazione alle diverse impregnazioni

Dal grafico riportato in *Figura 6.4* si nota che, come ci si aspetterebbe, la densità aumenta con il numero di impregnazioni, oppure reticolando il campione sotto pressione.

Osservando i valori di densità ottenuti, si può facilmente calcolare l'incremento che si ha nei tre casi passando dall'impregnazione singola alle tre deposizioni

	10e 1P	5e 1P	2,5e 1P
$\rho_{(1X)} (g/cm^3)$	0,27	0,48	0,67
$\rho_{(3X)} (g/cm^3)$	0,79	0,80	1,03
	$\rho_{(3X)} = \mathbf{2,93} \cdot \rho_{(1X)}$	$\rho_{(3X)} = \mathbf{1,67} \cdot \rho_{(1X)}$	$\rho_{(3X)} = \mathbf{1,54} \cdot \rho_{(1X)}$

Tabella 6.5: Incremento dei valori di densità passando da una a tre deposizioni

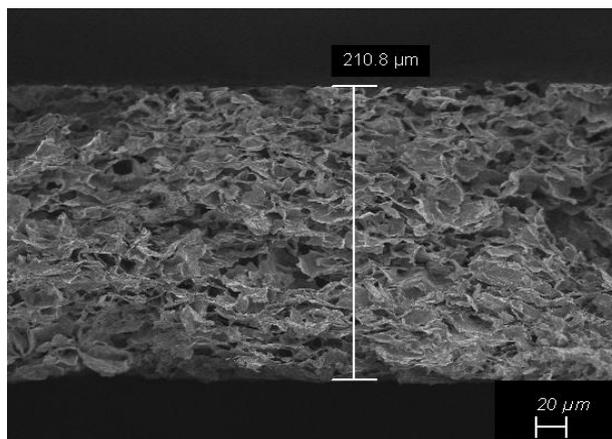
Solo nel caso della soluzione meno concentrata (10e 1P) l'impregnazione è risultata completa, dato che la densità del campione impregnato con tre deposizioni è risultata essere circa il triplo rispetto a quella del film impregnato con un'unica deposizione. Nel caso della soluzione più concentrata (2,5e 1P) si ottiene il valore di densità più elevato, ma l'incremento di densità che si ha dalla prima alla terza deposizione è il più basso.

Per quanto riguarda il campione impregnato con la soluzione 10e 1P e reticolato sotto pressione, esso ha raggiunto una densità paragonabile a quella che si otterrebbe con due deposizioni successive, quindi la compressione aiuta sicuramente a densificare il campione utilizzando meno PDMS, ma rende molto difficoltosa la fase successiva alla reticolazione, ovvero la separazione del film dal supporto.

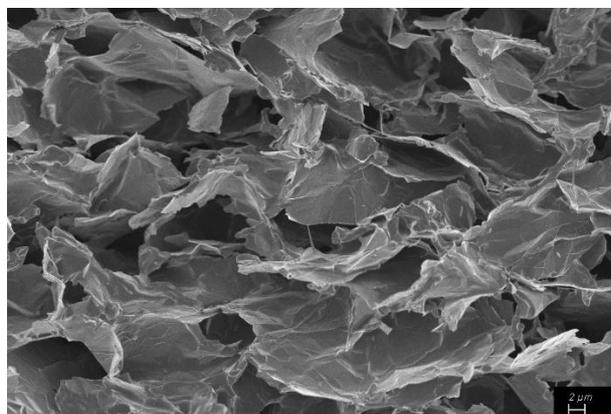
Per cercare di ridurre ulteriormente la porosità, nell'ultima parte del lavoro di tesi si è deciso di impregnare i campioni con diametro $\sim 75\text{mm}$ con tre deposizioni successive della soluzione 10e 1P e di farli reticolare sotto pressione, in modo da ottenere un campione più compatto.

Come per i campioni precedenti anche per i campioni pressati si è analizzata la morfologia osservando le immagini ottenute al FESEM.

Campione non pressato

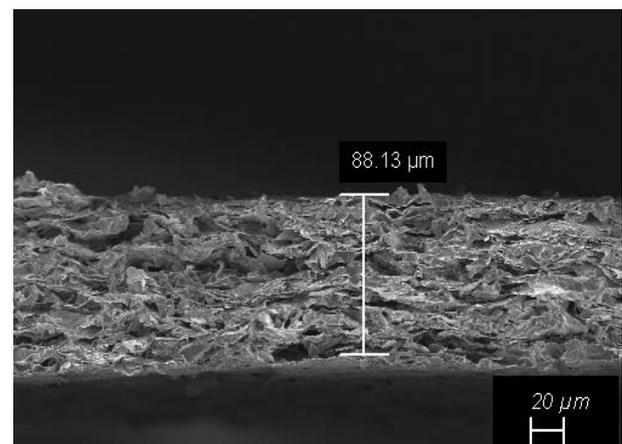


500X

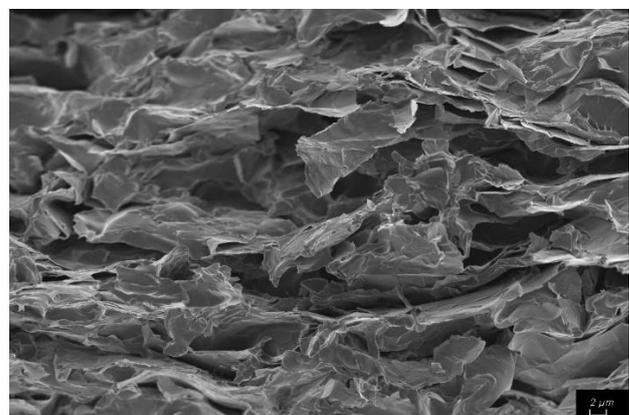


5.00KX

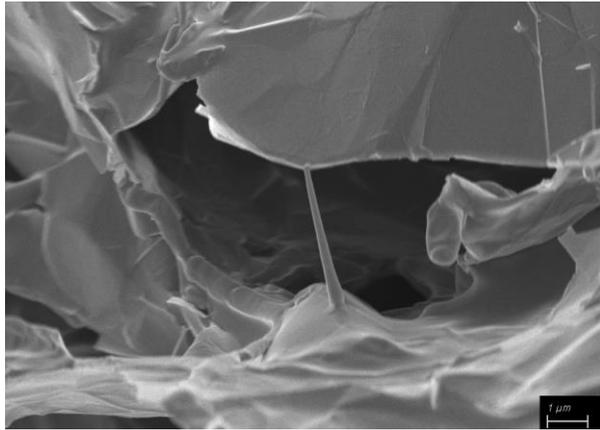
Campione pressato



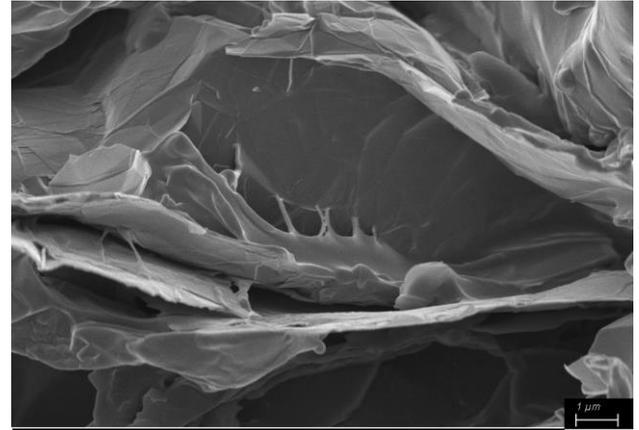
500X



5.00KX



25.00KX



25.00KX

Figura 6.6: Micrografie FESEM dei campioni impregnati con tre deposizioni della soluzione 10e 1P non pressato e pressato con supporto in Teflon a 500 X, a 5.00 KX e a 25.00KX

Osservando i campioni al microscopio elettronico è stato possibile valutare lo spessore, che nel caso del film pressato risulta essere 2,5 volte più piccolo. Nelle immagini ad ingrandimento 5.00 KX nel caso del film pressato si nota la riduzione degli spazi vuoti tra i vari strati di GNP e passando ad un ingrandimento ancora superiore (25.00 KX) si osserva l'aumento della quantità di polimero che ricopre i piani di GNP e l'aumento dei legami tra le particelle dei due materiali che compongono il composito.

Con lo stesso tipo di impregnazione (10e 1P 3X) si è preparato anche un campione di diametro ~ 75mm non pressato, in modo da poterne confrontare le caratteristiche fisiche con quelle dei campioni pressati.

	P_{filmsoloGNP} (mg)	P_{impregnato} (mg)	ρ_{campione} (g/cm³)	%wt GNP	Porosità (%)	%vol PDMS	%vol GNP
10e 1P 3X	90	345	0,42	26	29	61	10
10e 1P 3X pressato con supporto in Teflon A	96	333	0,93	29	31	58	11
10e 1P 3X pressato con supporto in Teflon B	95,6	371,7	0,89	26	28	62	10

10e 1P 3X pressato con supporto in PLA A	96	251,9	0,59	38	40	47	13
10e 1P 3X pressato con supporto in PLA B	95	248,7	0,75	38	40	47	13

Tabella 6.6: Caratteristiche dei campioni ottenuti con reticolazione sotto pressione

I campioni pressati tra i due supporti in Teflon sono quelli che mostrano le caratteristiche più vicine a quelle desiderate. La percentuale in peso di GNP è intorno al 25% e la densità misurata mostra valori molto vicini a 1 g/cm^3 , pari a circa al doppio rispetto a quella del campione non pressato.

I campioni pressati tra i fogli di PLA, invece, hanno percentuali in peso di GNP pari a circa il 40%, valore molto più elevato di quello che ci aspetterebbe conoscendo la quantità di PDMS depositata. Questo significa che durante la fase in cui il film viene immerso in cloroformio per solubilizzare il PLA, anche parte del polimero passa in soluzione. Il PDMS adeguatamente reticolato non dovrebbe passare in soluzione, mentre molti articoli in letteratura riportano che se non reticolato questo polimero risulta essere solubile in cloroformio. A causa di questo difetto di reticolazione non è stato possibile procedere con la successiva parte di caratterizzazione per i campioni pressati con supporto in PLA, perché i campioni avendo caratteristiche diverse non sarebbero stati confrontabili, mentre è stato possibile andare avanti con quelli pressati con supporto in Teflon. In tutti i casi però, considerando un possibile difetto di reticolazione, i risultati sono considerati validi per quanto riguarda la densità, mentre deve essere mantenuta una certa cautela per quanto riguarda le proprietà termiche e soprattutto quelle meccaniche.

6.2 Analisi delle proprietà termiche

Oltre alle prove di densità sono state condotte delle prove per valutare quanto la capacità del materiale di condurre il calore sia influenzata dalla presenza di una quantità più o meno elevata di PDMS. Sapendo che questa proprietà dipende solo dalla natura e dalla struttura del materiale e non dalla sua forma, trattandosi di un materiale anisotropo, per ogni campione si sono condotte 5 misure in Cross-Plane (lungo il piano ortogonale alla superficie) e 5 In-Plane (in direzione parallela alla superficie). I valori ottenuti sono stati in seguito valutati in relazione alla densità del campione e alla percentuale di GNP.

	Diffusività α (mm²/s)			
	Cross-Plane	Dev std	In-Plane	Dev std
GNP	20,8	0,04	105,7	1,8
10e 1P 1x	1,44	0,01	51,3	2,2
10e 1P con peso	1,31	0,01	52,4	1,8
10e 1P 3x	1,24	0,02	24,2	0,4
5e 1P 1x	0,93	0,01	30,8	0,4
5e1P 2x	1,26	0,01	14,6	0,8
2,5e 1P 2x	0,75	0,01	12,2	0,4
2,5e 1P 3x	1,00	0,02	8,6	0,4
10e 1P 3X pressato con supporto in Teflon A	1,48	0,003	21,99	0,64
10e 1P 3X pressato con supporto in Teflon B	2,73	0,007	22,79	0,49

Tabella 6.7: Valori di diffusività misurati dall'LFA per i campioni presi in esame

Con la formula 5.8 è stata calcolata la conducibilità.

In questo caso si è valutata l'incertezza sperimentale, tenendo conto dell'errore sulla misura della diffusività e della stima dell'errore fatto sulla misura della densità. In media l'errore commesso sul valore della conducibilità termica è risultato essere del $\pm 9\%$.

	ρ_{campione} (g/cm ³)	%wt GNP	Conducibilità (W/m*K)				Porosità (%)
			Cross-Plane	Dev std	In-Plane	Dev std	
GNP	0,08	100	1,18	0,01	6,00	0,05	
10e 1P 1x	0,27	47,8	0,42	0,03	15,7	1,71	83
10e 1P con peso	0,36	45,5	0,53	0,04	21,1	2,19	77
10e 1P 3x	0,79	25,9	1,24	0,09	24,3	2,06	39
5e 1P 1x	0,48	28,7	0,56	0,04	18,4	1,51	64
5e1P 2x	0,60	24,7	0,96	0,07	11,2	1,40	53
2,5e 1P 2x	0,85	16,4	0,85	0,06	13,8	1,44	28
2,5e 1P 3x	1,03	10,3	1,41	0,11	12,1	1,44	7
10e 1P 3X pressato con supporto in Teflon A	0,93	29	1,70	0,12	25,31	2,52	31
10e 1P 3X pressato con supporto in Teflon B	0,89	26	3,06	0,22	25,58	2,35	28

Tabella 6.8: Valori di conducibilità ricavati

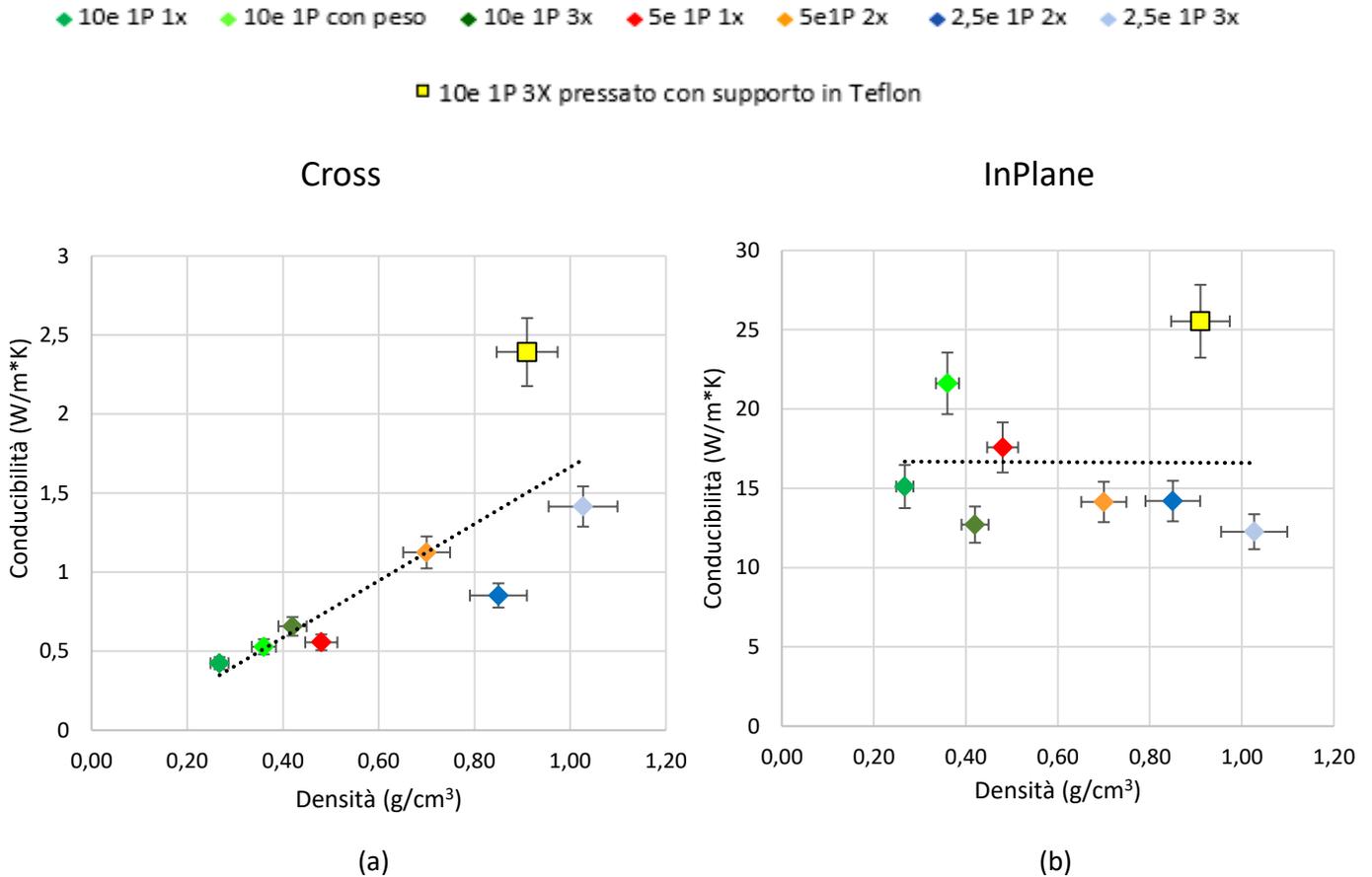


Figura 6.7: Valori di conducibilità ottenuti per i vari campioni a diversa impregnazione, rispetto alla loro densità

Nei grafici mostrati (*Figura 6.7*) è possibile osservare l'andamento della conducibilità termica rispetto alla densità del campione. Nel caso del trasporto in Cross-Plane (a) i valori dovrebbero diminuire in maniera significativa con l'aumentare della percentuale di PDMS e quindi con l'aumentare della densità, invece il valore ricavato per il campione *2,5e 1P 3X* (campione più denso) è 4,2 volte superiore rispetto a quello ricavato per il campione *10e 1P 1X* (campione meno denso). Questa tendenza può essere giustificata dal fatto che i provini presentano ancora un'elevatissima percentuale di vuoti (83%vol per il *10e 1P 1X* e 10%vol per il *2,5e 1P 3X*). La conducibilità termica dell'aria in quiete è pari a $0,026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, valore ancora inferiore rispetto a quello del PDMS, $k_{\text{PDMS}} = 0,15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [33]. Le elevate porosità riscontrate fanno sì che il valore misurato dall'LFA sia fortemente influenzato dalla presenza di aria all'interno dello spessore che l'impulso deve attraversare e ciò si rispecchia poi in valori di conducibilità molto inferiore rispetto a quelli che ci si aspetterebbe se si considerasse solo la densità del campione. Questo è ulteriormente confermato dal valore ottenuto per il campione pressato con supporto in Teflon, che raggiunge i $2,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Rendendo il campione più compatto mediante la reticolazione sotto pressione si riduce la quantità di aria presente nello spessore e il trasporto di calore risulta essere meno ostacolato.

Per quanto riguarda le misure In-Plane (b), i valori ottenuti sono tra $10\text{-}25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. L'intervallo non è sufficientemente ampio per essere confrontato con i valori tipici di metalli come l'alluminio ($k = 205 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)[34] o il rame ($k = 385 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)[34], ma i valori sono indubbiamente superiori rispetto a quelli tipici dei polimeri ($\sim 0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e confrontabili con quelli di metalli come l'acciaio ($k = 53 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [35] o l'acciaio inox ($k = 15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)[35]. Nella misura In Plane la presenza di aria all'interno dello spessore ha un'influenza minore rispetto a quella che ha in Cross-Plane, infatti la conducibilità dei campioni più densi è inferiore rispetto a quella dei campioni a bassa percentuale di polimero, diventa importante invece il ruolo del silicone, dato che più i nanoflakes di GNP sono ricoperti di PDMS, più è alta la resistenza al trasporto di calore che si crea all'interfaccia tra i due materiali. Anche in questo caso il valore ottenuto per il film pressato conferma quanto detto, in quanto l'avvicinamento dei piani di GNP rende più semplice la creazione dei contatti tra i due materiali e consente di raggiungere valori di conducibilità pari a $26 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, come nel caso di campioni a percentuale di GNP $\sim 50\%$ e quindi densità molto più bassa.

◆ 10e 1P 1x ◆ 10e 1P con peso ◆ 10e 1P 3x ◆ 5e 1P 1x ◆ 5e1P 2x ◆ 2,5e 1P 2x ◆ 2,5e 1P 3x ◆ PDMS puro
■ 10e 1P 3X pressato con supporto in Teflon

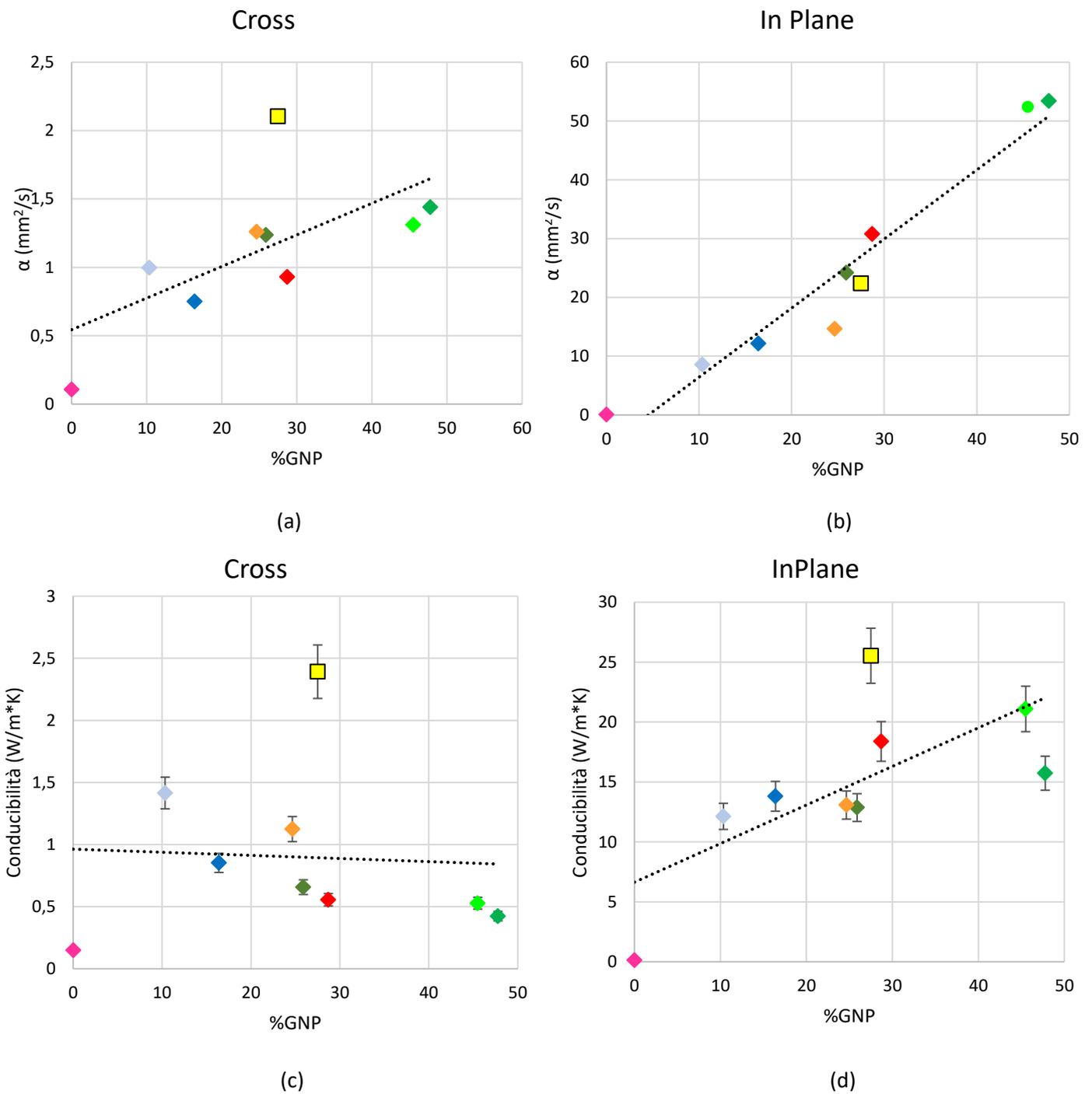


Figura 6.8: Valori di diffusività e conducibilità misurati per i vari campioni a diversa impregnazione, rispetto alla percentuale di GNP

I grafici in *Figura 6.8* mostrano la variazione della diffusività e della conducibilità termica dei compositi in funzione del contenuto di GNP.

Nei grafici (a) e (b) si può notare un aumento della diffusività caratterizzato da un andamento praticamente lineare sia nelle misure in Cross-Plane che in quelle In-Plane. Passando dal 10%wt di GNP al 50%wt il valore raddoppia nel caso della misura effettuata attraverso il piano e diventa 6 volte più grande nel caso della misura lungo il piano. Per quanto riguarda la conducibilità, le notevoli differenze tra i valori di densità commentate precedentemente influenzano fortemente il valore ottenuto, soprattutto nel caso del Cross-Plane (c). L'andamento risulta essere molto meno netto, rispetto a quanto riscontrato nel grafico (a), a causa del fatto che le variazioni dei valori di diffusività misurati sono modeste (0,75-1,44 mm²/s, escludendo il campione pressato), rispetto a quelle tra i valori di densità, dove il range va da 0,27 g/cm³ nel caso del composito meno denso a 1,03 g/cm³ nel caso di quello più denso. In Plane (d) si nota un andamento crescente abbastanza lineare all'aumentare della percentuale di GNP. Osservando i campioni con %wt GNP ~ 25% si può notare che il campione *10e IP 3X* (punto verde scuro), mostra un valore di conducibilità del 50% inferiore rispetto a quello calcolato per il campione reticolato sotto pressione (punto giallo). Questo risultato conferma quanto detto precedentemente analizzando i valori di conducibilità rispetto alla densità, nel trasporto di calore lungo il piano il contatto creatosi tra le particelle di GNP e quelle di PDMS svolge un ruolo molto significativo e il miglioramento ottenuto mediante la compressione fa sì che la resistenza che il trasporto di calore deve attraversare all'interfaccia tra i due materiali sia minore.

6.3 Analisi delle proprietà meccaniche

Per proseguire con la caratterizzazione sono state effettuate delle prove di trazione. In questo caso l'obiettivo è stato quello di verificare quanto la presenza del polimero ha influenza sulle proprietà meccaniche del composito. Sono state valutate la variazione del modulo elastico, indice della forza di legame tra le particelle dei due materiali, la variazione dello sforzo massimo e la variazione dell'allungamento percentuale corrispondente allo sforzo massimo.

Durante la prova il componente sottoposto a trazione si trova in uno stato di tensione monoassiale, sollecitato solo dalla componente di tensione perpendicolare. I dati rilevati nel corso della prova sono riportati in un diagramma sforzo-deformazione.

Innanzitutto, sono stati testati due campioni di solo GNP, per capire come il film non impregnato reagisse ad una sollecitazione meccanica. Per ogni campione sono stati preparati tre provini, che sono stati sottoposti alla prova.

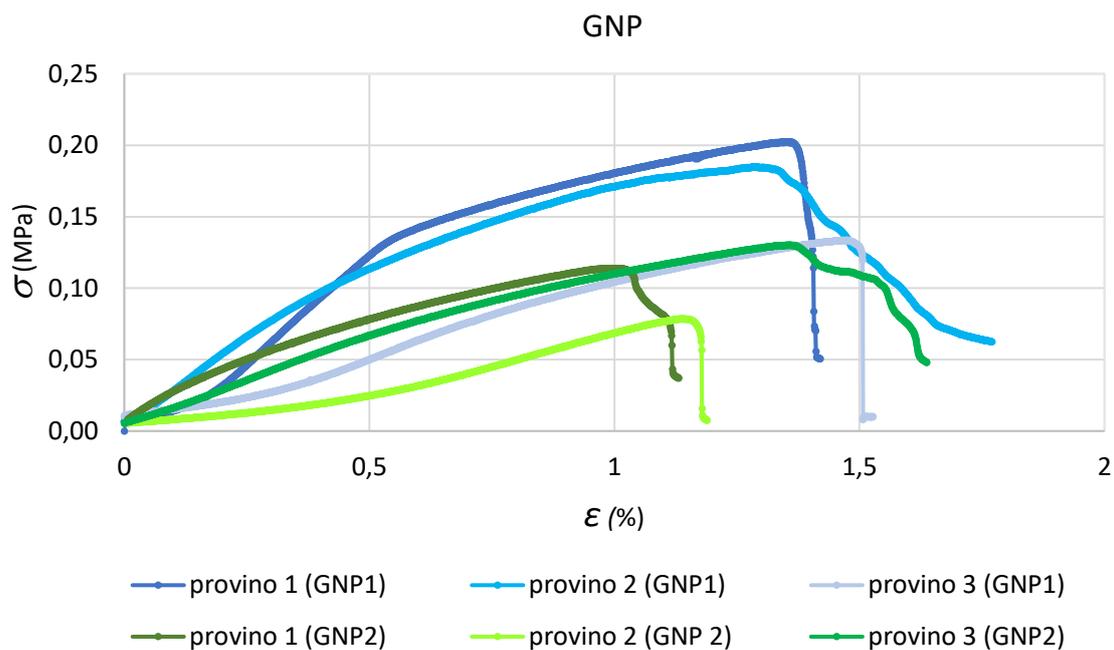


Figura 6.9: Curva σ - ϵ di due campioni di solo GNP

	E (MPa)	Dev std	σ_{max} (MPa)	Dev std	ϵ (%)	Dev std
GNP 1	23,4	9,5	0,17	0,04	1,35	0,08
GNP 2	15,3	6,8	0,11	0,03	1,18	0,19

Tabella 6.9: Dati ricavati dai grafici σ - ϵ dei campioni di GNP

Le curve σ - ϵ in Figura 6.9 rappresentano l'andamento ottenuto dai test su ciascun provino. Le curve mostrano differenze significative non solo tra i due campioni, ma anche tra i singoli provini ritagliati dallo stesso film. Le elevate deviazioni standard ottenute sui valori medi di modulo elastico, sforzo massimo e allungamento calcolati per i due campioni (Tabella 6.9) sottolineano, insieme all'andamento delle curve, il fatto che il comportamento del campione varia in relazione alla zona del film da cui è stato ritagliato il provino e questo suggerisce un certo grado di disomogeneità nel film di GNP. Se si confrontano i valori medi delle variabili analizzate il film GNP1 risulta avere un modulo elastico superiore del 50%, un allungamento del campione nel punto di sforzo massimo del 20% in più e uno sforzo massimo, pari circa al doppio, rispetto alle variabili misurate per il campione GNP2. Queste differenze sono probabilmente dovute a un diverso assestamento dei piani di GNP durante la fase di filtrazione, ad una diversa porosità e ad eventuali difetti presenti all'interno della struttura del film, che influenzino significativamente la prova in quanto rendono parti della sezione sollecitata più deboli di altre e favoriscono l'inizio delle cricche che portano alla rottura del provino.

In tutti i provini il punto di rottura non è risultato netto, ma essendo il campione composto dalla sovrapposizione di più strati di GNP l'effetto ottenuto è stato simile a quello mostrato da un foglio di carta sottoposto a trazione, ovvero, nonostante la cricca iniziale, parte dei piani ancora uniti hanno tenuto insieme il provino per un certo intervallo di tempo prima di arrivare alla rottura finale (*Figura 6.10*).

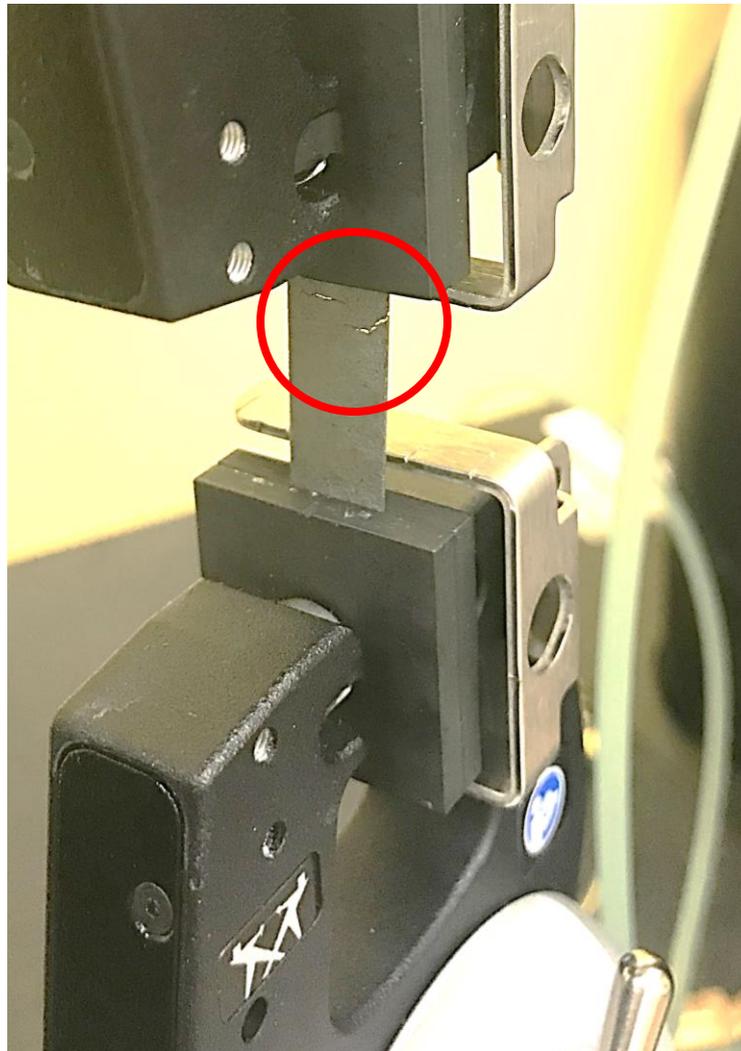


Figura 6.10: Immagine di un provino sottoposto a trazione, nel momento in cui la cricca comincia a propagarsi

Il PDMS, a differenza del GNP, è un elastomero, cioè un polimero amorfo, che presenta poche interazioni intermolecolari forti, altamente flessibili. La particolarità di questi materiali è che se sottoposti a trazione subiscono un allungamento nella direzione della sollecitazione fino al momento in cui si ha un allineamento quasi completo delle catene polimeriche. Se il carico applicato non è tale da rompere i legami tra le molecole, gli elastomeri hanno la capacità di riprendere la loro configurazione originaria.

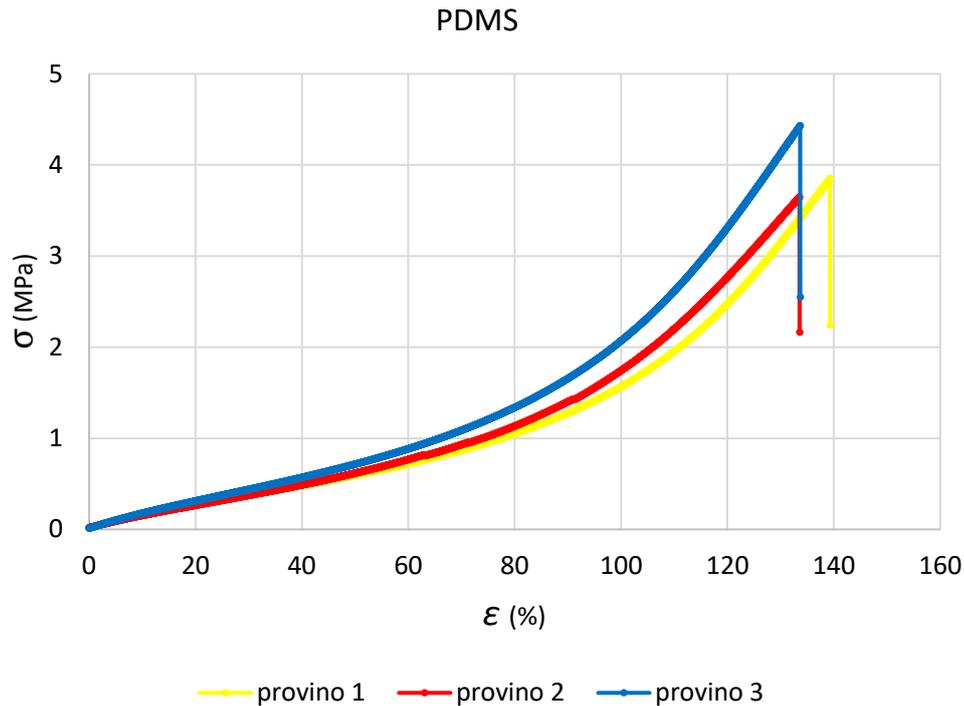


Figura 6.11: Curva σ - ϵ di un campione di PDMS puro

La formazione di legami tra le varie catene polimeriche, detti cross-link, ritarda l'inizio della deformazione plastica, limitando i movimenti delle catene ed evitandone lo scorrimento. La rigidità del polimero è direttamente influenzata dalla quantità dei cross-link presenti al suo interno. Per variare la densità dei cross-link è necessario regolare la concentrazione del polimero base e dell'agente reticolante, maggiore sarà il grado di reticolazione, più rigido sarà il materiale.

Osservando il grafico riportato in Figura 6.11 si può notare la presenza di due regioni diverse: nella prima l'andamento della curva è in prima approssimazione lineare e la pendenza è più piccola. Facendo riferimento alla legge di Hooke, ciò significa che applicando una piccola tensione la deformazione risulta essere molto grande. Quando la deformazione supera una certa soglia (circa il 60%), l'aumento della tensione applicata provoca uno slittamento delle catene del polimero e l'andamento cambia. Quest'ultimo non è più lineare, ma per ottenere un incremento di deformazione uguale, bisogna applicare una differenza di tensione molto maggiore. Quando la tensione supera 1 MPa, all'aumentare della tensione aumenta la deformazione fino a un punto in cui si verifica la rottura del campione. Dall'analisi delle curve dei provini testati il modulo elastico del PDMS risulta essere pari a $7,5 \pm 0,8$ MPa, lo sforzo massimo raggiunto è di $4 \pm 0,4$ MPa e l'allungamento a sforzo massimo è circa del 135%

Una volta analizzato questo comportamento, molto diverso da quello mostrato dai campioni di GNP, è naturale ipotizzare che facendo in modo di legare le particelle di PDMS a quelle di GNP si possa ottenere un sostanziale miglioramento delle proprietà meccaniche rispetto a quelle ottenute per i film di solo GNP.

Si sono selezionate tre tipi di deposizioni che portassero ad una percentuale specifica di GNP nel campione dal 10% al 50% (*Tabella 6.10*), nello specifico:

Campione	%wt GNP
2,5e 1P 2X	~10%
10e 1P 3X	~25%
10e 1P 1X	~50%

Tabella 6.10: Impregnazioni scelte per i campioni da sottoporre alle prove di trazione

In questo caso sono stati utilizzati dei film di diametro ~75mm, in modo da poter ricavare almeno due provini per campione da sottoporre alla prova a trazione. Per verificare che i campioni avessero le proprietà fisiche desiderate si sono compiute le analisi di densità (*Tabella 6.11*) e i risultati sono risultati coerenti rispetto a quanto mostrato dai campioni di diametro ~35 mm con medesima impregnazione analizzati precedentemente.

	P_{filmsoloGNP} (mg)	P_{impregnato} (mg)	ρ_{campione} (g/cm³)	%wt GNP	Porosità (%)	%vol PDMS	%vol GNP
10e 1P 1x	83,5	150,1	0,28	56	67	18	15
10e 1P 3x	95	313	0,45	30	34	55	11
2,5e 1P 2x	101	766,3	0,69	13	16	78	6

Tabella 6.11: Caratteristiche dei campioni, ottenuti con le tre deposizioni scelte

Si riportano le curve σ - ε ottenute dalle prove di trazione di almeno due provini ritagliati dallo stesso campione.

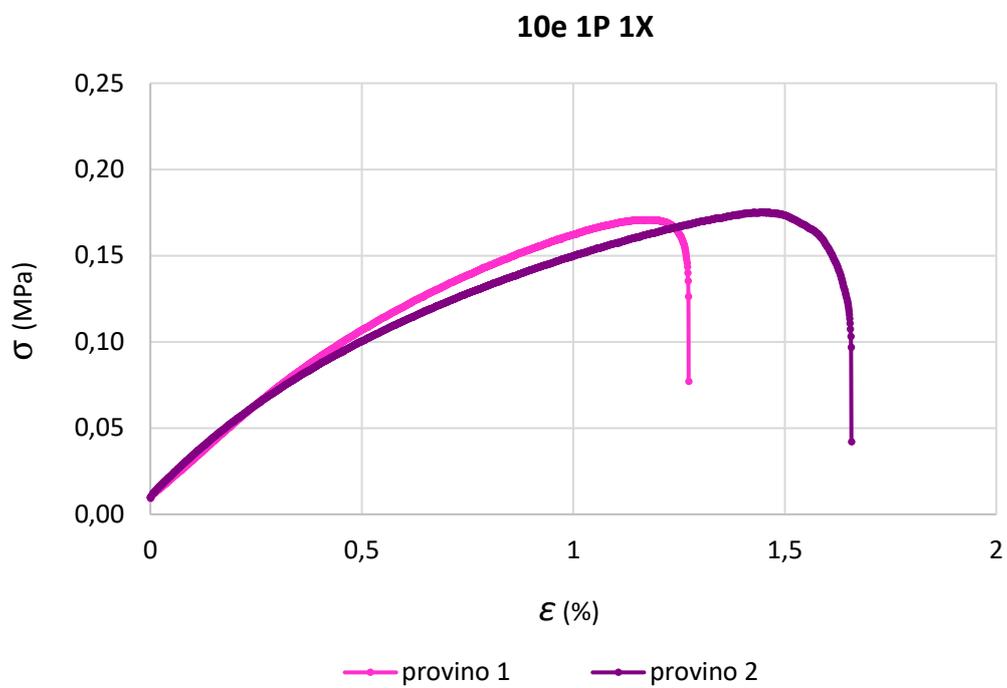


Figura 6.12: Curva σ - ε di tre provini di un campione 10e 1P 1X

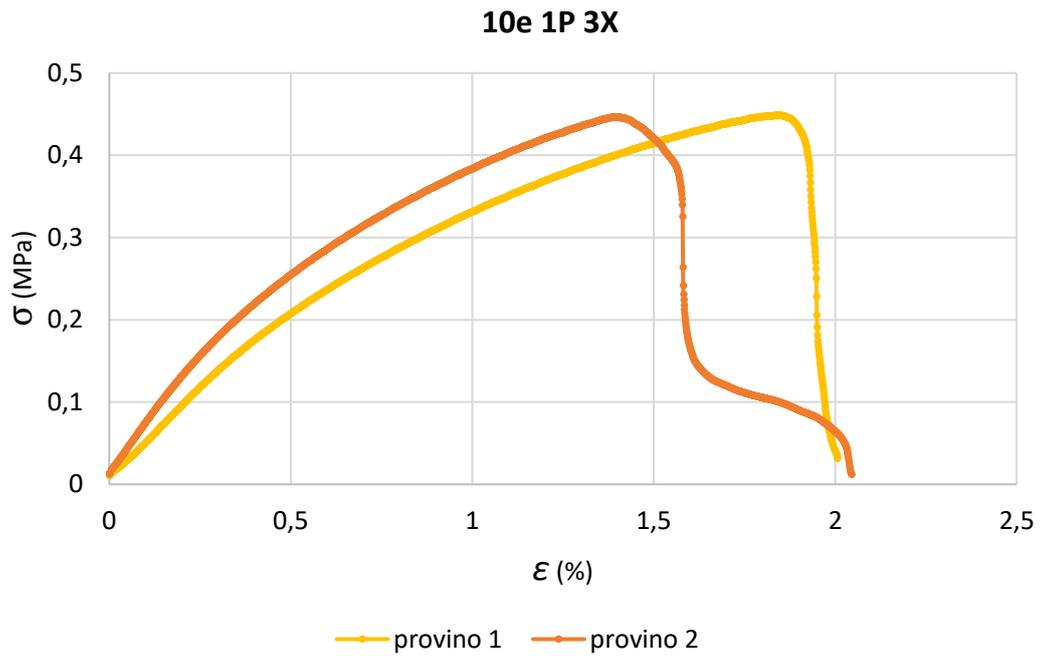


Figura 6.13: Curva σ - ϵ di tre provini di un campione 10e 1P 3X

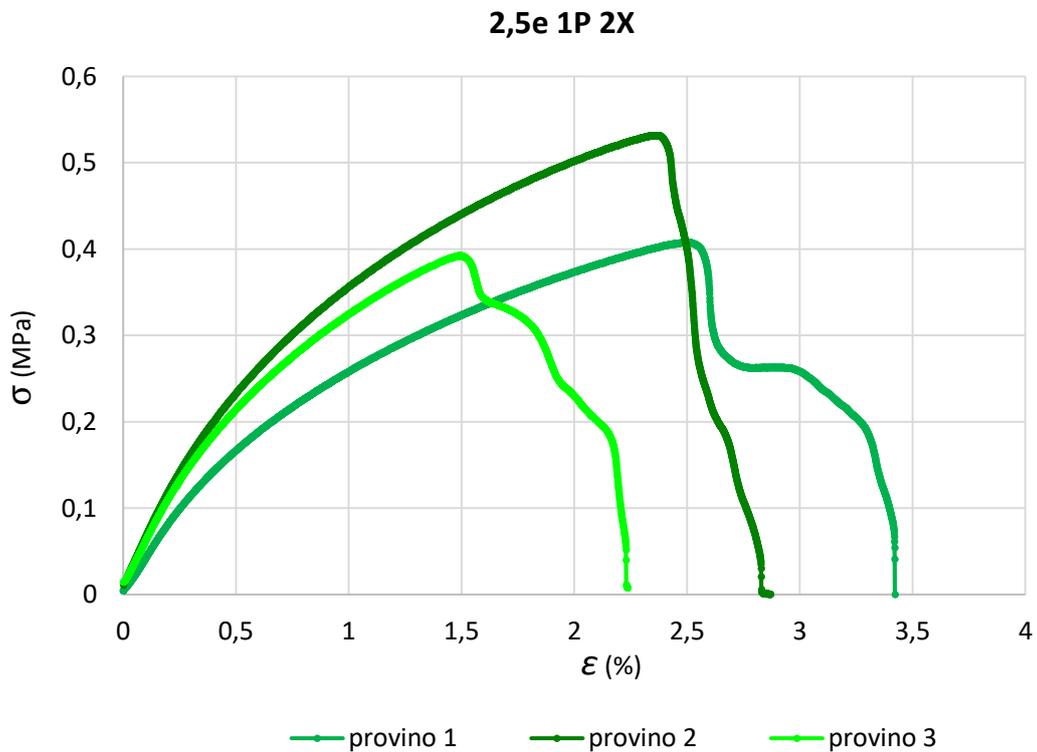


Figura 6.14: Curva σ - ϵ di tre provini di un campione 2,5e 1P 2X

Per confrontare i tre diversi campioni testati con i campioni di GNP è stata utilizzata una curva media tra quelle ottenute con i vari provini ricavati dallo stesso campione. Per rendere tutti i provini confrontabili tra loro, vista la difficoltà ad identificare chiaramente il punto di rottura, si è considerato come allungamento quello corrispondente allo sforzo massimo, dove per tutti i campioni è iniziato sicuramente il danneggiamento irreversibile.

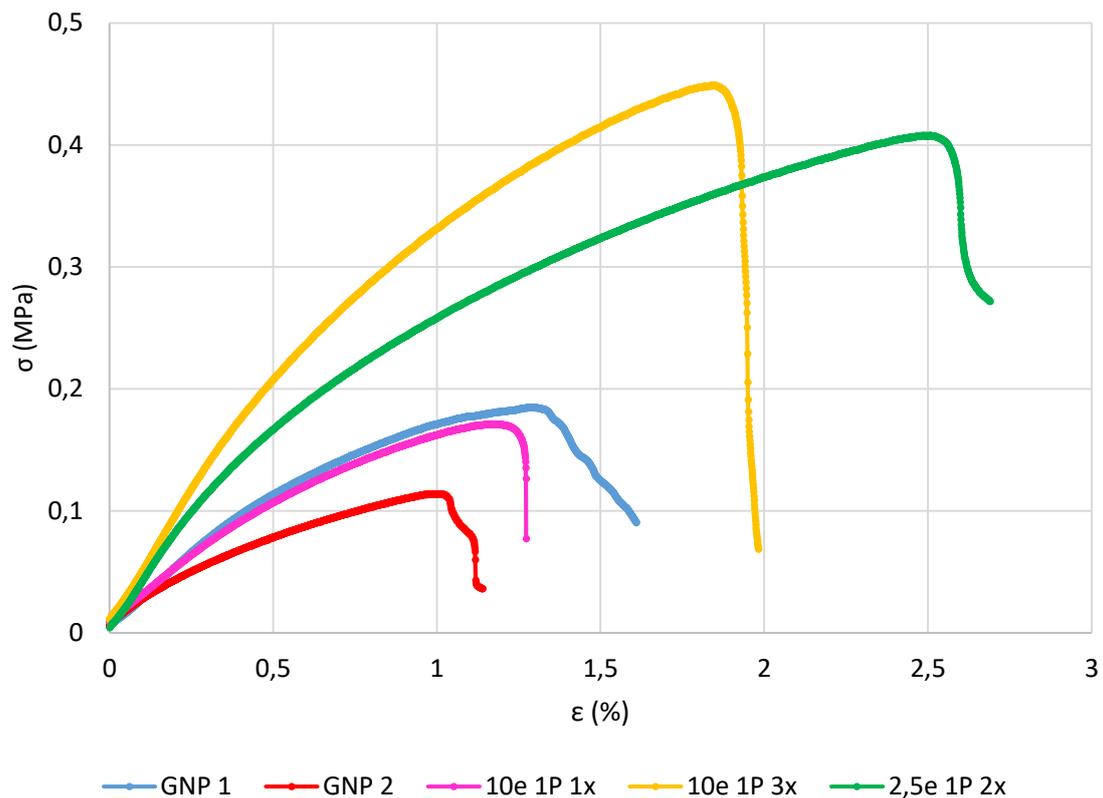


Figura 6.15: Confronto tra le curve σ - ϵ dei tre campioni impregnati e quella del GNP

	E (MPa)	Dev std	σ_{\max} (MPa)	Dev std	ϵ (%)	Dev std
GNP 1	23,4	9,5	0,17	0,04	1,35	0,08
GNP 2	15,3	6,8	0,11	0,03	1,18	0,19
10e 1P 1X	22,6	1,6	0,17	0,005	1,34	0,16

10e 1P 3X	52,0	13,9	0,45	0,002	1,65	0,32
2,5e 1P 2X	49,4	7,9	0,44	0,076	2,15	0,52

Tabella 6.12: Dati ricavati dai grafici σ - ϵ dei provini impregnati sottoposti al test di trazione

Osservando la *Tabella 6.12* e il grafico di confronto delle curve sforzo-deformazione (*Figura 6.15*) si nota che l'aumento della percentuale di PDMS nel campione consente un significativo miglioramento di tutte e tre le variabili studiate, soprattutto per i campioni *10e 1P 3X* e *2,5e 1P 2X*, i quali presentano una percentuale di GNP del 30% e del 13%. In particolare, il modulo elastico, indice del legame creatosi tra le particelle, mostra valori del 50% superiori rispetto ai campioni di GNP. Il campione *10e 1P 1X* (%wt GNP = 56%) invece, non mostra grandi miglioramenti rispetto ai campioni di solo GNP, probabilmente a causa del fatto che la deposizione di una quantità di PDMS ridotta non consente la completa impregnazione e i difetti di ricoprimento si comportano da iniziatori per la propagazione delle cricche. A conferma di ciò si può notare che il modulo elastico calcolato, pari 22,6 MPa, risulta essere addirittura inferiore rispetto a quello del campione GNP1. Anche nel caso dei film impregnati le differenze nel comportamento dei diversi provini di uno stesso campione sono evidenti (*Figura 6.12*, *Figura 6.13*, *Figura 6.14*) e sottolineate dalle elevate deviazioni presentate dai valori medi delle proprietà calcolate. Come già sottolineato in precedenza i difetti strutturali influenzano significativamente le proprietà meccaniche dei film di GNP e questo effetto viene ulteriormente confermato quando sui film vengono fatte le deposizioni di polimero, dato che alcune zone risulteranno maggiormente impregnate di altre.

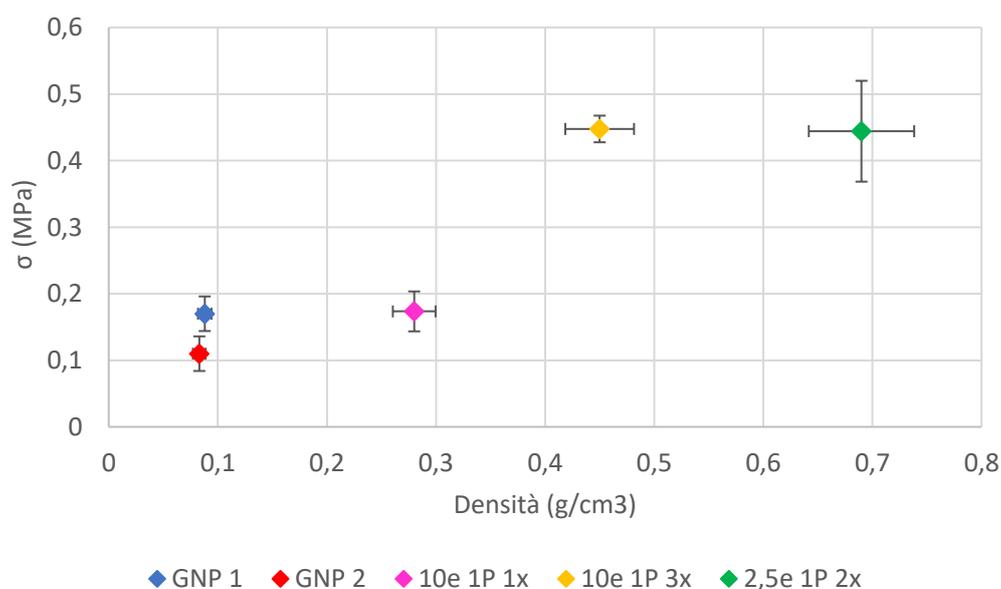


Figura 6.16: Andamento dello sforzo massimo rispetto alla densità dei campioni testati

Osservando l'andamento dello sforzo massimo rispetto alla densità dei provini (*Figura 6.16*), non si nota nessun incremento nel caso del campione *10e IP 1X*, ovvero quello con il 56% di GNP. Il polimero introdotto non è sufficiente per collegare e unire le lamelle di GNP, ma le ricopre solo parzialmente. L'elevata porosità rimanente (67%) fa sì che all'interno della struttura vi siano molti difetti e punti deboli, da cui può facilmente partire la rottura, rendendo complessivamente trascurabile il miglioramento sullo sforzo massimo.

Si ha invece un aumento di circa 2,5 volte dello sforzo nel caso dei campioni *10e IP 3X* e *2,5e IP 2X*, che presentano una percentuale di vuoti rispettivamente del 33% e del 16%vol. In questi casi, al contrario del precedente, la porosità diminuisce e l'influenza del PDMS sulla risposta del campione alla sollecitazione comincia ad essere significativa. La densità del campione impregnato con la soluzione *2,5e IP* è quella che ha subito l'incremento maggiore, però lo sforzo massimo sopportabile prima della rottura non presenta una differenza significativa rispetto al campione *10e IP 3X*. Tale mancata differenza può essere ancora dovuta ad una disomogeneità del campione, evidenziata anche da una maggiore incertezza sulla misura espressa dalla deviazione standard.

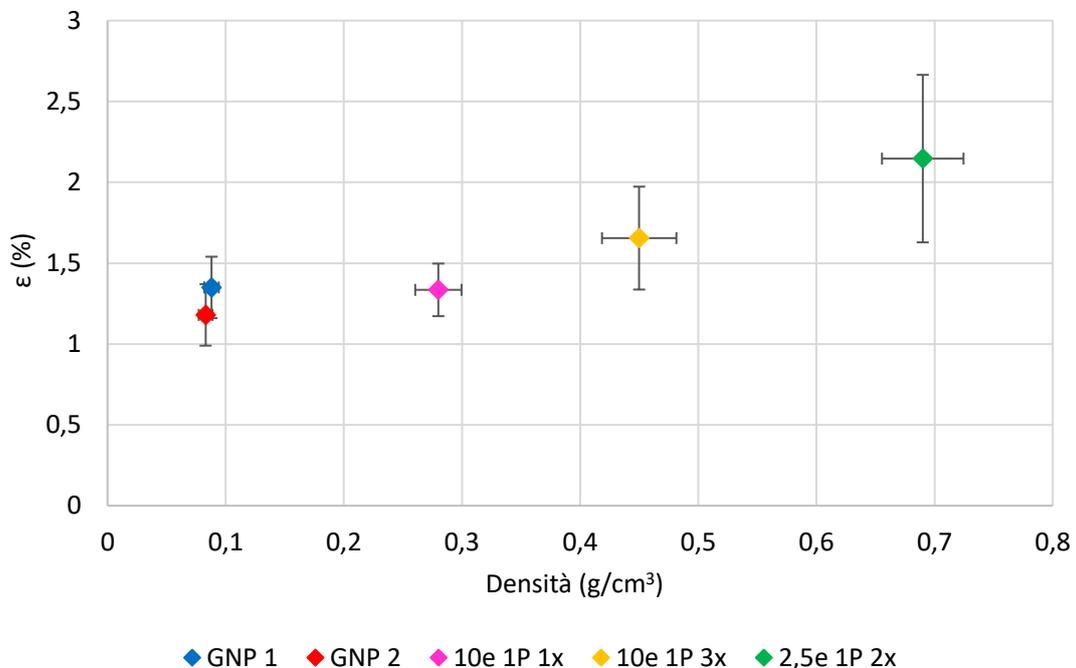


Figura 6.17: Andamento dell'allungamento a carico massimo rispetto alla densità dei campioni testati

Anche l'allungamento percentuale aumenta progressivamente passando dai campioni a densità minore a quelli a densità maggiore, come ci si aspetterebbe dall'immissione di un quantitativo via via maggiore di un elastomero. Dall'analisi del grafico (*Figura 6.16*), si nota che la differenza tra lo sforzo massimo dei campioni a più elevata percentuale di GNP (solo GNP e *10e IP 1X*) è davvero minima. Anche osservando questo secondo grafico (*Figura 6.17*), per questi due campioni non si notano differenze significative, confermando l'ipotesi fatta in precedenza. Nel caso dei campioni *10e IP 3X* e *2,5e IP 2X*, invece, si riscontra un incremento dell'allungamento percentuale a rottura di circa il 30% e di circa il 60% rispetto al GNP. Questo dato permette di verificare il fatto che una percentuale di PDMS più elevata nel campione consente l'aumento dei legami tra le particelle e quindi una deformabilità maggiore, a parità di sforzo applicato.

Le ultime prove effettuate sono state quelle necessarie ad analizzare le proprietà meccaniche dei campioni sottoposti a compressione durante la reticolazione.

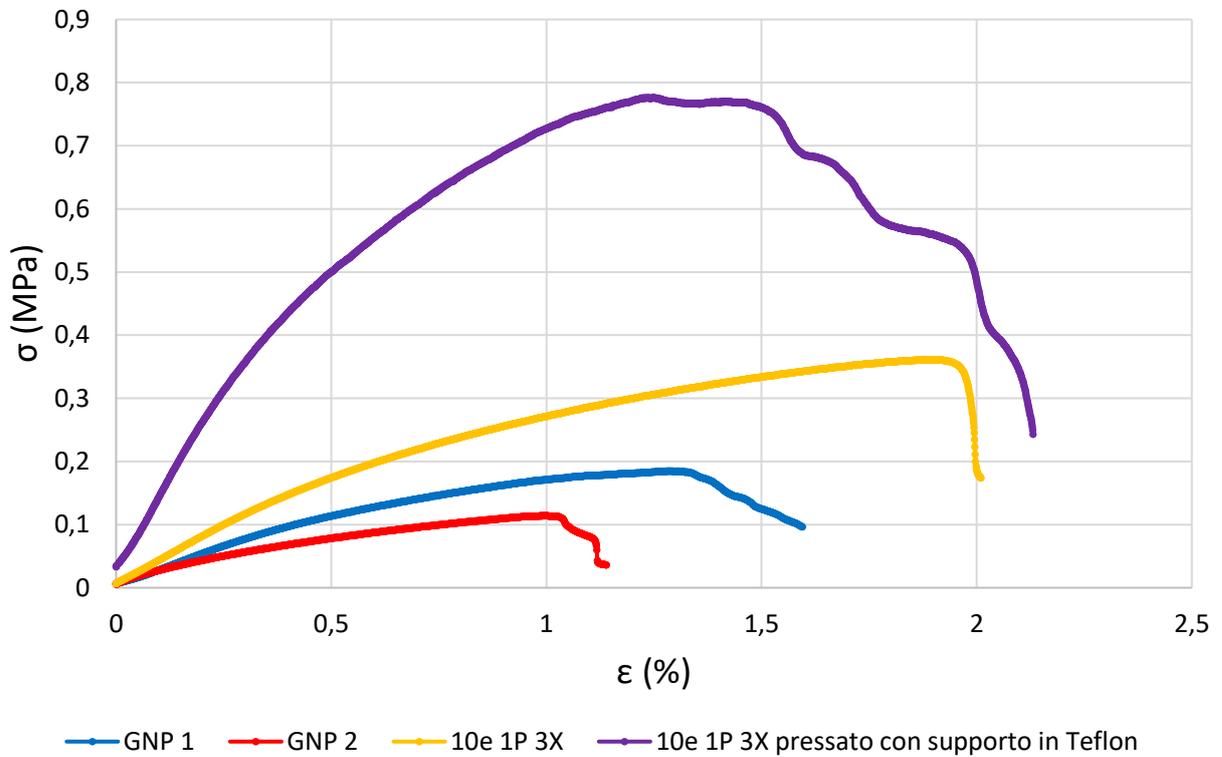


Figura 6.18: confronto tra le curve σ - ϵ dei campioni di solo GNP e di quelli impregnati con tre deposizioni della soluzione 10e 1P pressato e non pressato

	E (MPa)	Dev std	σ_{max} (MPa)	Dev std	$\epsilon_{rottura}$ (%)	Dev std
GNP 1	23,4	9,5	0,17	0,04	1,35	0,08
GNP 2	15,3	6,8	0,11	0,03	1,18	0,19
10e 1P 3X	52,0	13,9	0,45	0,002	1,65	0,32
10e 1P 3X pressato con supporto in Teflon A	114	-	0,78	-	1,25	-

Tabella 6.13: Dati ricavati dai grafici σ - ϵ dei provini di solo GNP e di quelli impregnati con tre deposizioni della soluzione 10e 1P pressato e non pressato

Sui campioni pressati con supporto in Teflon è stato possibile effettuare la prova di trazione solo sul campione A, a causa del fatto che la fase di separazione del film dal supporto per mezzo di un taglierino ha reso il campione B eccessivamente rovinato per fornire risultati utilizzabili.

Confrontando le curve σ - ϵ ottenute per i campioni impregnati con la stessa procedura e con una percentuale di GNP $\sim 25\%$ (*Figura 6.18*), il comportamento dei provini ottenuti con la reticolazione sotto pressione è evidentemente migliorato, soprattutto per quanto riguarda il modulo elastico e lo sforzo massimo (*Tabella 6.13*). Il modulo elastico dei campioni raddoppia passando dal campione di solo GNP a quello impregnato con tre deposizioni e non pressato, e diventa quasi 5 volte superiore nel caso del campione pressato con supporto in Teflon. Essendo il modulo elastico indice del legame tra le particelle, questo risultato conferma quanto affermato dall'analisi delle proprietà termiche, ovvero che con la compattazione si ottiene un migliore contatto tra le particelle di GNP e quelle di PDMS, che oltre a facilitare il trasporto del calore, rende anche il materiale maggiormente deformabile. Anche lo sforzo massimo misurato aumenta progressivamente, passando da 0,11 MPa per il film di solo GNP a 0,78 MPa per il film pressato con supporti in Teflon. Per quanto riguarda l'allungamento a sforzo massimo del film pressato, il valore misurato non segue l'andamento crescente delle altre due variabili. Nonostante il carico massimo sopportato raggiunga un valore molto elevato, a fronte di un aumento di rigidità, l'allungamento non va oltre l'1,25%, valore confrontabile con gli allungamenti misurati per i film di GNP tal quale. Inoltre, è necessario ricordare la cautela da mantenere nell'analizzare questi risultati, dato che i campioni pressati con supporto in Teflon sono stati separati dal supporto mediante l'utilizzo di un taglierino, il quale può aver provocato significati difetti superficiali, che possono aver influenzato la prova.

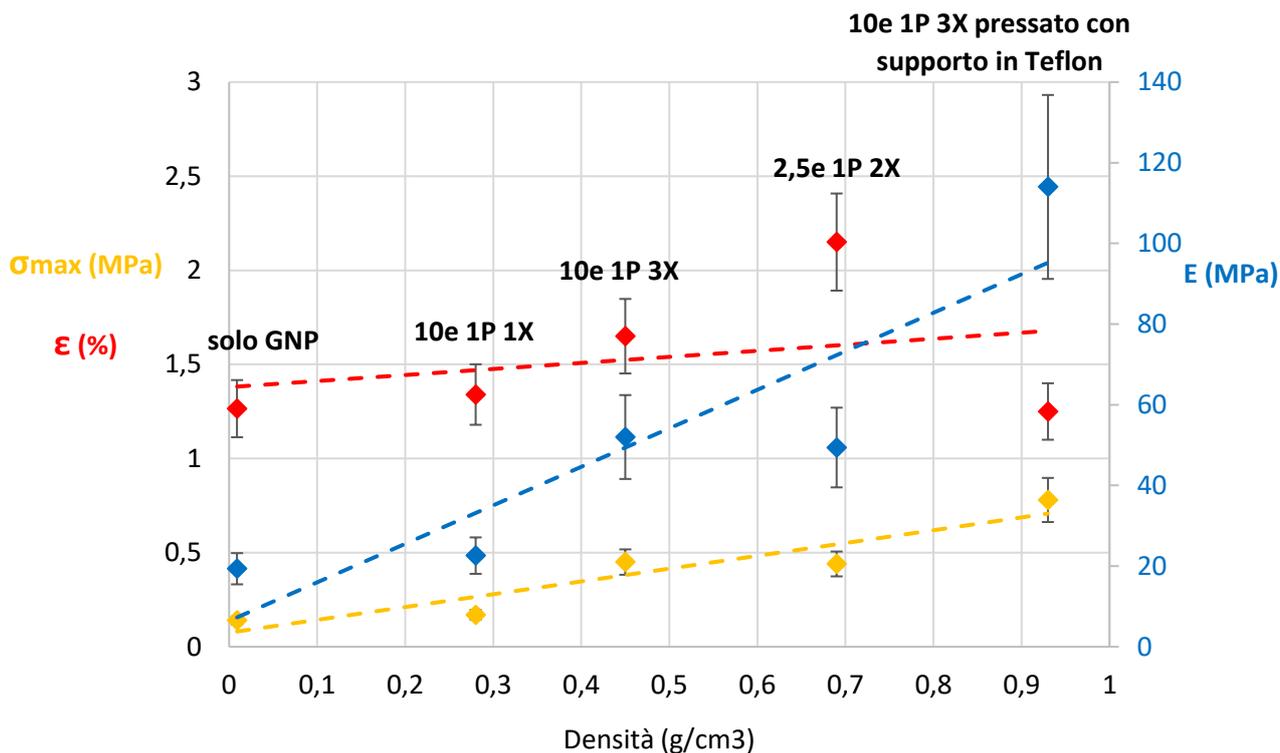


Figura 6.19: Confronto tra i valori di modulo elastico (in blu) sforzo massimo (in giallo) e allungamento a sforzo massimo (in rosso) di tutti i campioni testati al dinamometro

Come ci si aspetterebbe dall'immissione di un quantitativo via via maggiore di un elastomero si è ottenuto un andamento crescente praticamente lineare di tutte e tre le variabili analizzate (Figura 6.19). Il modulo elastico è quello che ha subito l'incremento maggiore, passando da valori da 20MPa a 114MPa, il che conferma il miglioramento dei legami tra le particelle di GNP e quelle di PDMS passando da campioni meno densi a campioni più densi. Il carico massimo sopportato dai campioni è aumentato di circa il 200% passando dal campione di GNP al campione 2,5e 1P 2X (campione più denso tra quelli non pressati) e ha subito un ulteriore incremento del 70% nel caso del campione impregnato con tre deposizioni di 10e 1P e pressato con supporto in Teflon. Infine, l'allungamento a sforzo massimo non ha raggiunto valori in nessun modo paragonabili con quelli del PDMS pari a circa il 135%, ma in tutti i casi (escluso quello del campione 10e 1P 3X pressato con supporto in Teflon per i motivi precedentemente esposti) il miglioramento è stato evidente, arrivando fino al doppio del valore misurato per il GNP tal quale.

7. Conclusioni

Questa tesi ha avuto come oggetto la preparazione e la caratterizzazione di fogli conduttivi e flessibili a base nanolamelle di grafite e polidimetilsilossano (PDMS). La realizzazione di un composito flessibile e con un'elevata conducibilità termica ad oggi è ancora una sfida a causa delle difficoltà che si incontrano nell'incorporare frazioni elevate di polimero uniformemente disperso nel film di GNP.

I film di GNP sono stati ottenuti mediante filtrazione di una sospensione di GNP in dimetilformammide (DMF) e poi sono stati impregnati con soluzioni di PDMS in esano a diversa concentrazione, sfruttando la porosità del foglio di GNP.

I compositi preparati sono stati caratterizzati, studiando:

- la morfologia;
- la densità;
- la conducibilità termica;
- le proprietà meccaniche (modulo elastico, sforzo massimo, allungamento a sforzo massimo).

Inizialmente si è analizzata la variazione di densità tra i vari film impregnati con soluzioni di diversa concentrazione e in seguito si è cercato di ridurre l'elevata porosità residua dei film ottimizzando i parametri della fase di impregnazione. Si è valutata la possibilità di aumentare la quantità di polimero depositato utilizzando volumi maggiori, oppure più deposizioni successive. L'utilizzo di volumi maggiori di soluzione non ha permesso il completo assorbimento da parte del foglio poroso, pertanto si è deciso di procedere con le impregnazioni multiple, in modo da capire se fosse più vantaggioso utilizzare una soluzione più o meno concentrata per ottenere dei compositi in cui la distribuzione del polimero fosse quanto più possibile omogenea. Calcolando l'incremento di densità ottenuto, solo nel caso della soluzione meno concentrata l'impregnazione è risultata completa, dato che la densità del campione impregnato con tre deposizioni è risultata essere circa il triplo rispetto a quella del film impregnato con un'unica deposizione. Infine, la ricerca si è concentrata sulla preparazione di campioni sottoposti a compressione durante la fase di reticolazione del polimero, con l'obiettivo di ridurre ulteriormente la porosità e facilitare con la compattazione i legami tra le particelle dei due materiali. I campioni sono stati impregnati con tre deposizioni della soluzione meno concentrata, in modo da avere una percentuale di GNP intorno al 25% e dopo la reticolazione questi ultimi hanno mostrato una densità del 20% superiore rispetto ai campioni con impregnazione corrispondente, ma non pressati.

Le prove termiche effettuate hanno permesso di analizzare quanto la capacità del materiale di condurre il calore sia influenzata dalla presenza di una quantità più o meno elevata di PDMS. Essendo il materiale anisotropo si sono condotte misure in Cross-Plane (lungo il piano ortogonale alla superficie) e In-Plane (in direzione parallela alla superficie). Per quanto riguarda le misure in Cross Plane si sono ottenuti risultati tra $0,42$ e $2,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. La conducibilità ha mostrato un andamento abbastanza lineare e crescente rispetto alla densità, giustificato dal fatto che i campioni presentano un'elevata porosità, che ostacola il

trasferimento di calore. A parità di percentuale di GNP si è notato un significativo miglioramento nei film reticolati sotto pressione, dove la conducibilità è risultata del 40% superiore rispetto a quella del campione corrispondente non pressato. In-Plane invece, i valori ottenuti, compresi nell'intervallo tra 10 e 25 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, sono risultati nettamente superiori rispetto a quelli del polimero utilizzato ($k_{PDMS} = 0,15 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) e confrontabili con quelli di materiali come l'acciaio inox ($k_{acciaio\ inox} = 15 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$). L'intervallo di conducibilità ottenuto è confrontabile con studi di letteratura che valutano la tendenza al trasferimento del calore in compositi a base grafene ossido ridotto e in compositi a base nanolamelle di grafite in relazione a possibili applicazioni pratiche [29]. La scelta del materiale come dissipatore di calore non può però essere ricondotta solo ai valori ottenuti per la conducibilità termica, ma è necessario valutare anche altri parametri come la fragilità, la processabilità e il costo.

Dall'analisi dei dati ottenuti dai test a trazione è stato possibile valutare le proprietà meccaniche, studiandone il modulo elastico E (MPa), lo sforzo massimo σ_{max} (MPa) e l'allungamento a sforzo massimo ϵ (%)

Per tutte e tre le variabili si è notato un andamento crescente praticamente lineare rispetto alla densità dei campioni. Il modulo elastico è quello che ha subito l'incremento maggiore, passando da valori da 20MPa a 114MPa, il che ha confermato il miglioramento dei legami tra le particelle di GNP e quelle di PDMS passando da campioni meno densi a campioni più densi. Il carico massimo sopportato dai campioni è aumentato di circa il 200% passando dal campione di GNP al campione più denso tra quelli non pressati e ha subito un ulteriore incremento del 70% nel caso del campione impregnato con tre deposizioni successive e pressato con supporto in Teflon. Infine, l'allungamento a sforzo massimo non ha raggiunto valori in nessun modo confrontabili con quelli del PDMS, pari a circa il 135%, ma in tutti i casi il miglioramento è stato evidente, arrivando ad allungamenti intorno al 2,2%, quasi il doppio rispetto al valore misurato per il foglio di solo GNP. Solo nel caso del campione pressato con supporto in Teflon, a causa del notevole aumento di rigidità, l'allungamento a sforzo massimo è risultato essere confrontabile con quello del GNP tal quale.

Questi risultati hanno dimostrato proprietà del materiale adatte a possibili utilizzi come dissipatori di calore per applicazioni in cui è richiesta anche una certa deformabilità. Rispetto al solo GNP, questi materiali offrono migliori proprietà meccaniche e una minore fragilità, sebbene a fronte di una dissipazione inferiore. Il compromesso tra le due proprietà rende i materiali studiati dei candidati promettenti per applicazioni come dissipatori flessibili indossabili o impiantabili.

Data l'influenza molto significativa che hanno i difetti strutturali e l'elevata porosità sulle proprietà del composito si è evidenziata la necessità di un'ottimizzazione dei parametri durante la preparazione del composito. Ridurre i difetti strutturali dovuti alla poca ripetibilità del metodo di filtrazione e di quello di impregnazione favorirebbe la formazione dei legami tra le particelle dei due materiali e un complessivo miglioramento sia delle proprietà termiche che di quelle meccaniche.

Inoltre, è possibile ipotizzare uno sviluppo di questa ricerca provando ad utilizzare dei metodi innovativi per la fase di dispersione del GNP, in modo da rendere il processo di filtrazione più ecologico e più facilmente adattabile ad un contesto industriale di produzione su larga scala. Sarebbe necessario cercare di sostituire i solventi organici favorendo l'utilizzo di soluzioni acquose, valutando metodi che risolvano il problema della scarsa

affinità tra le molecole d'acqua e le nanolamelle di grafite, che non permette una sospensione omogenea e stabile nel tempo.

8. Bibliografia

1. Wei, J., Saharudin, M. S., Vo, T., & Inam, F. (2017). N,N-Dimethylformamide (DMF) usage in epoxy/graphene nanocomposites: Problems associated with reaggregation. *Polymers*, 9(6). <https://doi.org/10.3390/polym9060193>
2. Novoselov, K. S., Fal, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012). REVIEW A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419), 192–200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>
3. Katsnelson, M. I. (2012). Graphene: Carbon in two dimensions. *Graphene: Carbon in Two Dimensions*, 9780521195409(1), 1–351. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139031080>
4. Geim AK, N. K. (2017). The rise of graphene. *Chemical Reviews*, 114(1), E9793–E9801. <https://doi.org/10.1073/pnas.1710996114>
5. Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., ... Zhang, J. (2013). All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.038>
6. Shams, S. S., Zhang, R., & Zhu, J. (2015). Graphene synthesis: A Review. *Materials Science- Poland*, 33(3), 566–578. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0079>
7. Dal, N., Del, M., & Neve, F. (2015). *Chimica & Materiali NOVITÀ DAL MONDO DEL GRAFENE*. 2(6), 6–9. <https://doi.org/10.17374/Ci.2015.97.6.1>
8. Novoselov, K. S., Castro Neto, A. H. (2012). *Two-dimensional crystals-based heterostructures : materials with tailored properties*. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2012/T146/014006>
9. Zhao, W., Wu, F., Wu, H., & Chen, G. (2010). *Preparation of Colloidal Dispersions of Graphene Sheets in Organic Solvents by Using Ball Milling*. 2010. <https://doi.org/10.1155/2010/528235>
10. Ciesielski, A., & Samori, P. (2014). *Graphene via sonication assisted liquid-phase Exfoliation*. *Chem Soc Rev*. 381–398. <https://doi.org/10.1039/c3cs60217f>
11. Fang, X. Y., Yu, X. X., Zheng, H. M., Jin, H. B., Wang, L., & Cao, M. S. (2015). Temperature- and thickness-dependent electrical conductivity of few-layer graphene and graphene nanosheets. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 379(37), 2245–2251. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2015.06.063>
12. Royal, T. H. E., Academy, S., & Sciences, O. F. (2010). *compiled by the Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences Graphene*. 50005(October), 0–10.
13. Lu, J., & Yakobson, B. I. (2010). *Ballistic Thermal Conductance of Graphene*. 12, 1652–1656. <https://doi.org/10.1021/nl904206d>
14. Boyd, R., Feldman, M. W., Transmission, C., Laland, K. N., Richerson, P. J., Aoki, K., ... Tsitsiklis, J. N. (2010). *Two-Dimensional Phonon Transport*. 328(April), 213–217.
15. Mortazavi, B. (2013). *Thermal conductivity and tensile response of defective graphene : A molecular dynamics study*. 3. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.017>
16. Kausar, A., Anwar, Z., & Muhammad, B. (2016). *Recent Developments in Epoxy / Graphite , Epoxy / Graphene , and Epoxy / Graphene Nanoplatelet Composites : A Comparative Review*. 2559. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1163589>
17. Banerjee, S., Lee, J. H., Kuila, T., & Kim, N. H. (2007). *Synthesis of graphene-based polymeric nanocomposites 1 7*. 2(2004)
18. Rafiee, M. A., Rafiee, J., Srivastava, I., Wang, Z., Song, H., Yu, Z., & Koratkar, N. (2010). *Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposites Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposites*. (January 2010). <https://doi.org/10.1002/sml.200901480>
19. J.-H. Yang, S.-H. Lin, Y.-D. Lee, (2012). Preparation and characterization of poly(l-lactide)-graphene composites using the in situ ring-opening polymerization of PLLA with graphene as the initiator, *Journal of Materials Chemistry* 22(21) 10805-10815.
20. Ramanathan, T., Stankovich, S., Dikin, D. A., Liu, H., Shen, H., Nguyen, S., & Brinson, L. C. (2007). Graphitic nanofillers in PMMA nanocomposites - An investigation of particle size and

- dispersion and their influence on nanocomposite properties. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 45(15), 2097-2112. <https://doi.org/10.1002/polb.21187>
21. Vadukumpully, S., Paul, J., Mahanta, N., & Valiyaveetil, S. (2011). Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability. *Carbon*, 49(1), 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.004>
 22. Han, Z., Fina, A. (2011). Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress In Polymer Science*, 36(7), 914-944. <https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004>
 23. Colonna, S., Monticell, O., Gomez, J., Novara, C., Saracco, G., Fina, A. (2016). Effect of morphology and defectiveness of graphene-related materials on the electrical and thermal conductivity of their polymer nanocomposites. *Polymer*, 102, 292-300. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.032>
 24. Sun, X., Liu, Z., Welsher, K., Robinson, J. T., Goodwin, A., Zaric, S., & Dai, H. (2008). Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano Research*, 1(3), 203–212. <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8021-8>
 25. Zhang, F., Wu, S., Peng, S., Sha, Z., & Wang, C. H. (2019). Synergism of binary carbon nano fibers and graphene nanoplates in improving sensitivity and stability of stretchable strain sensors. *Composites Science and Technology*, 172(December 2018), 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.12.031>
 26. Rinaldi, A., Member, S., Tamburrano, A., & Sarto, M. S. (2017). *Graphene Nanoplatelets-Based Smart Textile for Kinesthetic Monitoring*. 1, 4–6
 27. Oliva, J., Oliva, A. I., & Garcia, C. R. (2019). *Flexible graphene composites with high thermal conductivity as efficient heat sinks in high-power LEDs*.
 28. Izzaty, N., & Sastra, H. Y. (2019). *The Implementation of Graphene Composites for Automotive : An Industrial Perspective*. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/536/1/012133>
 29. Colonna, S. (2019). *Thermally conductive polymer / graphene-related materials nanocomposites prepared by melt reactive processing*. (March). <https://doi.org/10.6092/polito/porto/2674992>
 30. Information, P. (n.d.). *Dow Corning - 2013 - Product Information Sylgard® 184 Silicone Elastomer*.
 31. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/it/prodotti-soluzioni/diffusivita-e-conduttivita-termica/lfa-467-ht-hyperflash/>
 32. Dos Santos, W. N., Mummery, P., & Wallwork, A. (2005). Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique. *Polymer Testing*, 24(5), 628–634 <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.03.007>
 33. James, E. M., *Polymer Data Handbook. 2nd Edition*, Oxford University Press, New York, 2009.
 34. Young, Hugo.D, *University physics*, 7th Ed., Addison Wesley, 1992.
 35. Franssen, J. M., Real, P. V., *Fire Design of Steel Structures*, 2nd Edition, 2016

