

POLITECNICO DI TORINO

Laurea magistrale in Ingegneria dei materiali

Preparazione di materiali gerarchici a base carbonio
per compositi con rinforzo multiscala



Relatore

Prof. Matteo Pavese

Correlatore

Luca Lavagna

Candidato

Abramo Camaioni

A.A. 2019/2020

Sommario

1	Introduzione.....	4
2	Materiali a base Carbonio	5
2.1	Carbonio e le sue forme allotropiche	5
2.1.1	Diamante	5
2.1.2	Grafite	6
2.1.3	Fullerene.....	7
2.1.4	Grafene.....	8
2.1.5	Fibre di carbonio	9
2.1.6	Funzionalizzazione Chimico-fisica Fibre di carbonio	20
2.2	Nanotubi.....	22
2.2.1	Single walled CNTs	22
2.2.2	Multi walled CNTs	24
2.3	Dispersione meccanica dei nanotubi.....	30
2.3.1	Ultrasonicazione	30
2.4	Funzionalizzazione Chimico-fisica Nanotubi di carbonio	31
3	Materiale composito.....	32
4	La matrice: PoliVinilButirrale (PVB).....	32
4.1	Polimero rinforzato con fibre di carbonio	35
4.2	Polimero con rinforzo multiscala (CFs/CNTs o CNOs)	36
4.2.1	Crescita diretta di CNTs sulla superficie delle fibre.....	39
5	Materiali e metodi.....	40
5.1	Preparazione di fibre gerarchiche	40
5.2	Ossidazione.....	40
5.2.1	Selezione miscele acide.....	41
5.2.2	Tecnica per l'ottenimento di Carbon nanoOnions.....	45
5.2.3	Grafting	46
5.2.4	Produzione del composito attraverso la tecnica di tape casting	47
6	Caratterizzazione	48
6.1	Analisi termogravimetrica.....	48
6.2	Analisi al SEM.....	49
6.3	Test per la resistenza a trazione dei provini ottenuti per tape casting	50
7	Risultati e discussione	51
7.1	Analisi TGA e Analisi al SEM	51
7.1.2	Analisi di immagine	69

8	PROVE MECCANICHE	74
9	CONCLUSIONI	Error! Bookmark not defined.
10	Bibliografia	Error! Bookmark not defined.

1 Introduzione

La natura è stata in grado di creare una vasta gamma di materiali per far fronte a specifiche funzioni strutturali e nonostante l'utilizzo di costituenti con basse proprietà meccaniche, i materiali biologici possono raggiungere eccezionali proprietà meccaniche attraverso l'utilizzo di strutture organizzate gerarchicamente.

Una struttura gerarchica in questo contesto fa riferimento a una speciale disposizione di elementi strutturali tali per cui la geometria e le proprietà di una struttura cambino da una scala di lunghezza ad un'altra. (1)

Il lavoro di questa tesi è incentrato sulla realizzazione di rinforzi multiscala per materiali compositi.

I compositi che si è cercato di realizzare sono a base polimerica (PoliVinilButirrale) e si è scelto come rinforzante micrometrico le fibre di carbonio ottenute mediante filatura da PoliAcridoNitrile e come rinforzante nanometrico si è optato per nanotubi di carbonio a pareti multiple e per nanoOnions.

Per l'ottenimento del rinforzante multiscala sono state analizzate le varie tecniche per il grafting dei nanotubi sulla superficie delle fibre di carbonio, scegliendo quella più facilmente industrializzabile cioè l'ossidazione tramite acido delle superfici. Tramite un'approfondita ricerca bibliografica sono state selezionate cinque miscele acide con cui trattare i vari rinforzanti a base carbonio. Tali miscele possono essere elencate come segue: acido solforico + acido nitrico, acido solforico + perossido di idrogeno, acido nitrico, solfonitrico e perossido di idrogeno ed infine nitrico + perossido di idrogeno. Ciascuna miscela di acidi ha il compito di creare specifici gruppi funzionali sulla superficie di fibre e nanotubi necessari a garantire l'ancoraggio di quest'ultimi sulle fibre di carbonio grazie ad un trattamento termico come mostrato nel Capitolo 5.

Inoltre, si è cercato di investigare la comparsa di NanoOnions di carbonio sulla superficie delle fibre cercando di capire quali fossero le cause della comparsa di queste nanoparticelle e come poter ricreare le condizioni necessarie al loro ottenimento su più vasta scala.

Tutti i rinforzi realizzati sono stati poi sottoposti ad analisi mediante tecniche di microscopia a scansione elettronica (SEM) e termogravimetria (TGA) per valutare l'efficacia di ciascun trattamento ossidativo e la presenza di nanoOnions sulla superficie delle fibre i cui risultati sono stati discussi all'interno del Capitolo 6.

La presenza di rinforzante multiscala all'interno di un composito ha lo scopo di incrementare le proprietà meccaniche di quest'ultimo andando ad aumentare la resistenza interfacciale tra fibre di carbonio e matrice polimerica.

Nel capitolo 8, per verificare l'efficacia del rinforzo è stato creato uno slurry polimerico contenente il rinforzante disperso nella matrice e sono stati ottenuti dei campioni tramite la tecnica di tape casting che sono stati poi sottoposti a prove meccaniche di trazione.

Analizzando i dati ottenuti sono state poi tratte delle conclusioni in merito al trattamento ossidativo che è risultato più efficace per creare il rinforzo multiscala, in merito alla tecnica migliore per l'ottenimento di nanoparticelle di carbonio e su come questi rinforzi nanometrici vadano a variare le proprietà meccaniche del composito ottenuto.

2 *Materiali a base Carbonio*

L'elemento carbonio presenta delle caratteristiche utili al fine di creare strutture gerarchiche come ad esempio l'alta resistenza del legame covalente che si crea tra i vari atomi degli elementi a base carbonio, ma tale resistenza non è sufficiente per lo sviluppo di materiali multiscala ed è in realtà necessario poter disporre la materia su scale di grandezza diversa.

Tale imperativo può essere facilmente soddisfatto dai materiali a base carbonio in quanto il carbonio può esistere in natura in varie forme allotropiche che presentano forme, dimensioni e proprietà differenti. Nei capitoli successivi saranno presentati i vari materiali a base carbonio in modo da analizzarne in modo chiaro le varie strutture e caratteristiche.

2.1 *Carbonio e le sue forme allotropiche*

Il carbonio si trova nel quarto gruppo della tavola periodica trattandosi di un elemento non metallico e presenta una configurazione elettronica di tipo $1s^2 2s^2 2p^2$ e con un'elettronegatività di 2,5 sulla scala di Pauling. Inoltre il carbonio è un atomo di piccole dimensioni (raggio covalente $7,7 \cdot 10^{-9}$ m) e grazie a queste sue caratteristiche è in grado di formare legami con elevato carattere covalente sia con se stesso sia con elementi non metallici (O, H, N..).

Nei suoi composti può assumere ibridazione sp^3 , sp^2 , sp andando a formare angoli di legame che variano da $109,5^\circ$ fino a 180° , dunque il carbonio presente in natura potrà legarsi a se stesso per dar vita a diverse forme allotropiche che andremo ora ad analizzare. (2)

2.1.1 *Diamante*

Gli atomi di carbonio presenti nella struttura del diamante sono ibridizzati sp^3 e i quattro orbitali ibridi sp^3 puntano verso i vertici di un tetraedro disponendosi a $109,5^\circ$ l'uno dall'altro. Ciascun atomo è legato in maniera covalente ad altri 4 atomi di carbonio all'interno della struttura come mostrato in figura 1.

Il diamante è quindi un solido covalente che presenta atomi di carbonio distanziati l'uno dall'altro da una distanza di 0.154 nm.

Gli elettroni del diamante sono quindi tutti impegnati a formare legami covalenti dunque il diamante risulta essere un ottimo isolante elettrico, inoltre il diamante grazie alla sua struttura cristallina presenta un elevato indice di rifrazione e un'alta conducibilità termica. (3)

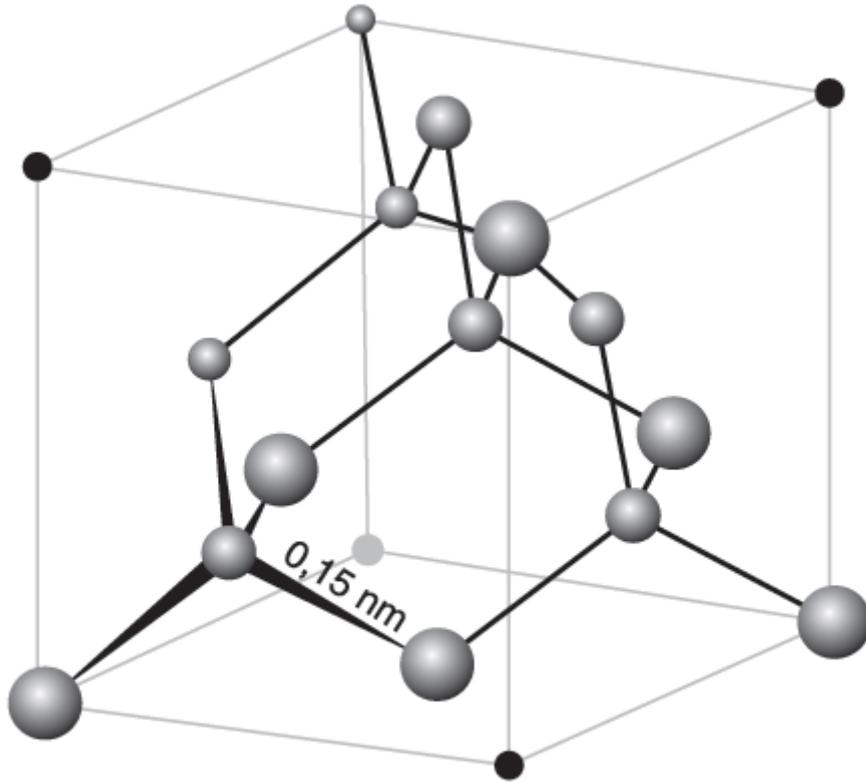


Figura 1: Rappresentazione della struttura del Diamante.

2.1.2 Grafite

Nella grafite l'atomo di carbonio è legato ad altri tre atomi dello stesso elemento mediante orbitali ibridizzati sp^2 , l'angolo di legame C-C-C è di 120° e conferisce una geometria planare.

L'orbitale p non coinvolto nell'ibridazione si dispone perpendicolarmente al piano formato dai 3 orbitali sp^2 .

La simmetria degli orbitali ibridi del carbonio dà luogo ad un pattern esagonale che si sviluppa su un piano e non nello spazio a differenza di quanto accade con il diamante.

L'elettrone non coinvolto nell'ibridazione sp^2 tende a formare interazioni deboli di tipo Van der Waals tra i vari piani grafitici che sono distanti tra di loro 0,340 nm come mostrato in figura 2.

Questa debole interazione permette lo scorrimento dei piani gli uni su gli altri (utilizzo della grafite come lubrificante) e spiega la conducibilità elettrica, di tipo metallico, dovuta agli elettroni delocalizzati su tutto il cristallo.

This image cannot currently be displayed.

Figura 2: Rappresentazione della struttura della Grafite. (4)

2.1.3 Fullerene

Il fullerene è una delle forme allotropiche del carbonio, è noto anche con il nome di buckminsterfullerene e si tratta di un composto a struttura poliedrica-sferoidale a 60 atomi di carbonio come mostrato in figura 3.

Nel fullerene ciascun orbitale del carbonio è ibridizzato sp^2 e presenta la struttura di un icosaedro tronco con 32 facce, 90 spigoli e 60 vertici.

Il fullerene si presenta come un solido nero cristallino stabile fino alla temperatura di 400 °C.

Per quanto concerne le caratteristiche elettriche, il fullerene può essere considerato un isolante ma può diventare un conduttore o un superconduttore a basse temperature tramite drogaggio con metalli alcalini.

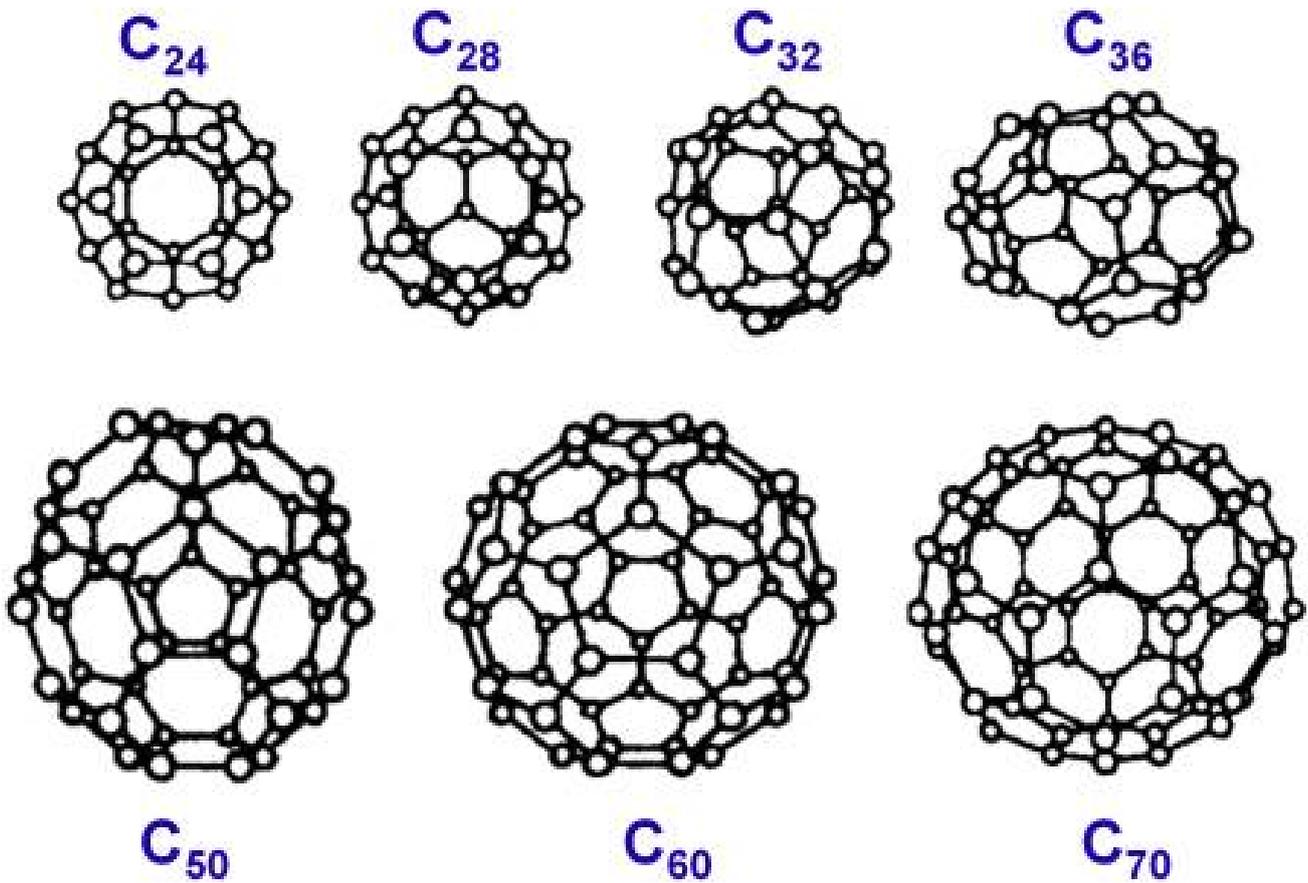


Figura 3: Rappresentazione di varie strutture Fullereniche. (5)

2.1.4 Grafene

Le proprietà del grafene dipendono dalla sua struttura reticolare.

Presenta infatti un “reticolo” cristallino esagonale planare e ciò è dovuto all’ibridazione sp^2 degli orbitali del carbonio, i quali sono contenuti nel piano molecolare e disposti ad angoli di 120° come si evince dalla figura 4.

La formazione dei doppi legami è dovuta alla particolare configurazione degli orbitali σ a simmetria assiale e uno π ottenuto dalla sovrapposizione dei 2p non-ibridi.

Il grafene è un materiale bidimensionale e che presenta lo spessore di un solo atomo di carbonio, ha una elevata resistenza meccanica ed è flessibile, risulta essere un ottimo conduttore termico ed elettrico, resiste bene alle alte temperature e a variazioni di pH, mantiene inalterate le sue proprietà per un grande range di temperature.

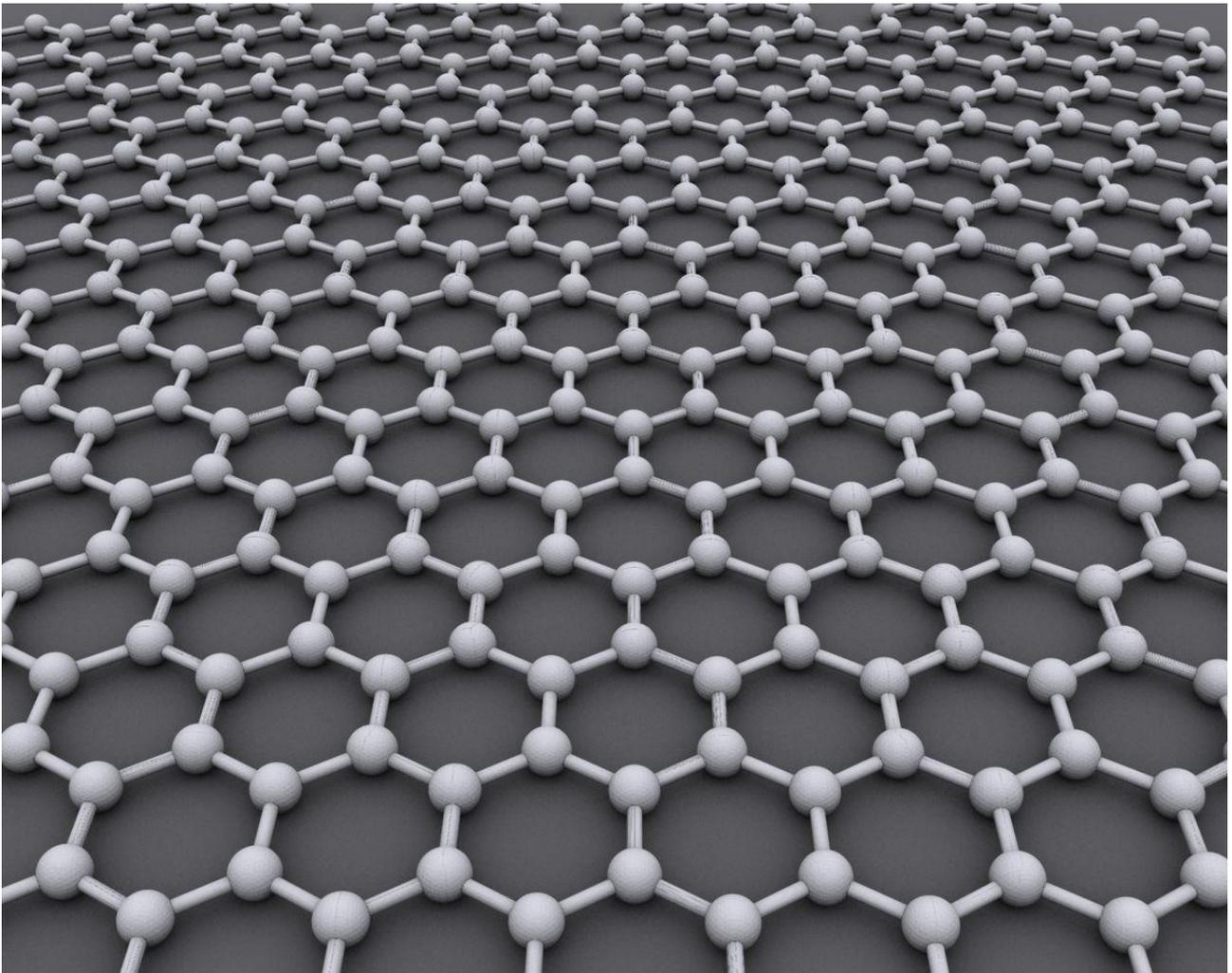


Figura 4: Rappresentazione di un piano Grafenico (6)

2.1.5 Fibre di carbonio

Le fibre di carbonio sono definite dalla IUPAC come fibre contenenti almeno il 92% di carbonio in massa.

Le fibre sintetiche sono ottenute da composti chimici di sintesi derivanti dal carbone e dal petrolio e ridotti in filamenti più o meno lunghi. Si distinguono in base alle materie prime di partenza, organiche e inorganiche, ed ai processi di fabbricazione.

Le fibre di carbonio sono tra i rinforzanti maggiormente utilizzati per la realizzazione di compositi ad elevata rigidità e resistenza. Presentano facilmente moduli elastici di centinaia di GPa (fino a 900 GPa) e resistenze longitudinali a trazione di migliaia di MPa (fino a oltre 5000 MPa).

Mantengono buone proprietà meccaniche anche ad elevate temperature (fino a 1300 °C) ma risultano sensibili all'ossidazione a partire dai 400 °C.

Le fibre sono prodotte a partire da tre possibili precursori: fibre di cellulosa o rayon, fibre di poliacrilonitrile (PAN) o pece.

Le caratteristiche finali della fibra di carbonio variano, all'interno di ciascuna categoria di precursore utilizzato variano in funzione dei parametri adottati nel processo produttivo. La rigidità delle fibre di grafite è strettamente dipendente dal grado di allineamento dei piani esagonali con l'asse della fibra e possono essere classificate in diverse categorie con riferimento alle caratteristiche meccaniche: (7)

- Ultra-high-modulus, type UHM (modulus • >450 GPa)
- High-modulus, type HM (modulus between • 350-450 GPa)
- Intermediate-modulus, type IM (modulus • between 200-350 GPa)
- Low modulus and high-tensile, type HT (modulus • < 100 GPa, tensile strength > 3.0 GPa)
- Super high-tensile, type SHT (tensile strength • > 4.5 GPa)

2.1.5.1 Fibre di carbonio da Rayon o cellulosa

La pirolisi di fibre di rayon o cellulosa condotta a temperatura inferiore a 400 °C consente di ottenere un prodotto ad elevato contenuto di carbonio che però presenta caratteristiche di scarso interesse meccanico.

Questo prodotto però viene successivamente trattato ad una temperatura di 1500 °C in atmosfera inerte.

Durante questo trattamento termico, il cui schema di impianto è riportato in figura 5, si ha un allontanamento degli atomi di idrogeno e conseguente formazione di cicli aromatici, tuttavia il prodotto ottenuto è ancora una fibra con basse proprietà meccaniche.

Il rafforzamento della fibra è ottenuto mediante un trattamento di grafitizzazione a una temperatura di 2800 °C e mantenendo la fibra sotto sforzo di trazione.

La fibra che si ottiene presenterà uno sforzo a trazione tra 1000 e 2500 MPa e modulo compreso tra 170 e 500 GPa. (8)

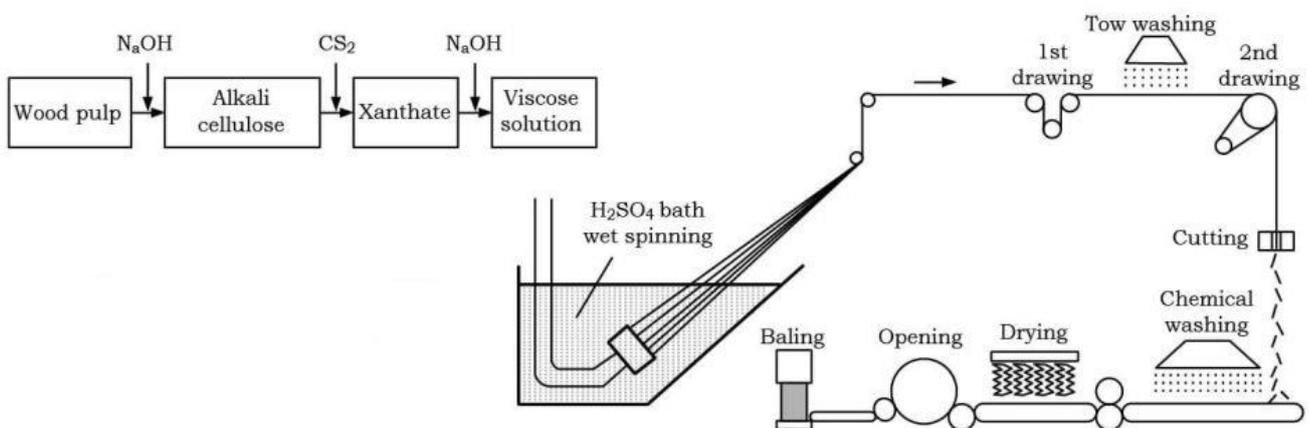


Figura 5: Schema di impianto per fibre di carbonio a partire da cellulosa o rayon. (9)

2.1.5.2 Fibre di carbonio da PAN

2.1.5.2.1 Produzione di precursori PAN

Il poliacrilonitrile è un polimero atattico lineare che può arrivare a contenere un elevato numero di gruppi laterali nitrati polari. Data questa natura polare, il PAN ha una temperatura di transizione vetrosa di circa 120 °C ed ha la tendenza a decomporsi prima di fondere.

Di conseguenza questo polimero deve essere prodotto attraverso processi di wet o dry spinning ed è necessario l'utilizzo di solvente altamente polari.

Il PAN puro viene usato solo raramente per la produzione di fibre, il PAN commerciale contiene dal 6 al 9% di altri monomeri che ne abbassano la temperatura di transizione vetrosa e influenzano la reattività della struttura polimerica. (10)

Il PAN è un polimero contenente gruppi polari (-C inserire triplo legame N) che conferiscono alto punto di fusione e insolubilità nella maggior parte di solventi e la sua reazione di polimerizzazione è mostrata in figura 6.

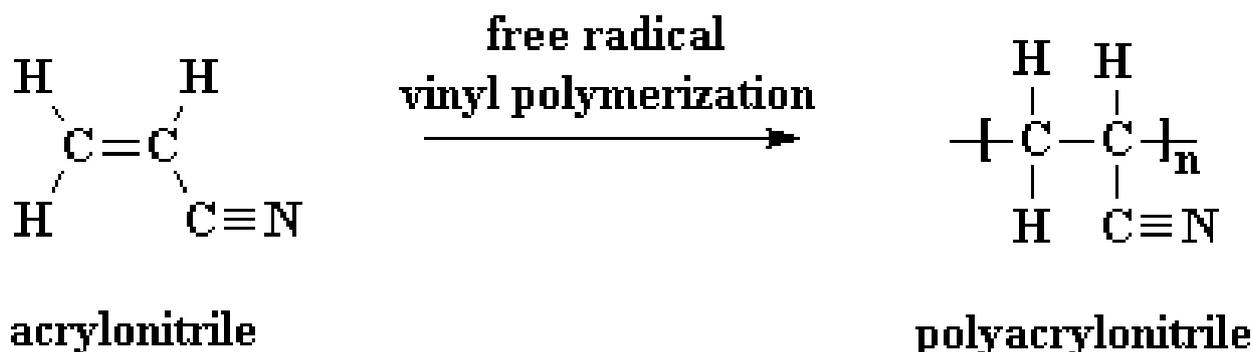


Figura 6: Reazione di polimerizzazione dell'acrilonitrile

Inizialmente questo polimero è filato partendo dal materiale fuso e le fibre stirate a 100-150 °C per ottenere un grado elevato di orientazione.

Segue un trattamento di ossidazione in aria o in ossigeno a una temperatura compresa tra i 200-250 °C in cui i nitrili laterali reagiscono reciprocamente formando delle strutture esagonali imminiche adiacenti. Questo processo comporta fenomeni di deidrogenazione e ossidazione e rende il polimero termicamente più stabile.

La fibra subisce un ulteriore processo di carbonizzazione questa volta condotto in atmosfera inerte, sottoponendo le fibre a uno sforzo di trazione e facendo aumentare la temperatura da 1500 a 2800 °C.

Quest'ultimo trattamento comporta un'orientazione degli anelli aromatici parallelamente all'asse della fibra. Il grado di orientazione, ovvero il grado di grafitizzazione, dipende dalla temperatura adottata e dal carico applicato in questa fase e dal grado di orientazione dipendono i valori di modulo che possono essere raggiunti.

2.1.5.2.2 *Produzione di fibre di PAN*

Le fibre di carbonio a base PAN vengono solitamente prodotte utilizzando il metodo del wet spinning.

La soluzione utilizzata è composta dal 10-30% di PAN dissolto in un solvente polare come sodio tiocianato, acido nitrico oppure di-metil-acetamide.

Questa soluzione viene successivamente filtrata ed estrusa attraverso una filiera in un bagno di coagulazione.

I parametri che controllano la velocità delle fibre nel bagno di coagulazione sono:

- concentrazione della soluzione;
- concentrazione del bagno di coagulazione;
- temperatura del bagno;
- velocità di estrusione.

Il trasferimento di massa all'interfaccia fibra-liquido è molto lento vista l'alta concentrazione del solvente nel bagno di coagulazione e per questo motivo il solvente può diffondere radialmente all'interno della fibra più velocemente di quanto possa diffondere allontanandosi dalla superficie della fibra. Ne risulta quindi che la concentrazione di solvente risulta uniforme attraverso la sezione della fibra durante la solidificazione.

Inoltre, la fibra si ritira uniformemente in direzione radiale conferendo la caratteristica forma circolare della sezione delle fibre estruse PAN based. (11)

La soluzione di poliacrilonitrile viene poi forzata attraverso una filiera che ha il compito di far solidificare la struttura polimerica e di aiutare nell'orientazione di quest'ultima nella direzione dello stiro come mostrato in figura 7.

L'utilizzo di un solvente aiuta a sciogliere gli avvolgimenti delle catene polimeriche durante la solidificazione favorendone l'orientazione.

Prima dell'arrivo alla filiera, le lamelle di soluzione sono unite e tenute assieme da un network tridimensionale mentre durante le operazioni di estrusione l'orientazione viene agevolata dallo stiramento delle molecole. Grazie a questo step si è in grado di produrre fibre con resistenza e modulo adeguati sopperendo ad un grado massimo di cristallinità del materiale del 50%.

Con le operazioni di stiramento della fibra non riesco ad aumentare la cristallinità di quest'ultima ma contribuisco al miglioramento delle proprietà meccaniche riuscendo ad orientare le fibre nella direzione del flusso.

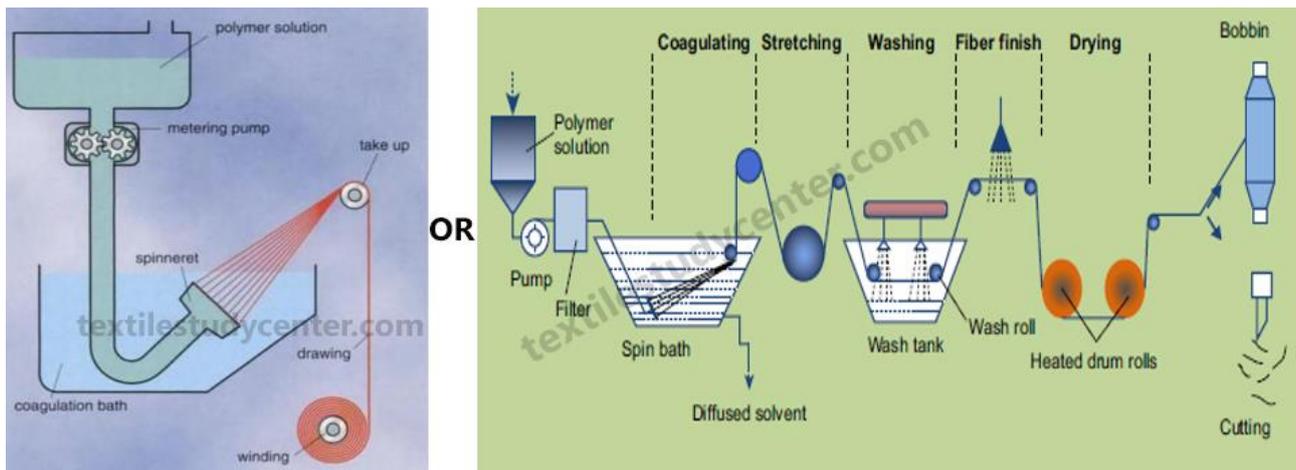


Figura 7: Schema dell'impianto di wet spinning per l'ottenimento di fibre di carbonio PANbased (12)

2.1.5.2.3 Stabilizzazione delle fibre

La funzione del processo di stabilizzazione è quella di reticolare la struttura in uscita dal bagno di coagulazione di modo che l'orientazione ottenuta mediante il processo di stiro delle fibre non vada perduta durante i successivi trattamenti termici di quest'ultime.

Le molecole vengono quindi legate insieme e ne viene aumentata la rigidità intrinseca di legame in modo da eliminare il rischio di rilassamento o di scissione delle catene polimeriche nel trattamento finale.

Il processo di stabilizzazione prevede un riscaldamento a temperature comprese fra 230 °C e 280 °C con annessa applicazione di una tensione necessaria perché non avvenga il rilassamento della struttura. Può essere utilizzato come precursore un copolimero di PAN che inibisca l'eventuale ciclizzazione della molecola durante la stabilizzazione. La velocità con cui progredisce il processo di stabilizzazione ossidativa è controllata sia dalla temperatura del forno sia dalla tensione applicata e infine dalla composizione del copolimero che è stato utilizzato come precursore. (13)

2.1.5.2.4 Carbonizzazione delle fibre stabilizzate

Dopo che le fibre hanno subito il processo di stabilizzazione vengono portate a 1000/1500 °C in atmosfera inerte. In questa fase del processo la maggior parte degli elementi non carboniosi che compongono la fibra vengono volatilizzati sotto forma di metano, idrogeno, acqua, monossido di carbonio, biossido di carbonio, ammoniaca e altri gas. Le varie reazioni che avvengono alle fibre durante tutto il processo sono mostrate in figura 8. Ne consegue un ritiro della fibra che diminuirà il proprio diametro.

La fibra appena formata presenterà un diametro di 35 µm, quando viene stirata raggiunge il diametro di 10.5 µm mentre il ritiro durante la carbonizzazione porta il diametro fino a 7 µm. (14)

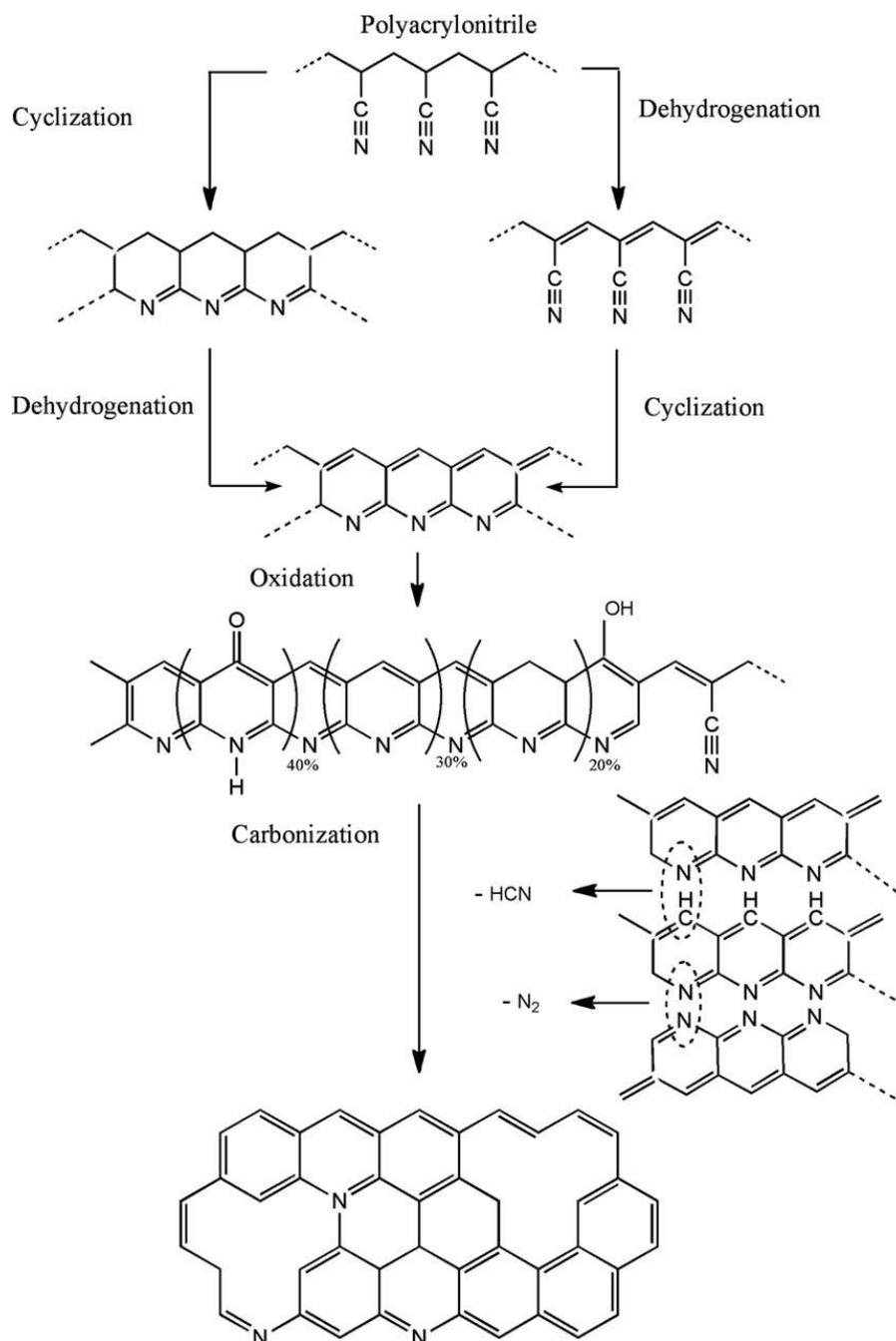


Figura 8: Reazioni chimiche per l'ottenimento delle fibre di carbonio a base PAN

Il diametro limitato delle fibre a base PAN è quindi conseguenza dell'alta perdita di peso della fibra durante il trattamento termico ad elevata temperatura.

Inizialmente, la resistenza a trazione cresce con la temperatura per poi subire un calo quando la temperatura supera i 1600 °C. Questa riduzione nella resistenza è probabilmente dovuta alla perdita di azoti ma può essere compensata con l'applicazione di tensione durante il trattamento. D'altronde l'orientazione preferenziale delle fibre aumenta costantemente con il crescere della temperatura, e, con questa, anche il modulo elastico.

I tipi di fibra a base PAN based disponibili si differenziano dunque in base a valori differenti di resistenza e modulo ottenibili mediante variazioni della temperatura di carbonizzazione.

2.1.5.2.5 *Struttura delle fibre a base PAN*

La struttura delle fibre di carbonio a base PAN può essere associata alla morfologia delle fibre da precursore e si può notare che l'ampiezza delle ondulazioni della struttura fibrosa è più alta al centro e minore in corrispondenza della superficie della fibra come si può apprezzare osservando la figura 9.

Questo sta ad indicare che il modulo elastico non è uniforme ma risulta variabile lungo la sezione trasversale.

Attraverso studi al TEM si è potuto analizzare la presenza di vuoti aghiformi tra i cristalliti in corrispondenza della superficie esterna della fibra e che in questa regione i piani di ciascuno strato risultano paralleli alla superficie.

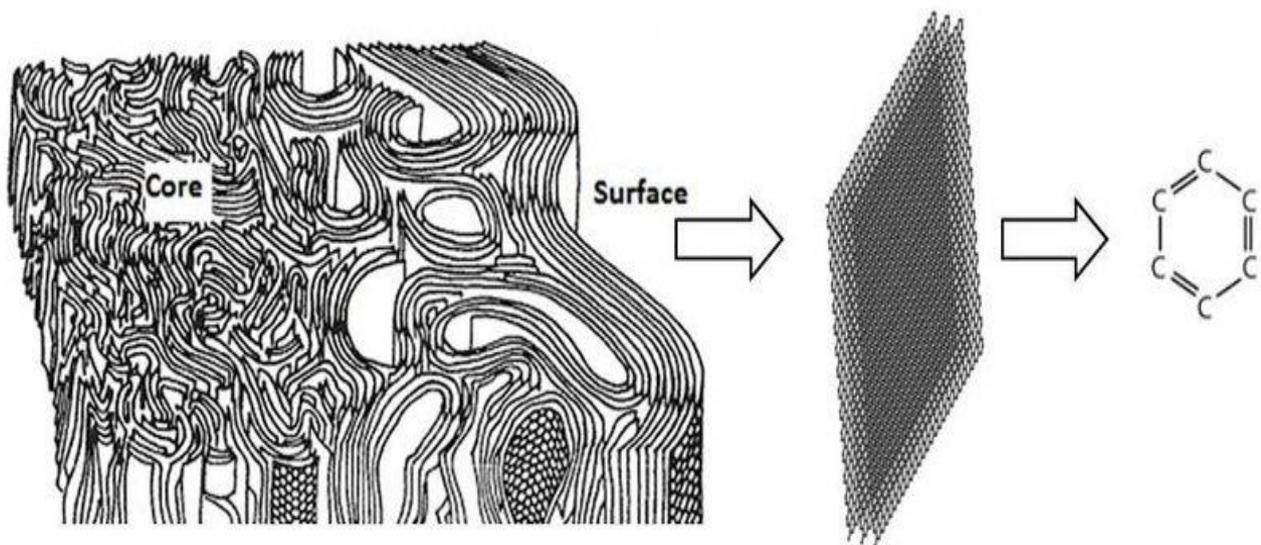


Figura 9: Struttura delle fibre PANbased (15)

Anche se l'orientamento degli strati tende ad essere parallelo all'asse della fibra, gli strati non risultano allineati ma, talvolta, i cristalliti presentano una grossa disorientazione.

Se viene applicata una tensione parallelamente all'asse della fibra, i cristallini tenderanno ad allinearsi fino a far comparire una discontinuità nella struttura.

Se la tensione applicata è sufficiente, il cristallita subisce una frattura e rilassa lo sforzo all'interno della fibra.

2.1.5.3 Fibre di carbonio Pitch-based

Il precursore di questo tipo di fibre di carbonio è la mesofase ottenuta dalla pece.

Essa possiede una struttura aromatica altamente condensata che dona alla fibra un'ottima stabilità termica. Il processo di formazione delle fibre utilizzato è il melt spinning onde evitare l'utilizzo di solventi.

Per questo motivo le fibre pitch-based sono state a lungo un'alternativa economica alle fibre PAN-based.

2.1.5.3.1 Produzione della mesofase della Pece

Il precursore in questo caso è un materiale liquido cristallino costituito da idrocarburi aromatici polinucleari.

Attraverso un processo di polimerizzazione termica, si riesce a produrre pece in parte mesofasica e in parte isotropica in modo tale da riuscire a ridurre la viscosità e la temperatura di estrusione del processo. Questi precursori sono polimerizzati a partire da petrolio o catrame, ambedue composti altamente aromatici e isotropici.

Queste specie chimiche vengono trattate termicamente alla temperatura di 400-410 °C per un tempo di circa 40 ore.

Dal catrame trattato termicamente si ottiene un prodotto mesofasico altamente aromatico mentre dal petrolio si ottiene una struttura più aperta ed un maggior contenuto di catene alifatiche.

Durante il trattamento termico viene inoltre applicata un'agitazione meccanica che produce una mesofase dal peso molecolare più basso e permette di creare un'emulsione fra pece isotropica e mesofasica che facilita le successive lavorazioni rendendo il materiale più facile da estrarre.

In alternativa può essere utilizzato uno spray di gas inerte durante la polimerizzazione termica in modo da ottenere un prodotto interamente mesofasico e non una miscela bifasica che può dare problemi durante il processo di estrusione.

In alternativa si può utilizzare la tecnica di estrazione con solvente per trasformare una miscela isotropica in un precursore interamente mesofasico, i solventi utilizzabili sono ad esempio il benzene o il toluene.

Questi solventi vanno ad estrarre una porzione altamente aromatica di pece rimuovendo segmenti molecolari altamente disordinati e concentrando i composti con i più alti pesi molecolari utilizzando calore fornito mediante riscaldamento per 10 minuti a temperature comprese tra i 230 °C e 400 °C.

Accostata alla tecnica con solvente ve ne è una integrativa che utilizza un fluido supercritico che a partire da pece altamente aromatica e isotropica produce una miscela omogenea che può essere successivamente decomposta in frazioni di pece con distribuzione di pesi molecolari molto ristretta.

Questo trattamento può essere utilizzato quindi per ottenere un precursore completamente mesofasico con peso molecolare e punto di rammollimento desiderati.

La termopolimerizzazione, utilizzata per evitare l'uso di solventi, produce un precursore con una distribuzione di pesi molecolari molto ampia. Per ottenere una distribuzione di pesi molecolari il più possibile stretta allora si ricorre all'uso di solventi con le tecniche sopra citate.

Tutte queste tecniche producono prodotti che presentano una differente distribuzione di pesi molecolari e una differente concentrazione di catene alifatiche sulle molecole presenti nella mesofase. In questo modo si può ottenere un range di pesi molecolari che va da 800 a 1200 mentre la mesofase può raggiungere un valore di viscosità di circa 200 Pa/s a temperature inferiori rispetto alla temperatura di degradazione. (16)

2.1.5.3.2 *Produzione delle fibre di precursore mesofase delle Pece*

La pece mesofasica può rammollire e scorrere molto al di sotto della temperatura di degradazione e quindi può essere facilmente estrusa sotto forma di fibre. Il processo di produzione delle fibre mediante il meltspinning può essere schematizzato analizzando le varie parti costituenti la macchina in figura 10 e le loro funzioni:

- feed hopper (contenente le particelle solide di precursore)
- vite rotante dell'estrusore (trasporto del precursore)
- sezione di fusione (formazione di una miscela viscosa da parte del precursore)
- sezione di pompaggio (restringimento del canale per aumentare la pressione)
- pompa di taratura (minimizzare le fluttuazioni di pressione)
- spin pack (filtro che rimuove le particelle solide dal precursore fuso)

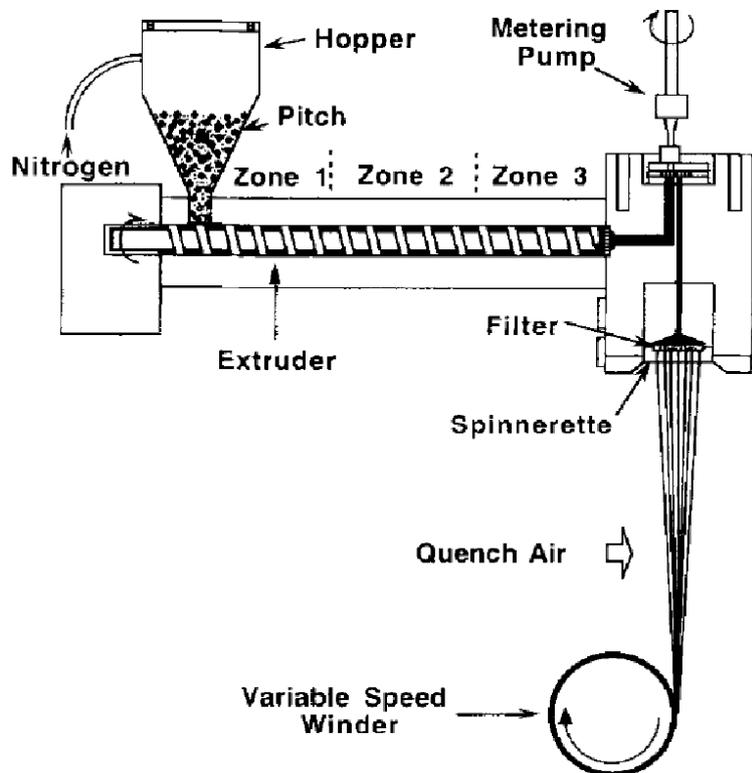


Figura 10: Schema processo di melt spinning per l'ottenimento di fibre Pitchbased

La miscela viscosa in uscita dall'estrusore viene fatta passare attraverso un piatto che presenta dei fori e il liquido viscoso uscente viene temprato in aria e forma delle fibre solide. La fibra così ottenuta ha una resistenza a trazione pari al 20% della fibra finale, dunque risulta molto fragile.

Il problema principale del processo di melt spinning è costituito dall'elevata viscosità della miscela che passa attraverso il piatto forato, la quale è fortemente dipendente dalla temperatura e inoltre è presente un problema di stabilità della fibra estrusa in quanto quest'ultime già a 2 cm dall'uscita della filiera vengono a trovarsi 100 °C sotto la loro temperatura di transizione vetrosa e dunque risultano difficili da maneggiare prima del processo di carbonizzazione.

2.1.5.3.3 Stabilizzazione delle fibre

La pece mesofasica è un materiale termoplastico e, di conseguenza, appena estrusa, deve essere stabilizzata per evitare rilassamento nel trattamento termico finale.

La stabilizzazione ossidativa è impiegata per reticolare le fibre e coinvolge processi di reazione chimica e diffusione. In questo caso, durante il processo di stabilizzazione, non si applica alcuna tensione poiché le fibre sono già altamente orientate. Il range di temperatura del trattamento termico a cui le fibre sono sottoposte varia da 230 °C e 280 °C.

La velocità con cui avviene la stabilizzazione ossidativa delle fibre dipende dai seguenti parametri:

- temperatura
- concentrazione di idrogeno
- struttura chimica delle molecole mesofasiche

La formazione di chetoni, aldeidi e acidi carbossilici che si formano sulla superficie delle fibre fanno sì che durante la prima fase di stabilizzazione, le fibre guadagnino peso.

Al salire della temperatura comincia ad essere prodotta anidride carbonica e la fibra inizia a perdere peso. L'obiettivo di questo trattamento ossidativo è di far reticolare le fibre minimizzando la perdita di elementi carboniosi.

2.1.5.3.4 Carbonizzazione delle fibre

Successivamente la fibra subisce un ulteriore trattamento termico ad una temperatura compresa tra i 1500-3000 °C in atmosfera inerte in modo da eliminare gli elementi non carboniosi che si volatilizzano sotto forma di metano, idrogeno, acqua, ossido e biossido di carbonio e altri gas.

Rispetto alla carbonizzazione delle fibre PAN la perdita di peso risulta inferiore, dunque per ottenere una fibra con diametro 10 µm è sufficiente estruderne una con diametro 12 µm, ma se scendiamo troppo con le dimensioni il costo del processo aumenta.

La temperatura del trattamento finale aiuta ad aumentare il grado di orientazione delle fibre e quindi andrò a incrementare il modulo delle fibre pitch based.

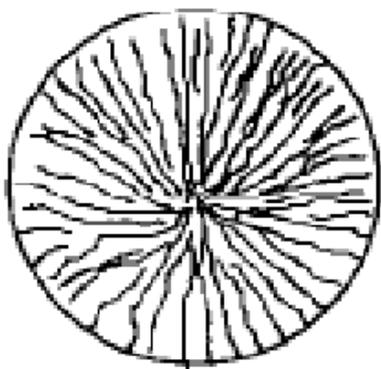
2.1.5.3.5 *Struttura delle fibre a base Pece*

Il melt spinning per le fibre mesofasiche riesce a sviluppare moduli significativamente alti.

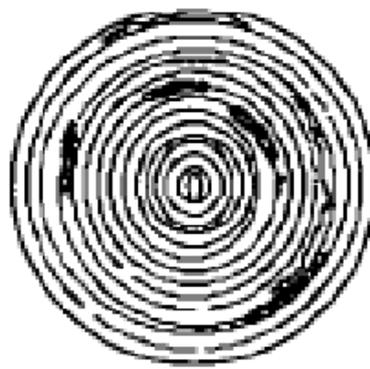
Gli elevati valori di modulo ottenuti sono una diretta conseguenza della microstruttura della fibra.

La struttura trasversale è radiale o stratificata e i piani dei vari strati tendono ad allinearsi con orientazione parallela al piano della fibra come mostrato in figura 11.

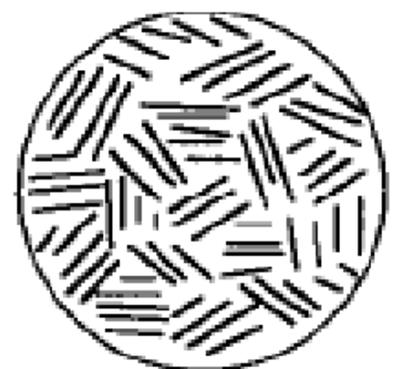
Avere questo tipo di struttura molto ordinata rende le fibre pitch based molto sensibili ai difetti rispetto a quelle PAN based ma riesco comunque ad ottenere delle proprietà meccaniche migliori.



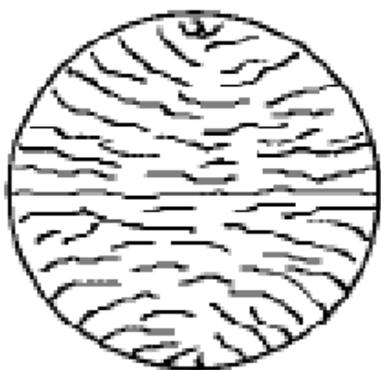
Radial



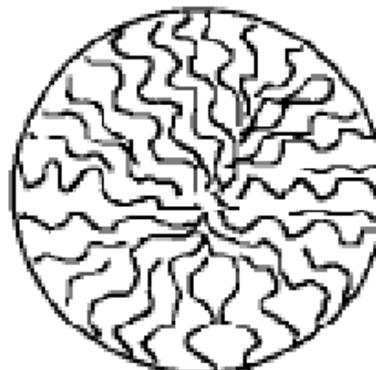
Onion-skin



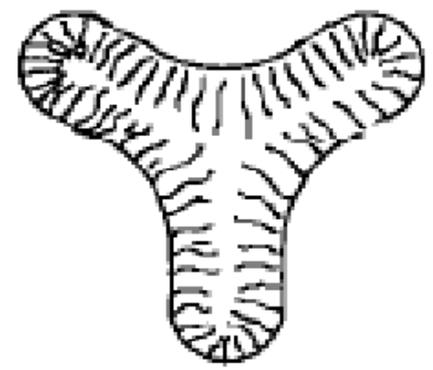
Random



Flat-layer



Radial-folded



Line-origin

Figura 11: Struttura delle fibre di carbonio Pitchbased

2.1.5.3.6 Proprietà meccaniche fibre di carbonio

Le proprietà meccaniche delle fibre di carbonio, quali Modulo elastico, resistenza a trazione e allungamento a rottura sono riportate nella Tab.1.

		Standard Mod	Intermediate Mod	High Mod	Ultra-High Mod
Modulo elastico	GPa	230-270	280-340	350-450	460-935
Sforzo a tensione	MPa	3500-5000	4500-7000	2500-4500	2000-4000
Allungamento a rottura	%	1.6-2.0	1.8-2.2	0.5-1.5	0.3-1.0

Tabella 1: Elenco proprietà meccaniche per vari tipi di fibra di carbonio

Si può notare come il modulo elastico delle fibre standard raggiunga già valori di 230-270 GPa comparabili con quello di un acciaio e se andiamo ad analizzare quelle a modulo Ultra-high possiamo raggiungere valori compresi tra 460 fino ad un massimo di 935 GPa valori comparabili con quelli di un ceramico avanzato.

Si può notare inoltre che, osservando la Tab.2, le fibre da PAN posseggono un più elevato valore di resistenza a trazione ma più basso modulo rispetto alle PITCH based in quanto questa proprietà è influenzata dalla presenza di difetti all'interno della fibra.

Per concludere le fibre pitch-based ad alto modulo presentano un'elevatissima conducibilità termica. (17)

Property	PAN Int Mod	PITCH Int Mod	PITCH High Mod
Density, g/cc	1.6	1.7	1.8
Tensile Strength (MPa)	2585	896	1206
Tensile Modulus (GPa)	172	220	517
Compressive Strength (MPa)	1723	510	268
Shear Strength (Mpa)	124	55	27
Thermal Conductivity (W/m-K)	8.65	74	398

Tabella 2: Confronto proprietà fibre di carbonio Panbased e PitchBased

2.1.6 Funzionalizzazione Chimico-fisica Fibre di carbonio

Vari metodi di trattamento possono essere utilizzati per funzionalizzare la superficie delle fibre di carbonio e possono essere classificati in 2 categorie: trattamenti ossidativi o non ossidativi. I metodi utilizzati principalmente sono: acido, plasma, terre rare e raggi gamma.

- **Acido**

Con questo trattamento vengono prodotti gruppi funzionali acidi sulla superficie delle fibre di carbonio. L'efficacia del trattamento nel migliorare le proprietà superficiali dipende dalla concentrazione del mezzo ossidativo, dal tempo di trattamento e dalla temperatura, nonché dalla fibra stessa. Generalmente l'ossidazione si ottiene con gas (aria, ossigeno, ozono, ecc.) o liquidi (acido nitrico, acido cloridrico ecc.).

Dopo il trattamento ossidativo si può notare la presenza di un maggior numero di gruppi funzionali quali ($-O-C-$, $-C=O$, $-O-C=O$) sulle superficie delle fibre, che ne aumentato l'energia superficiale totale e la polarità, utile per migliorare la bagnabilità delle fibre con la matrice se si volesse creare un composito.

- **Plasma**

Il plasma può essere visto come un gas fortemente ionizzato, nel quale la maggior parte degli atomi o delle molecole è decomposta in ioni carichi positivamente ed elettroni carichi negativamente.

Lo scopo principale del trattamento superficiale al plasma di fibre utilizzate come rinforzi nei materiali compositi è quello di modificare le strutture chimiche e fisiche della loro superficie per favorire l'adesione alla matrice del composito senza andare ad intaccare le proprietà meccaniche di quest'ultime. Vari meccanismi di adesione possono essere ottenuti dai trattamenti al plasma. (18)

Questi includono:

- (a) la possibile rimozione di contaminanti superficiali per fornire un migliore contatto fibra/ resina
- (b) un maggior grado di adesione meccanica tra la fibra e la matrice a causa dell'aumentata rugosità superficie della fibra
- (c) una maggiore energia superficiale che migliora il legame della fibra con la matrice
- (d) gruppi funzionali depositati per possibili interazioni chimiche tra la fibra e la resina polimerica

- **Raggi gamma**

In questo trattamento, le fibre sono esposte a radiazioni gamma o laser ad alta energia che causano un aumento della rugosità superficiale e l'aggiunta di gruppi chimici come il carbonile. Il processo di irraggiamento con i raggi gamma ha permesso di osservare la comparsa di un'alta densità di gruppi funzionali a base ossigeno sul carbonio superficiale.

- **Terre rare**

Il trattamento chimico con aggiunta di terre rare adsorbite sulla superficie delle fibre di carbonio aumentano la concentrazione di gruppi funzionali reattivi, si va quindi ad aumentare la presenza di gruppi COH, COC, C=O e -COOR. La presenza di questi gruppi funzionali incrementa l'energia superficiale della fibra e la loro polarità migliorando la bagnabilità di quest'ultime a contatto con la matrice polimerica.

2.2 Nanotubi

I nanotubi sono delle particolari nanoparticelle a forma di tubo costituite da atomi di carbonio ibridizzati sp^2 organizzati in geometria esagonale e chiusi all'estremità da due calotte emifullereniche.

I nanotubi di carbonio sono stati classificati in due famiglie strutturali: a parete singola o “Single-Walled Nanotubes” (SWNT), a parete multipla o “Multi-Walled Nanotubes” (MWNT)

In particolare, se il numero di pareti è uguale a due, si può parlare di nanotubi a parete doppia o “Double-Walled Nanotubes”(DWNT).

2.2.1 Single walled CNTs

I nanotubi a parete singola possono essere descritti come piani grafiteici arrotolati su se stessi e chiusi ad entrambe le estremità da calotte emisferiche di tipo fullerenico come mostrato in figura 12. la parte centrale del nanotubo è formata da atomi di carbonio a ibridizzazione sp^2 strutturati con uno schema ad anelli esagonali, mentre le estremità sono formate da una distribuzione di anelli pentagonali ed esagonali che se organizzati impartendo la giusta curvatura, permettono la chiusura del cilindro grafiteico.

I SWNT presentano diametri compresi tra 0.7 e 10 nm e lunghezze che possono variare da pochi nm fino ad alcuni μm .

Pertanto, i SWNT presentano un elevato rapporto lunghezza/diametro (circa 10^4) e possono essere considerati delle strutture “quasi” monodimensionali. Ciò conferisce a queste specie delle proprietà peculiari.

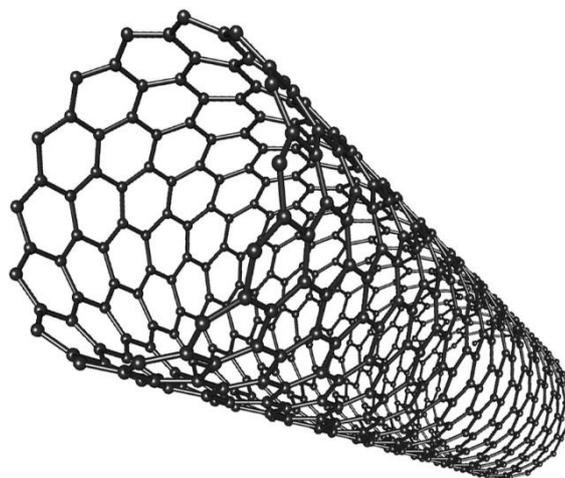


Figura 12: Nanotubo a parete singola

Inoltre, i nanotubi a parete singola possono differire tra loro per la disposizione degli anelli aromatici (reticolo di grafene) rispetto al loro asse centrale dunque differiscono in base a come il piano grafiteico viene arrotolato.

Ogni nanotubo può essere descritto dal proprio diametro e dal proprio "vettore chirale" (n,m) nonché dall' "angolo di arrotolamento" (q) , cioè dalla direzione di arrotolamento della grafite in rapporto all'asse del tubo come mostrato in figura 13.

Da queste variabili è possibile prevedere le proprietà chimico-fisiche caratteristiche del nanotubo quali ad esempio la conducibilità elettrica e l'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche.

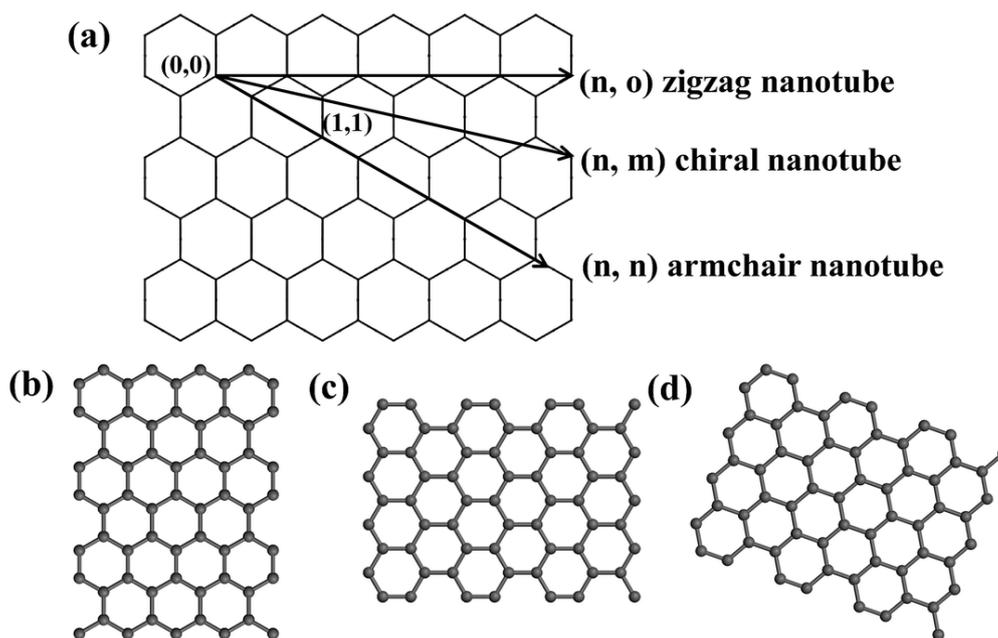


Figura 13: Configurazioni possibili per i nanotubi di carbonio a parete singola

Il vettore chirale C_h è descritto da due versori a_1 e a_2 del piano e dai due numeri interi (n, m) secondo l'equazione: $C_h = na_1 + ma_2$ come descritto in figura 14. L'angolo q invece, è quello che C_h forma rispetto alla direzione del versore del tubo zigzag.

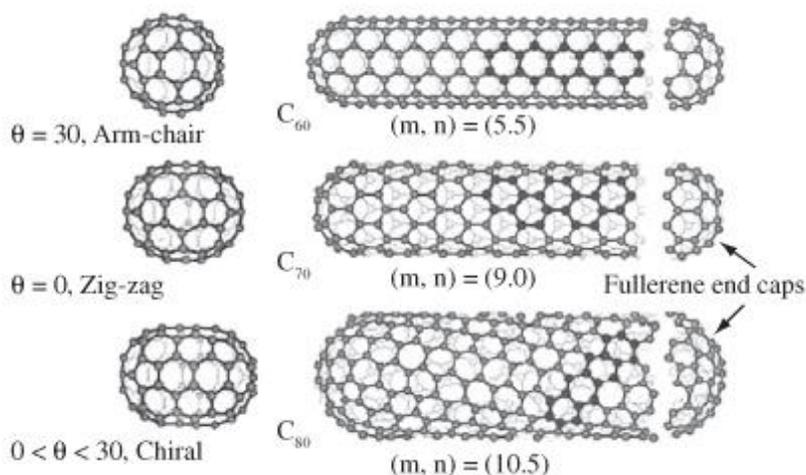


Figura 14: descrizione nanotubi a parete singola in funzione del vettore chirale.

L'energia di deformazione necessaria ad ottenere un SWNT da un singolo foglio di grafite è proporzionale a $1/d$ per tubo o $1/d^2$ per atomo, con d = diametro del nanotubo.

I nanotubi con diametro maggiore tenderanno a collassare salvo non siano supportati da forze o da nanotubi vicini come si può osservare ad esempio nei nanotubi multiwall, dove i nanotubi presenti nella parte esterna della struttura possono arrivare a diametri di centinaia di nanometri mentre quelli più interni raggiungono larghezze sui due nanometri. La distanza tra i vari nanotubi di carbonio sarà però uguale a quella che si avrebbe tra due piano grafiteici cioè pari a circa 0,34 nm.

2.2.2 *Multi walled CNTs*

I MWNT sono nanotubi formati da più SWNT concentrici, e vengono perciò chiamati nanotubi "a parete multipla", la struttura di queste nanoparticelle può essere osservata in fig15.

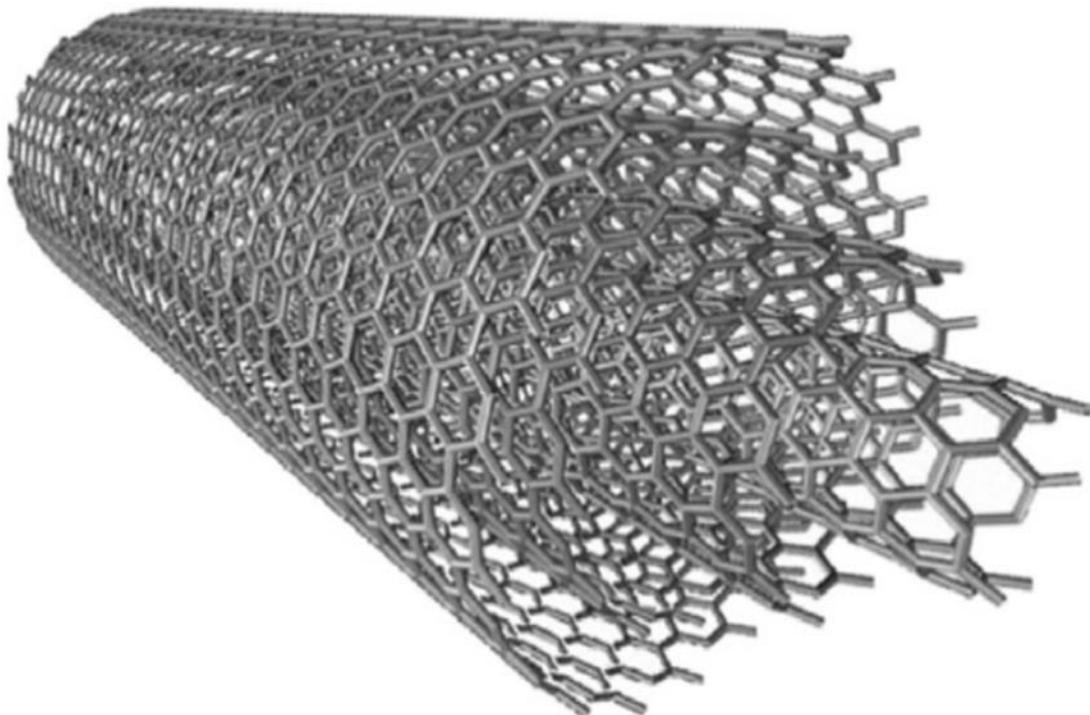


Figura 15: struttura nanotubi a parete multipla (19)

Il diametro dei nanotubi a parete multipla come già descritto precedentemente sarà notevolmente maggiore rispetto a quello dei SWNT e aumenta al crescere del numero di pareti presenti fino anche a qualche decina di nanometri.

La sezione di questi nanotubi a pareti multiple può essere o di forma circolare o poligonale e tra i vari avvolgimenti sono presenti dei legami, detti LIP-LIP necessari alla stabilizzazione della struttura in fase di crescita.

La struttura dei nanotubi può presentare dei difetti come ad esempio vacanze, imperfezioni nella geometria, dislocazioni ed atomi interstiziali (20)

I principali difetti strutturali nei nanotubi di carbonio:

- (a) Trasformazione di Stone-Wales
- (b) Vacanza strutturale
- (c) Atomo fuori superficie

Questi difetti possono osservati in figura 16.

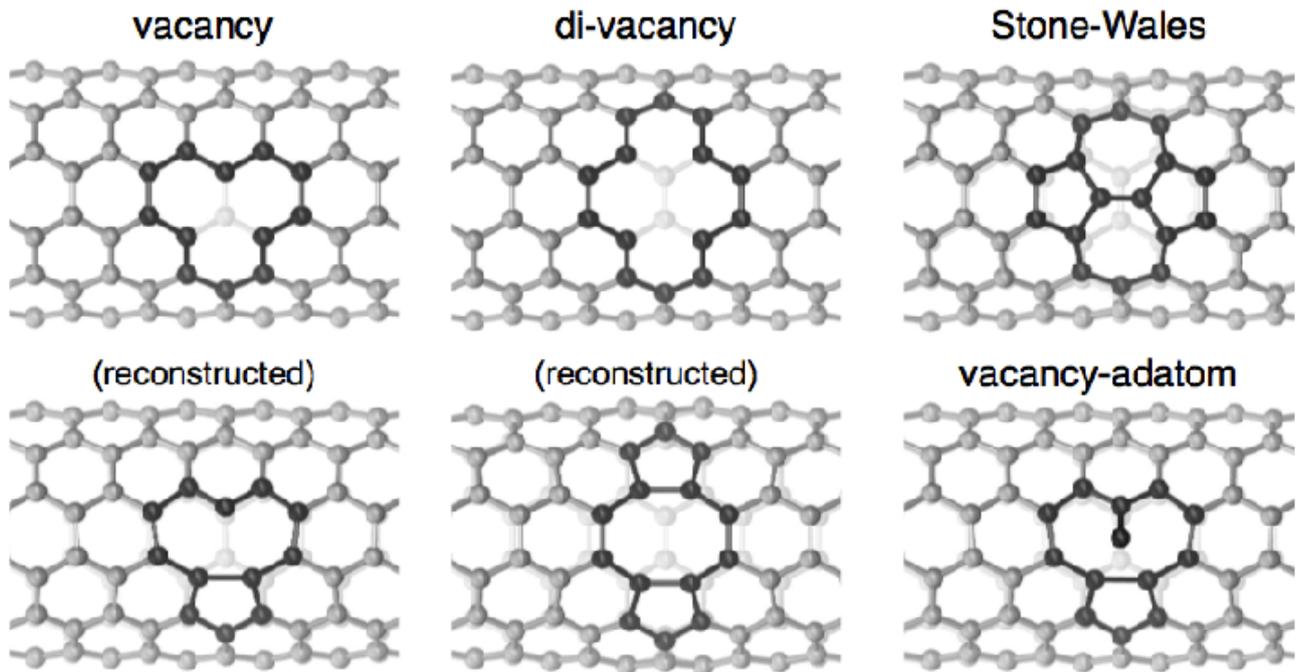


Figura 16: difetti presenti sulla superficie dei nanotubi di carbonio (21)

Nel caso di una vacanza strutturale, invece, i legami appesi si uniscono a formare strutture eptagonali. Anelli pentagonali ed eptagonali nel corpo del tubo si possono combinare con quelli esagonali modificando la forma del tubo stesso. Queste imperfezioni impartiscono una deformazione del cilindro inducendo formazioni concave e convesse a cui si associano variazioni di curvatura e di elicità. Una conferma deriva dal fatto che sono stati individuati nanotubi a gomito, nanotubi a Y, T, X. (22)

2.2.2.1 Metodi di sintesi per CNTs

I nanotubi possono essere ottenuti mediante adottando quattro principali tecniche di sintesi.

Alcune di queste tecniche si basano sulla vaporizzazione di un blocco di grafite (processi che richiedono di lavorare ad elevata temperatura) oppure può essere sfruttata la decomposizione di un precursore gassoso. In tutti i processi sarà necessario disporre di una sorgente di carbonio e di un catalizzatore metallico.

2.2.2.1.1 Arco elettrico

Può essere definito il primo metodo che sia stato mai utilizzato per la fabbricazione di nanotubi di carbonio che presenta delle similarità con il processo di sintesi dei fullereni. Nel processo è presente una camera di reazione, illustrata in figura 17, dove sono presenti due elettrodi di grafite. Tra i due elettrodi è applicata una differenza di potenziale di 20 V. In uno dei due elettrodi è stato introdotto un metallo che svolge la funzione di catalizzatore per il processo come ad esempio Cobalto, Nichel o ferro.

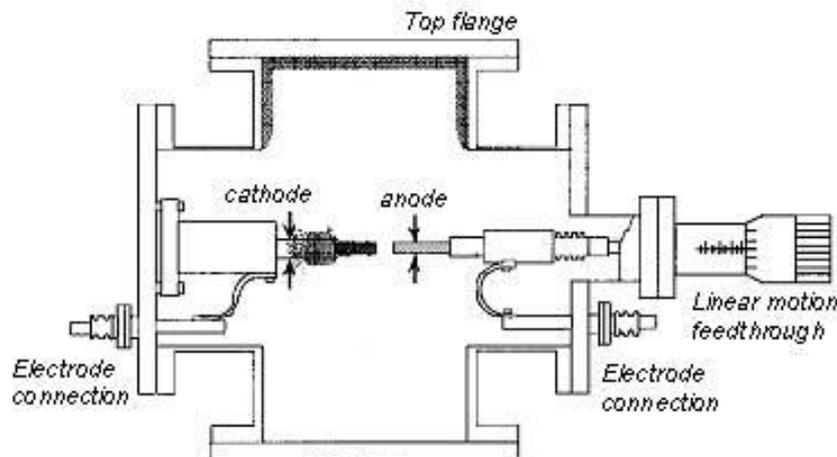


Figura 17: Camera di reazione ad arco elettrico (23)

La camera di reazione viene saturata con un gas inerte e successivamente viene creato il vuoto. A seguire la distanza tra i due elettrodi grafiteici viene ridotta fino ad ottenere una scarica elettrica con intensità variabile dai 50 fino ai 200 ampere.

In questo modo si ottengono temperature fino a 4000 °C tra i due elettrodi necessarie per la sublimazione del carbonio presente, e tale carbonio sublimato andrà poi a depositarsi sulle pareti del reattore e sull'elettrodo stesso.

Il carbonio ottenuto secondo questo metodo presenta una grande varietà di morfologie, tra cui appunto quella dei nanotubi.

Andando a cambiare le variabili del processo, quali tipo di catalizzatore, intensità di corrente o presenza di gas inerte nella camera si potranno ottenere diverse morfologie del prodotto finale.

Tramite questa sintesi sono facilmente ottenibili i nanotubi a parete multipla ma è possibile, controllando attentamente i parametri di processo, anche ottenere i nanotubi a parete singola seppur di piccola taglia (diametro variabile dai 0,7 fino a 1,6 nm).

I nanotubi prodotti però presentano impurezza come grafite, fullereni e carbon soot.

2.2.2.1.2 Vaporizzazione laser

Questa tecnica di sintesi sfrutta lo stesso principio di quella ad arco elettrico precedentemente descritta, dove una miscela di carbonio e catalizzatore metallico è vaporizzata mediante l'utilizzo di un laser. Con questa sintesi però si è in grado di ottenere una percentuale molto più elevata di nanotubi (fino al 70-90%) e una migliore qualità dei medesimi rispetto alla sintesi con arco elettrico. La fornace per la sintesi con laser è rappresentata in figura 18.

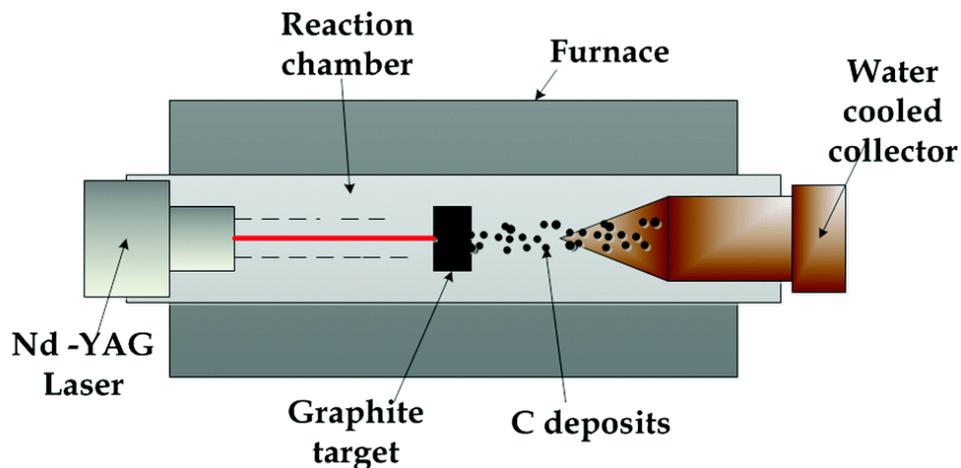


Figura 18: Processo di vaporizzazione mediante laser (24)

2.2.2.1.3 Sintesi mediante forno solare

Questo sistema è stato sviluppato a Odeillo, in Francia, ed utilizza l'energia solare concentrata per mezzo di un forno solare a specchio parabolico come riportato in figura 19, per vaporizzare la grafite mescolata al catalizzatore (cobalto, nichel, ittrio).

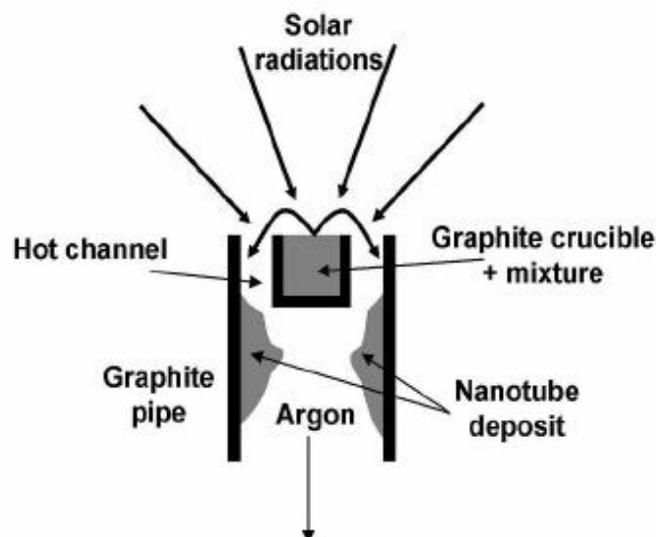


Figura 19: Schema fornace solare per la sintesi dei nanotubi (25)

2.2.2.1.4 Chemical Vapor deposition (CVD)

Attraverso questa tecnica di sintesi si è in grado di ottenere in maniera continua o semi continua nanotubi ed è quindi molto interessante da un punto di vista di applicazioni a livello industriale.

Questo metodo di produzione consiste nella decomposizione di gas contenenti carbonio (anidride carbonica, monossido di carbonio o idrocarburi) su di un catalizzatore finemente disperso.

I nanotubi di carbonio prodotti con questa sintesi presentano un maggiore eterogeneità nella taglia ottenuta rispetto alle precedenti tecniche, solitamente a parete multipla ma variando le condizioni di processo si possono ottenere anche quelli a parete singola.

La sintesi consiste nel passaggio di un gas precursore all'interno di un forno tubolare in cui è presente un substrato, solitamente composto da Ni, Si, silice, rame, allumina o vetro, ad una temperatura molto elevata (dai 600 fino a 1200 °C) come schematizzato in figura 20.

Il substrato contiene il catalizzato, depositato via sputtering o fascio elettronico.

Nel processo avviene la dissociazione di una molecola idrocarburica catalizzata dal metallo di transizione e la saturazione degli atomi di carbonio nella nanoparticella metallica.

Una volta saturata la particella metallica, la precipitazione di carbonio porta alla formazione di carbonio solido avente una forma tubolare e struttura sp^2 .

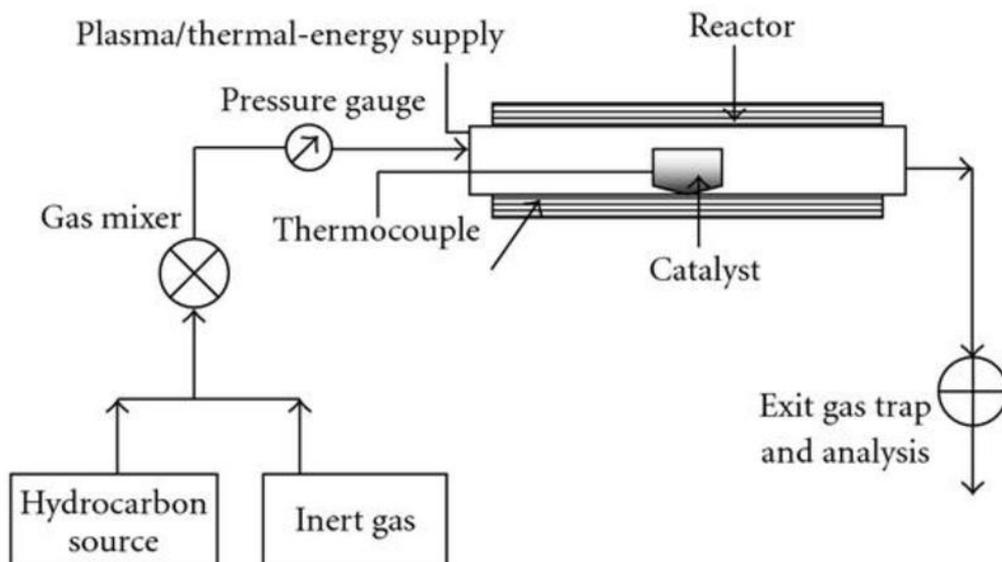


Figura 20: Schema impianto per Chemical vapori deposition. (26)

2.2.2.1.5 Proprietà meccaniche dei nanotubi

In termini di resistenza alla trazione e modulo elastico i nanotubi di carbonio sono tra i materiali più resistenti e rigidi finora scoperti. Questa resistenza è il risultato dei legami covalenti singoli tra gli atomi di carbonio. Poiché i nanotubi di carbonio hanno una bassa densità per un solido, circa 1,3-1,4 g/cm³, la loro resistenza specifica arriva all'ordine di grandezza di 50000 MPa*dm³/kg molto più alta rispetto alla resistenza dell'acciaio ad alto tenore di carbonio dell'ordine di 200 MPa*dm³/kg. In caso di tensione eccessiva i nanotubi subiscono una deformazione plastica, cioè la deformazione risulta permanente. La deformazione inizia a tensioni di circa il 5%; tuttavia, rilasciando l'energia di picco, i CNT possono aumentare il loro massimo prima che possa verificarsi la frattura. A causa della loro struttura cava e rapporto di forma elevato, tendono a flettersi quando si trovano sotto sforzi di compressione, torsione o flessione.

Alcune delle caratteristiche meccaniche delle varie tipologie di nanotubi sono riportate in tabella 3.

Comparison of Mechanical Properties			
Material	Young's Modulus (TPa)	Tensile Strength (GPa)	Elongation at Break (%)
SWCNT	~1 (from 1 to 5)	13-53 ^E	16
Armchair SWCNT	0.94 ^T	126.2 ^T	23.1
Zigzag SWCNT	0.94 ^T	94.5 ^T	15.6-17.5
Chiral SWCNT	0.92		
MWCNT	0.8-0.9 ^E	150	
Stainless Steel	~0.2	~0.65-1	15-50
Kevlar	~0.15	~3.5	~2
Kevlar ^T	0.25	29.6	

^EExperimental observation ; ^TTheoretical prediction

Tabella 3: proprietà meccaniche nanotubi di carbonio

2.2.2.1.6 Proprietà elettriche CNTs

Le proprietà elettriche dei nanotubi di carbonio dipendono da come gli esagoni sono orientati lungo l'asse del tubo. (27) Le proprietà di conducibilità elettrica dei CNT sono studiate per la loro possibilità di comportarsi come conduttori balistici in cui non si verificano fenomeni di dispersione, questo può essere collegato con l'assenza di difetti nel reticolo e abbassa notevolmente la resistenza elettrica. Le proprietà elettriche sono correlate alla geometria e dipendono sia dal diametro che dalla chiralità del tubo. È possibile osservare una correlazione tra le proprietà elettriche e le sollecitazioni meccaniche applicate: applicando uno sforzo al nanotubo ottengo un aumento della resistività elettrica, questo comportamento piezoresistivo rende i CNT il materiale ideale per applicazioni nell'ambito della sensoristica.

2.3 Dispersione meccanica dei nanotubi

2.3.1 Ultrasonificazione

La tecnica più comune per la dispersione dei nanotubi di carbonio è l'utilizzo di una sonda ultrasonica. Per controllare gli effetti della sonicazione sui nanotubi vanno tenute in considerazione diverse variabili come:

- frequenza
- pulsazione
- intensità
- durata
- posizione della sonda
- geometria del contenitore utilizzato
- pressione e temperatura

Lo schema per la sonda di sonicazione è riportato in figura 21.

Per una sonicazione con una potenza di 100 W e una frequenza di 40 kHz la corrispondente lunghezza d'onda del suono nel mezzo (acetone) è di circa 4 cm e il corrispondente picco di pressione nell'onda è di circa 1 atm (10^5 Pa) e quindi lo stress che sente il nanotubo di lunghezza L ($10\ \mu\text{m}$) è di $\Delta P(L/\lambda)$ quindi circa 30 Pa. (28) Quando però la densità di potenza eccede certi valori critici può avere luogo cavitazione. L'ultrasonificazione in regime cavitazionale riesce a vincere le forze di Van der Waals e le interazioni presenti tra i nanotubi portando alla separazione di quest'ultimi.

Bisogna però tener presente che una potenza eccessiva e tempi di sonicazione troppo lunghi possono portare il solvente a raggiungere alte temperature (evaporazione del solvente, serve un meccanismo di raffreddamento) e al danneggiamento superficiale dei MWCNTs creando difetti superficiali, difetti che possono però essere utilizzati per aumentare la reattività della superficie del nanotubo al momento del trattamento ossidativo. Inoltre, va ricordato che la sospensione di nanotubi sonicata non è stabile e dunque necessiterà di successive sonicazioni per mantenere i nanotubi ben dispersi.

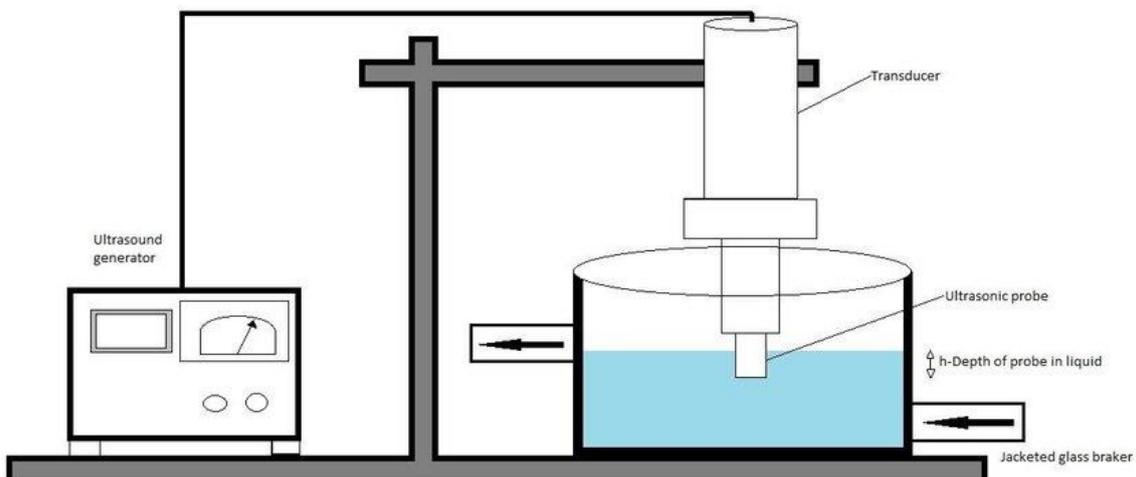


Figura 21: Schema sonda di sonicazione (29)

2.4 Funzionalizzazione Chimico-fisica Nanotubi di carbonio

Per la successiva realizzazione di compositi e di rinforzi gerarchici è necessario andare a modificare la superficie dei nanotubi troppo idrofobica e inerte per questo tipo di applicazioni.

Per favorire le interazioni tra la superficie dei nanotubi e altre molecole è necessario modificare la superficie di quest'ultimi andando ad aggiungere gruppi funzionali contenenti ossigeno e per far ciò possono essere utilizzati o metodi che utilizzano un attacco chimico, utilizzando acidi come ad esempio l'acido nitrico, oppure metodi che utilizzano un attacco fisico come l'utilizzo del plasma DBD (30) in atmosfera di ossigeno. In figura 22 vengono mostrati i vari trattamenti possibili per la funzionalizzazione della superficie dei nanotubi. Il tipo e la quantità di gruppi funzionali ossigenati dipendono dal tipo di trattamento, nel caso di un attacco con plasma si noterà la formazione di gruppi lattonici sulla superficie del nanotubo, mentre nel caso di attacco chimico, che sarà poi utilizzato all'interno di questa tesi, si noterà la formazione di gruppi carbossilici e fenolici.

Così facendo si va ad aumentare l'idrofilicità dei nanotubi di carbonio e ciò garantisce una migliore dispersione di questi ultimi all'interno di mezzi polari e una maggiore interazione con matrici polimeriche permettendo una trasmissione del carico migliore.

Inoltre, si va a migliorare anche la capacità dei nanotubi di legarsi ad altri gruppi funzionali in caso di trattamento termico per formare dei rinforzi multiscala insieme alle fibre di carbonio.



Figura 22: Trattamenti per la modifica della superficie dei nanotubi. (31)

3 Materiale composito

Con il termine materiali compositi vanno intesi materiali che grazie alla combinazione di almeno due materiali convenzionali differenti presentano proprietà o combinazioni di esse altrimenti non ottenibili. (32)

I materiali che ad oggi vengono considerati compositi sono ottenuti disperdendo in un materiale base (la matrice) un secondo materiale detto rinforzante o fase dispersa.

I compositi differiscono dai materiali tradizionali poiché le loro proprietà non sono descrivibili dalle leggi utilizzate per i materiali convenzionali e inoltre la loro microstruttura è frutto di un'ipotesi progettuale e come già detto in precedenza garantiscono proprietà non altrimenti conseguibili.

In questa tesi andremo ad analizzare un composito con matrice polimerica e che adotta come rinforzo le fibre di carbonio e strutture gerarchiche.

4 La matrice: PoliVinilButirrale (PVB)

Il poli(acetato di vinile), prodotto da acetato di vinile per polimerizzazione in sospensione o in soluzione, è il materiale di partenza per la produzione di PVB. Mediante transesterificazione (alcolisi) di poli(acetato di vinile) solitamente con metanolo in catalisi basica si ottiene il polivinilalcol (PVA), come mostrato in figura 23, con presenza predominante di unità di tipo 1,3-glicole e anche unità di 1,2-glicole. Queste unità provengono dalla configurazione testa a testa di monomeri di acetato di vinile e, a seconda delle condizioni di polimerizzazione, anche rami. (33)

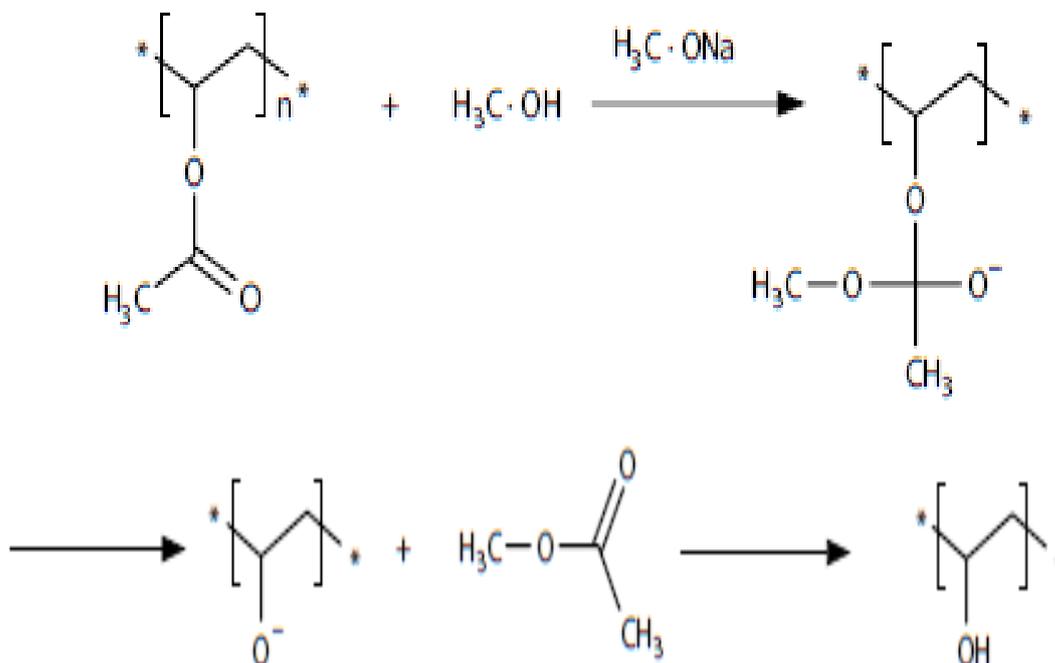


Figura 23: reazione di transesterificazione del PVA

In secondo luogo, la reazione ben nota tra aldeidi e alcoli, ossia l'addizione nucleofila di un alcol al gruppo carbonilico di un'aldeide, produce un emiacetale, e gli emiacetali instabili reagiscono ulteriormente con un altro alcool per ottenere un anello acetale stabile. La reazione avviene in condizioni di catalisi acida. Nella reazione netta, una molecola di aldeide reagisce con due molecole di alcool.

Il PVA, costituito da gruppi alcolici, reagisce con aldeidi principalmente formando anelli a sei membri tra gruppi idrossili intramolecolari adiacenti; in misura minore si formano anche acetali intermolecolari. Questa reazione laterale può portare a polimeri ramificati ed eventualmente reticolati. La reazione può essere utilizzata per la fabbricazione di qualsiasi polimero di acetale vinilico e procede sulle varie unità in reazioni intramolecolari e, in misura minore, in reazioni intermolecolari. Come caso particolare, la reazione di una soluzione acquosa di PVA con l'aldeide butilica (BA) in presenza di piccole quantità di acido minerale, agendo da catalizzatore, produce PVB come mostrato dalla reazione in figura 24.

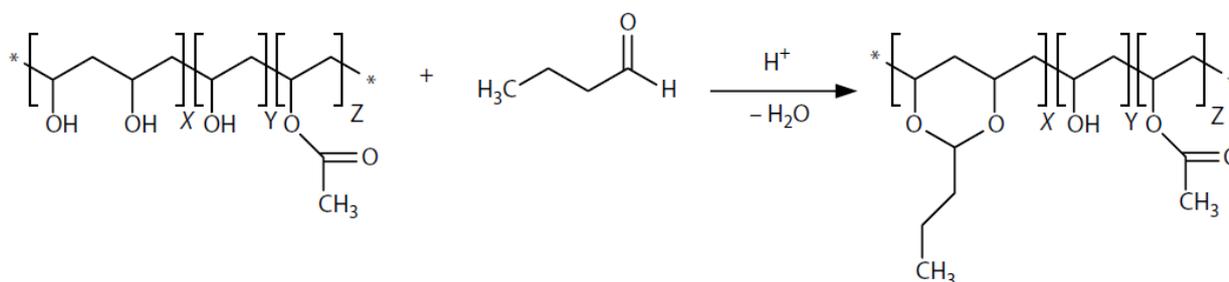


Figura 24: Reazione PVA con BA per l'ottenimento di PVB.

I gruppi idrossili del PVA reagiscono con BA formando anelli di 1,3-diossano (anelli acetali) e si può verificare uno scambio parziale o quasi completo del gruppo funzionale originale per un nuovo gruppo. Poiché non tutti i gruppi idrossilici del PVA reagiscono con l'aldeide, il PVB contiene invariabilmente una certa percentuale di gruppi idrossilici. Inoltre, una piccola percentuale dei gruppi acetilici rimane sempre nella catena polimerica dalla transesterificazione a monte durante la quale l'acetato di polivinile viene convertito in PVA (generalmente inferiore a 2,5 mol%).

Pertanto, il prodotto finale ha il carattere di un terpolimero di butirale di vinile, alcole vinilico (VA) e acetato di vinile. I PVB contengono sempre almeno il 7% in peso di unità VA residue. L'uso di PVB con un contenuto di VA compreso tra 9% e circa 30% in peso è standard. Le proprietà sono determinate principalmente da tre fattori: il grado di acetalizzazione, il grado di polimerizzazione e le aldeidi usate, in quanto determinano la polarità e il peso molecolare del polimero. In azoto, il PVB inizia a decomporsi a 280 °C (rampa di 5 °C/min) e in aria a 200 °C.

I principali prodotti di degradazione sono BA, 2-butanale, acido butanoico, acido acetico, 2,5-diidrofurano e butanolo. Sono inoltre rilevabili tracce di altre sostanze chimiche, quali 1-fenil etanolo, 3,5-difenile, 1,2,4-trioxolano e 2,4-esadiene. La degradazione del PVB avviene in tre fasi: in primo luogo, l'acqua del copolimero VA viene eliminata tra 315 °C e 350 °C con formazione di una piccola quantità di Butanale. La seconda fase è la degradazione dei gruppi laterali e la scissione della catena principale. Nella seconda fase, l'85% del polimero è degradato tra 350 °C e 445 °C. Infine, i composti reticolati e ciclici sono formati sopra 445 °C.

I gruppi idrossili hanno un effetto drammatico sulla stabilità del PVB [8,21]. La decomposizione del PVB avviene in una sola fase quando la percentuale di unità VA è inferiore all'80%, e il PVB inizia

a decomporsi a 280 °C con una perdita di peso tra l'80% e il 90% a 480 °C. La perdita di peso in funzione del tenore di VA presente è rappresentata in figura 25. La decomposizione del PVB avviene in due fasi, con un massimo di 316 °C e un massimo di 382 °C e una perdita di peso rispettivamente del 40% e del 50%.

Come già indicato nella parte di sintesi, l'aggiunta di basi come gli idrossidi aumenta la stabilità del PVB e la temperatura di decomposizione iniziale può essere ritardata fino a 330 °C nell'aria.

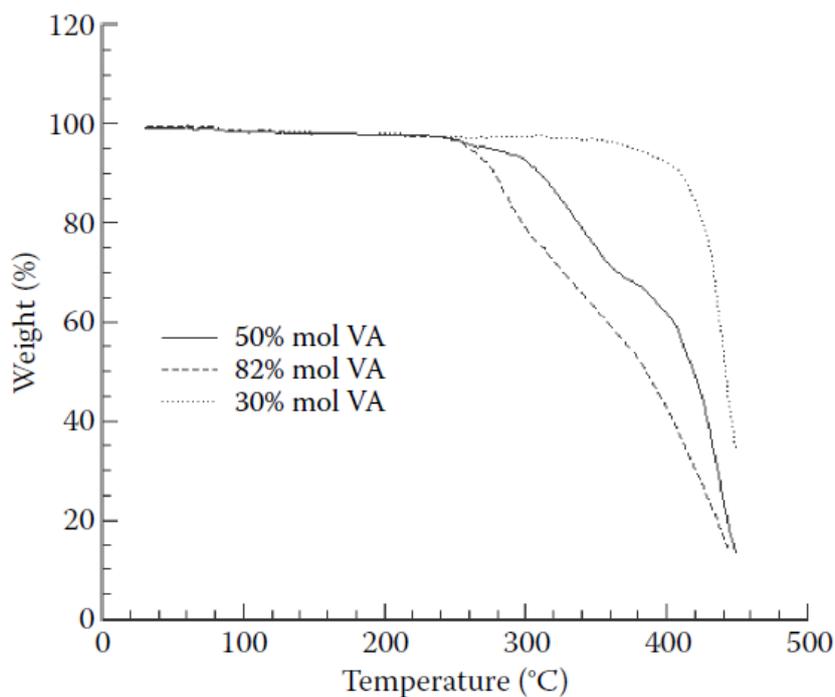


Figura 25: Perdita in peso del PVB tramite degradazione termica in funzione della percentuale di VA presente nella catena polimerica

Quasi tutti i gruppi funzionali caratteristici del polimero in esame sono suscettibili al processo di degradazione termica come mostrato dalla reazione in figura 26. Nel caso di un elevato contenuto di acetato, il punto iniziale di degradazione è il gruppo dell'acetato.

Nel PVB standard, la degradazione della frazione ciclica butirrica è importante quando la temperatura raggiunge 100 °C con la produzione di acido butanoico, butanolo e butanale, e la riduzione della viscosità di fusione indica scissione della catena piuttosto che reticolazione.

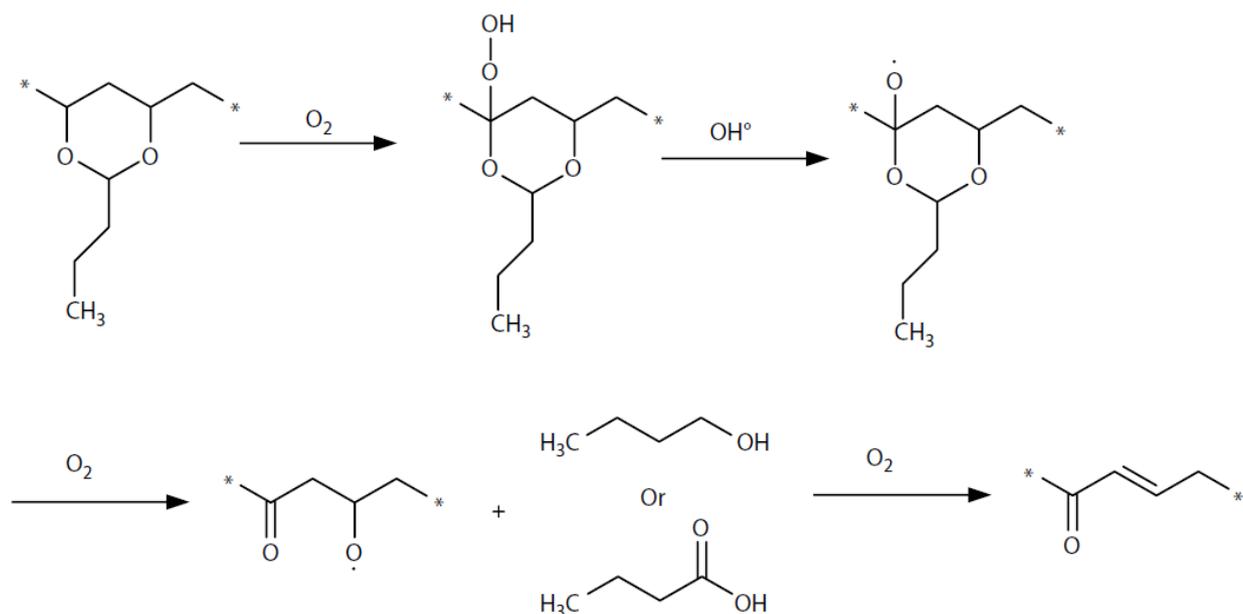


Figura 26: Reazioni di degradazione termo-ossidativa del PVB

La plastificazione con acqua o con l'aggiunta di plastificante ha un effetto favorevole in quanto diminuisce la viscosità del polimero e l'auto riscaldamento durante la fase di lavorazione.

Nel PVB plastificato, la stabilità termica relativa dei campioni PVB commerciali misurata mediante termogravimetria, dalla perdita di massa rispetto ai grafici di temperatura, mostra che la perdita di peso del 20% e del 70% si verifica in due regioni distinte tra 200–300 °C e 300–500 °C. Sotto 260 °C, il cambiamento di massa può essere attribuito alla perdita di plastificante per evaporazione nel caso del sebacato di dibutile.

Il PVB si decompone per eliminazione per gruppo laterale al di sopra di 260 °C. BA, butenale, acqua e acido acetico sono i principali componenti di queste reazioni di eliminazione, ma il benzene e altri prodotti aromatici sono osservati dalla decomposizione dei residui di poliene. L'instabilità del PVB può essere attribuita anche ai materiali acidi, o ad altre sostanze che sono facilmente ossidabili in acidi, che attaccano l'anello 1,3-diossano e poi ne provocano l'apertura.

4.1 Polimero rinforzato con fibre di carbonio

I compositi sono costituiti da fibre nella struttura della matrice e possono essere classificati in base alla lunghezza della fibra. I compositi con lunghi rinforzi in fibra sono definiti come compositi di rinforzo in fibra continua, mentre i compositi con rinforzi in fibra corta sono definiti come compositi di rinforzo in fibra discontinua. I compositi rinforzati con fibre ibride sono quelli in cui due o più tipi di fibre sono rinforzati in un'unica struttura a matrice.

Le fibre possono essere posizionate in modo unidirezionale o bidirezionale nella struttura matrice dei compositi in fibra continua, e prelevano carichi dalla matrice alla fibra in modo molto semplice ed efficace.

Le fibre discontinue devono avere una lunghezza sufficiente per un efficace trasferimento del carico e per impedire la crescita di cricche evitando il guasto del materiale nel caso di matrici fragili. La disposizione e l'orientamento delle fibre definiscono le proprietà e il comportamento strutturale del materiale composito.

4.2 Polimero con rinforzo multiscale (CFs/CNTs o CNOs)

Materiali compositi che combinano componenti di rinforzo di due scale (fibre microscopiche e nanotubi) e sono noti come materiali compositi gerarchici. Questi materiali hanno una struttura complessa con diversi livelli di organizzazione e caratteristiche macroscopiche, mesoscopiche, microscopiche e nanoscopiche distinguibili come osservabile in figura 27.

Un composito gerarchico è un composito con un componente aggiuntivo, di diversi ordini di grandezza più piccolo rispetto alle altre fasi presenti. Ad esempio, un composito gerarchico strutturale potrebbe contenere un componente strutturale che possiede una propria sottostruttura unica.

Due tipi principali di proprietà all'interfaccia sono misurati nei compositi gerarchici con CNT:

- resistenza di taglio interlaminare (ILSS)
- resistenza di taglio interfacciale (IFSS)

Queste proprietà descrivono le interfacce macroscopiche in questi materiali compositi dove ILSS descrive l'adesione tra le singole lamine composite e IFSS descrive l'adesione tra i componenti (matrice e fibra). Queste proprietà sono spesso misurate per sistemi dispersi (ILSS) e compositi in fibra rivestita (ILSS e IFSS). Si ritiene che i CNT migliorino l'ILSS mediante il collegamento degli strati compositi.

Il livello di dispersione raggiunto e l'interazione tra i CNT e la matrice sono fondamentali per ottenere miglioramenti nell'ILSS. In tabella 4 sono riportati i valori di resistenza interfacciale in funzione del metodo di deposizione dei nanotubi sopra le fibre di carbonio.

Table 9.2 Comparison of IFSS values for CNT-coated fibers

Composite system	Deposition method	Coating structure	Testing method	IFSS improvement (%)	Reference
MWNT/T300 carbon fiber	Chemical grafting	Conformal	Microdroplet	150	Zhang et al. (2009a)
MWNT/T300B-3000-40B carbon fiber	Chemical grafting	Conformal	Microdroplet	111	Peng et al. (2012)
MWNT/Silfa silica fiber	CVD	Aligned brush	Fiber fragmentation	150	Qian et al. (2010b)
MWNT/T650 carbon fiber	CVD	Aligned brush	Fiber fragmentation	11	Sager et al. (2009)
MWNT/T650 carbon fiber	CVD	Brush	Fiber fragmentation	71	Sager et al. (2009)
MWNT/carbon fiber	CVD	Brush	Microdroplet	108	An et al. (2011)
MWNT/silica	CVD	Brush	Fiber fragmentation	107	Lachman et al. (2012)
MWNT/alumina	CVD	Brush	Fiber fragmentation	55	Lachman et al. (2012)
MWNT/Granoc YS-50-30S carbon fiber	CVD	Conformal	Fiber fragmentation	15	Thostenson et al. (2002)
MWNT/C320.00A carbon fiber	CVD	Conformal	Single fiber pullout	60	Qian et al. (2008)
MWNT/IM7 carbon fiber	CVD	Conformal	Fiber fragmentation	26	Qian et al. (2010a)
MWNT/T300 carbon fiber	CVD	Conformal	Microdroplet	94	An et al. (2012)
MWNT/T300 carbon fiber	CVD	Conformal	Fiber fragmentation	23	Lachman et al. (2013)
MWNT/PAN carbon fiber	Electrophoresis	Conformal	Microdroplet	68.8	Guo et al. (2012)
MWNT/carbon fiber	Electrophoresis	Conformal	Microdroplet	35.6	Zhang et al. (2013)

IFSS interfacial shear strength, CNT carbon nanotube, MWNT multiwalled nanotube, CVD chemical vapor deposition

Tabella 4: Miglioramento percentuale IFSS in funzione del metodo di deposizione dei CNT su CF.

I CNT funzionalizzati con gruppi amminici hanno dimostrato di interagire favorevolmente con una matrice epossidica e di migliorare l'ILSS in un composto CNT/fibra di carbonio/epossidica di oltre il 30% a una concentrazione di CNT di 1 wt.%. In alcuni sistemi sono stati misurati anche i valori ILSS per i compositi gerarchici realizzati con fibre rivestite a CNT. Questi sistemi generalmente non mostrano le stesse tendenze in ILSS con concentrazione CNT come sistemi dispersi. Poiché i CNT sono limitati alle superfici di fibra e per la maggior parte non sono incorporati nella resina, non si verificano riduzioni di ILSS a causa di aggregazione CNT.

In questi sistemi, l'area di superficie per le interazioni dei componenti aumenta con l'aumentare della concentrazione di CNT. Anche piccole concentrazioni di CNT possono produrre aumenti misurabili. Ad una concentrazione di 0,25 wt. % MWNT rispetto al tessuto in carbonio, un miglioramento del 27% in ILSS è stato visto in un MWNT/ tessuto in carbonio/ composito epossidico. Un'adeguata funzionalità chimica dei CNT nel rivestimento può consentire la formazione di legami chimici tra i CNT e la matrice, producendo miglioramenti ancora maggiori nell'IFSS. La tenacità della frattura è spesso migliorata anche nei compositi gerarchici a causa di incrinatura ponte di CNT. Le misurazioni della tenacità della frattura hanno dimostrato che l'aggiunta di CNT come riempitivo disperso ha aumentato la resistenza all'inizio e alla propagazione della cricca. Anche i compositi gerarchici contenenti fibre rivestite con CNT hanno mostrato una migliore tenacità alla frattura. Con sufficienti lunghezze CNT e densità di rivestimento, il rivestimento CNT può colmare le fibre in una lamina interna e trasversale, migliorando le proprietà intralaminare e interlaminare.

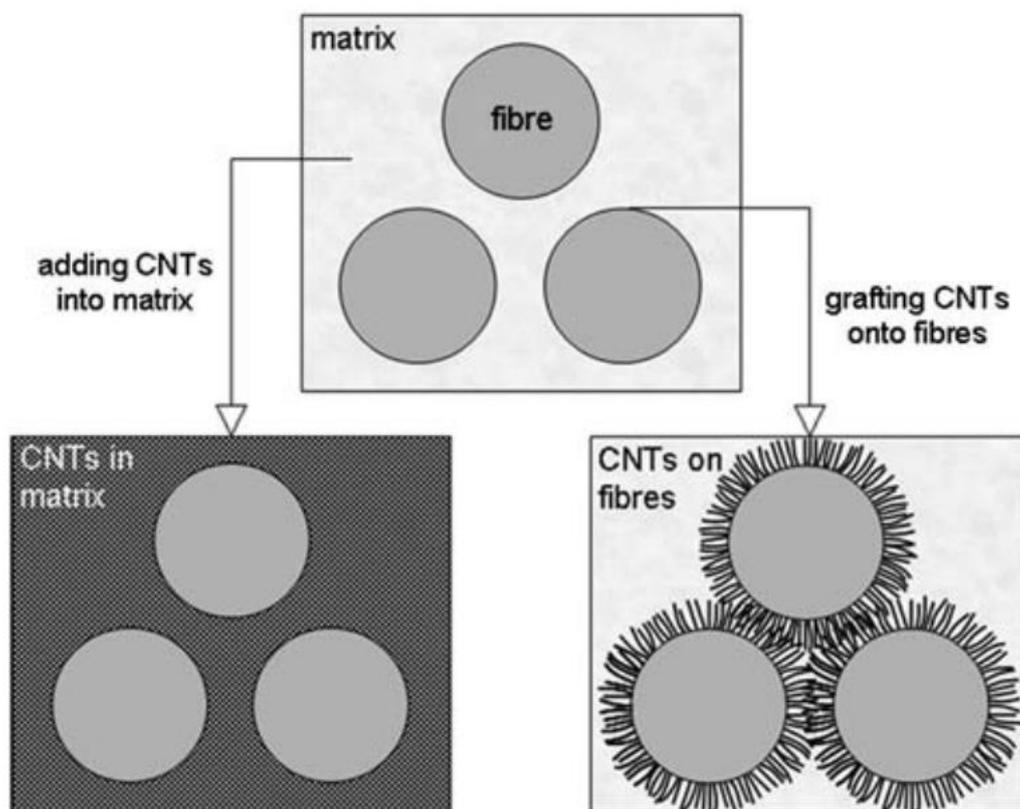


Figura 27: Rappresentazione schematica di una matrice polimerica con rinforzo multiscala fornito da CF e CNTs

Il metodo più comune e facilmente industrializzabile per l'ottenimento di compositi multiscala è quello di disperdere i nanotubi all'interno della matrice polimerica con successiva aggiunta di quest'ultima al sistema contenente le fibre per infiltrazione. (34) Questa tecnica presenta però dei limiti in quanto durante il processo di impregnazione delle fibre i nanotubi di carbonio tenderanno ad orientarsi parallelamente alle fibre che risulta però essere il caso meno favorevole per l'ottenimento di un miglioramento nelle proprietà del composito, in quanto ciò che si vuole ottenere è un orientamento radiale, che può essere ottenuto tramite tecniche di grafting dei CNTs, in modo da ottimizzare il rinforzo trasversale del composito.

Attraverso il grafting dei CNTs sulla fibra può essere risolto anche il problema dell'agglomerazione, comunemente osservato quando i CNT sono liberamente dispersi all'interno della matrice. D'altra parte, l'innesto di CNT su quantità massicce di fibre primarie richiede lo sviluppo del processo, sia per la sintesi iniziale che per la successiva preparazione di compositi gerarchici. Esistono ad oggi quattro diverse tecniche di innesto o di fissaggio di CNT sulla superficie delle fibre:

- Crescita diretta di CNTs sulla superficie delle fibre
- Deposizione elettroforetica (EPD)
- Reazioni chimiche tra CF e CNTs funzionalizzati

Attualmente è possibile anche ottenere delle “Microfibre” sintetizzate sulla superficie delle CF tramite Chemical vapor deposition (CVD), in questo modo si va a ridurre il danno alla superficie delle fibre prodotto dalla crescita dei nanotubi. I CNTs possono essere sintetizzati tramite CVD termico sulla superficie di fibre di carbonio utilizzando un catalizzatore di metallo pre-depositato. La morfologia dei CNTs depositati dipenderà da vari fattori come la temperatura del processo, il tipo di catalizzatore utilizzato e le caratteristiche del gas contenente idrocarburi. Quando si innestano CNT su fibre di rinforzo, è auspicabile una forte interazione di ancoraggio, sia per massimizzare il trasferimento dello stress sia per ridurre al minimo le possibilità di danni durante la manipolazione. A causa del danno potenziale della fibra primaria durante la crescita del CNT e della difficoltà di controllare l'uniformità e la purezza dei CNT innestati, sono state studiate altre tecniche per depositare CNT, in particolare per le fibre di carbonio. Può essere ottenuta una deposizione uniforme di CNT sulla superficie delle fibre di carbonio utilizzando tecniche EPD in cui i CNT ossidati sono stati depositati sugli elettrodi in fibra di carbonio posti all'interno di un campo elettrico applicato. Sono stati sviluppati anche dei metodi chimici per innestare in modo covalente CNT funzionalizzati su fibre di carbonio funzionalizzate. Tuttavia, rispetto ai metodi di crescita diretta, le tecniche basate sulla DAP, sul “dimensionamento” o sulle reazioni chimiche attualmente forniscono un controllo limitato sull'orientamento del CNT. Per quanto concerne il lavoro di questa tesi, quello utilizzato sarà il metodo chimico in cui andremo a funzionalizzare la superficie delle fibre e dei nanotubi mediante attacco acido e successivo trattamento termico necessaria a formare i legami tra CF e CNT come proposto in figura 28 (35)

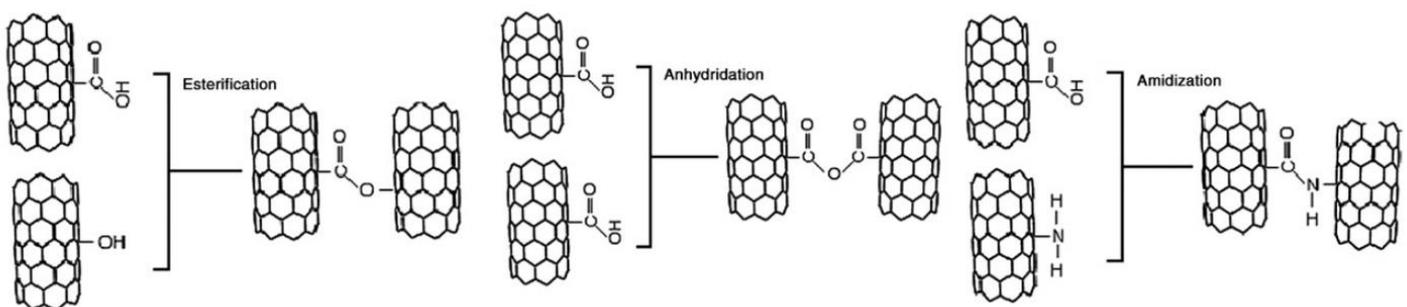


Figura 28: Possibili reazioni chimiche tra i gruppi presenti sulla superficie di CF e CNTs (36)

I CNT tendono a trovarsi nel piano della superficie della fibra primaria, limitando l'applicazione potenziale nei compositi gerarchici e inoltre la forza del collegamento CNT può rappresentare un problema.

5 *Materiali e metodi*

In questo paragrafo si andranno a descrivere le varie procedure sperimentali per l'ottenimento di fibre di carbonio e nanotubi ossidati, le tecniche per l'ottenimento di fibre gerarchiche e le scelte relative al tipo di miscela di acidi da utilizzare per ottenere tale risultato.

5.1 *Preparazione di fibre gerarchiche*

Le fibre utilizzate per tutti i processi sono delle fibre tagliate (lunghezza 6 mm, diametro 7 μm TOHO Tenax) poi ossidate con varie miscele di acidi. L'idrossido di sodio (NaOH, Sigma Aldrich 97%) è stato utilizzato per neutralizzare le varie soluzioni fino all'ottenimento di un basso pH. L'acetone (Sigma Aldrich) è stato invece utilizzato come disperdente per i nanotubi di carbonio e come promotore della reazione di "bonding" tra fibra e nanotubi.

Al termine dei vari processi le fibre funzionalizzate e graffate sono state analizzate mediante un'analisi termo-gravimetrica (TGA Mettler Toledo model 1600) e mediante una microscopia a scansione elettronica (FESEM Zeiss Merlin).

5.2 *Ossidazione*

Per il processo di ossidazione sono stati pesati 2 g di fibre di carbonio e riposte all'interno di un becher. Nello stesso contenitore sono stati poi accuratamente versate le soluzioni acide sotto riportate (Tab.5). La soluzione è stata poi sonicata per 30 min all'interno di un bagno ultrasonico per agevolare la dispersione delle fibre e il contatto tra superficie della fibra e soluzione acida. La soluzione acida contenente le fibre è stata poi neutralizzata mediante una soluzione 1M di idrossido di sodio (NaOH) in acqua distillata.

Le fibre sono state poi recuperate mediante filtrazione a vuoto, risciacquate diverse volte con acqua distillata per la rimozione di eventuali Sali e lasciate ad asciugare in forno a 85 °C. La medesima procedura è stata utilizzata per l'ossidazione dei nanotubi di carbonio utilizzando però un quantitativo di 0.5 g di nanotubi.

5.2.1 Selezione miscele acide

Per l'ossidazione delle fibre e dei nanotubi si è voluto esplorare l'efficacia dei vari trattamenti ossidativi trovati in letteratura. Si è scelti di fare quindi un confronto tra cinque differenti miscele di acidi:

	Oxidation CFs	Peso CF [g]	Oxidation CNTs	Peso CNT [g]
A1	Solfonitrico	2	Solfonitrico	0.5
A2	Nitrico	2	Nitrico	0.5
A3	Solforico/H ₂ O ₂	2	Solforico/H ₂ O ₂	0.5
A4	Nitrico/H ₂ O ₂	2	Nitrico/H ₂ O ₂	0.5
A5	Solfonitrico	2	H ₂ O ₂	0.5

Tabella 5: Miscele di acidi per il trattamento ossidativo di CF e CNT

5.2.1.1 Miscela di acido solforico e nitrico

Per questo trattamento si è scelto di utilizzare una miscela di acidi contenente il 75% di acido solforico (H₂SO₄) e il 25% di acido nitrico (HNO₃) come suggerito dalla letteratura. (37) Grazie a questa miscela l'acido solforico può reagire con l'acido nitrico come mostrato in figura 29:

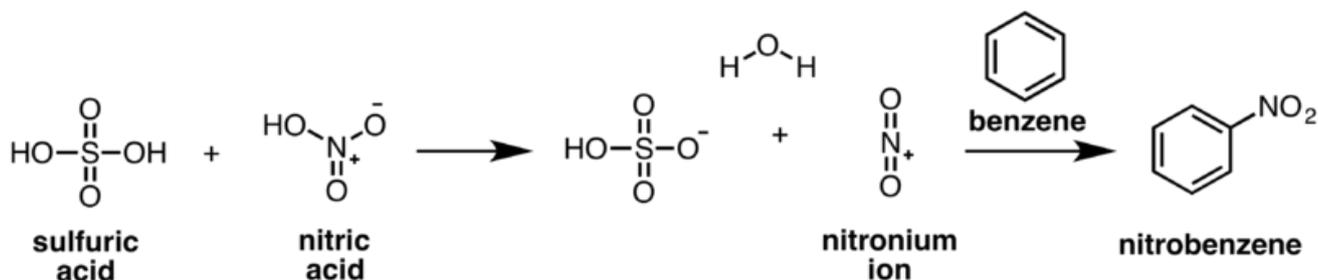


Figura 29: Reazione di formazione dello ione nitronio



Equazione 1: Schema di reazione tra acido solforico e acido nitrico

La protonazione dell'acido nitrico da parte dell'acido solforico permette la formazione dello ione nitronio (NO₂⁺), ciò porta alla nitratura dei gruppi aromatici presenti sulla superficie come illustrato in figura 30: (38)

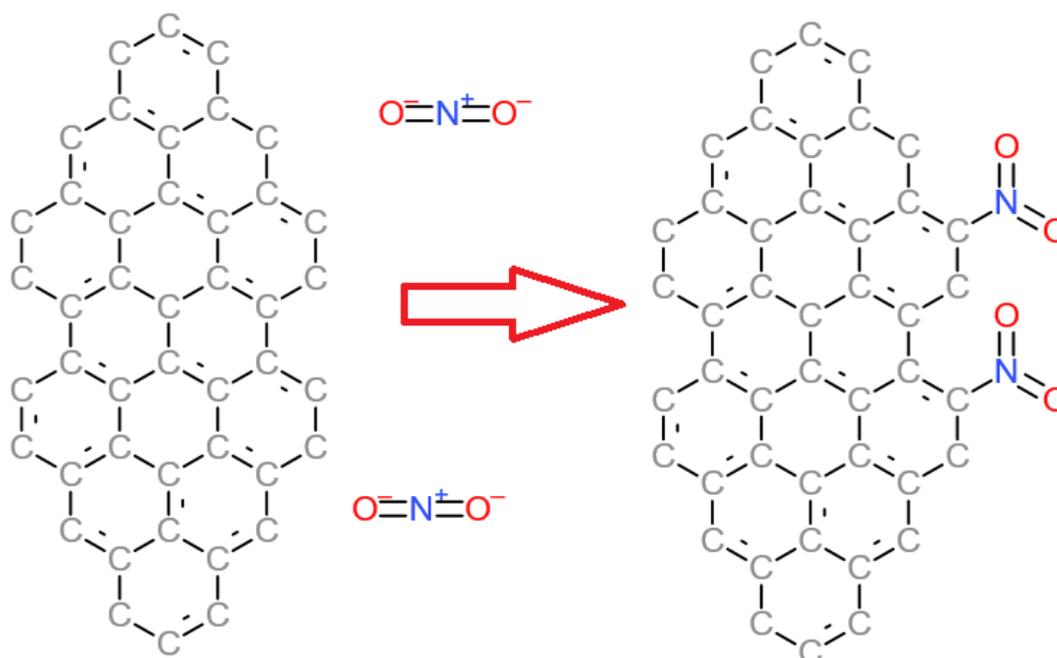


Figura 30: Attacco delle superficie di CNT e CF da parte dello ione nitronio

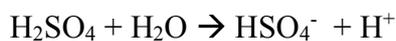
La reazione sopra citata per formazione dello ione nitronio non è l'unica che può avvenire all'interno della miscela, infatti procedendo con il calcolo delle moli possiamo notare che all'interno della miscela sono presenti:

-106,5 g di H_2SO_4 PM=98 g/mol n=1,08 mol

-20,23 g di HNO_3 PM=63 g/mol n=0.32 mol

-8,4 g di H_2O PM=18 g/mol n=0.46 mol

Volendo calcolare il numero di moli presenti e conoscendo il peso molecolare di ciascun componente ne deduciamo che sono presenti più moli di acido solforico di quante necessarie alla reazione per ottenere lo ione nitronio. Dunque, l'acido solforico potrà reagire con l'acqua presente per dare la reazione:



In questo caso l'acido fa da catalizzatore della reazione tra un residuo alchenico e l'acqua, quindi si va ad intaccare la superficie della fibra creando gruppi idrossilici rendendo quindi la superficie delle fibre e dei nanotubi più polari e favorendo la dispersione dei nanotubi all'interno del solvente polare (acetone).

5.2.1.2 Ossidazione con acido nitrico

Per questo trattamento si è scelto di utilizzare solo acido nitrico come suggerito da letteratura (39). Analizzando la superficie della fibra di carbonio possiamo notare la presenza di anelli lattonici che vengono aperti grazie all'azione dell'acido nitrico producendo quindi un acido carbossilico e un gruppo idrossilico come illustrato nella figura 31. (40) Grazie alla formazione di questi gruppi acidi oltre a favorire la dispersione dei nanotubi all'interno del solvente polare come l'acetone è favorita anche la successiva reazione di grafting tra fibre e nanotubi. (41)

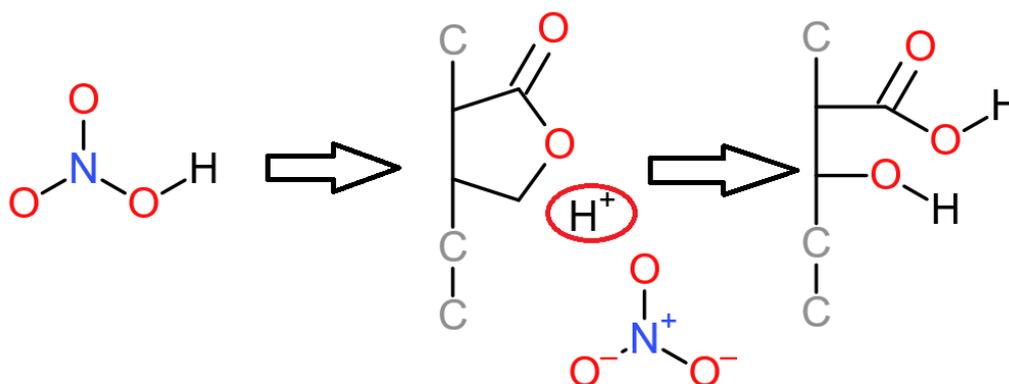


Figura 31: Formazione di gruppi carbossilici e ossidrilici mediante apertura degli anelli lattonici

5.2.1.3 Acido solforico + H₂O₂

Per questo trattamento si è scelto di utilizzare una miscela di acido Solforico e perossido di idrogeno come suggerito da letteratura. (42) Seguendo la reazione chimica possiamo scrivere:



In quanto $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$ che va a reagire con il perossido dando $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$

In questo modo vado ad attaccare mediante radicale i doppi legami degli anelli aromatici creando principalmente dei gruppi OH sulla superficie delle fibre e dei nanotubi e nelle zone più esterne della superficie, dove possibile, può portare alla formazione di aldeidi come illustrato in figura 32.

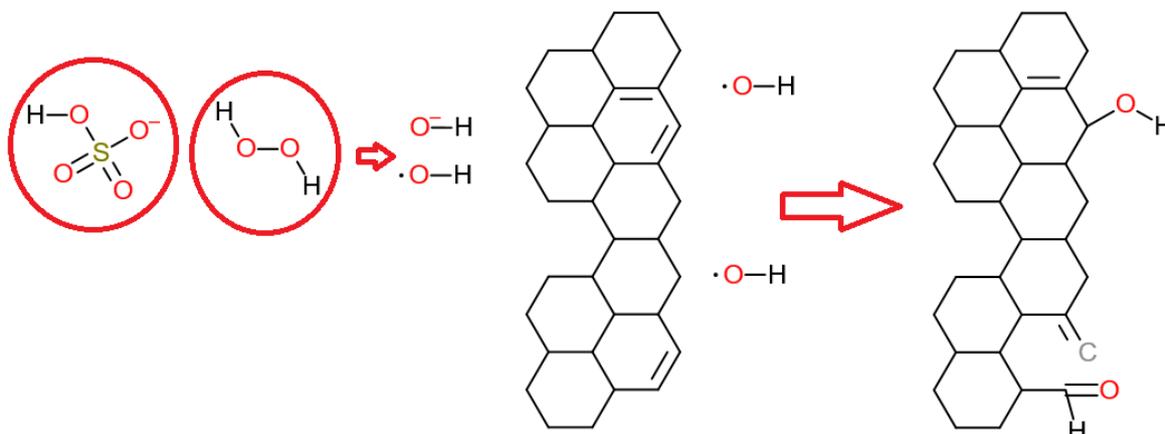


Figura 32: Attacco radicalico alla superficie delle fibre e dei nanotubi mediante radicale OH.

Per avere un'idea di come la reazione sta procedendo è utile avere un'idea chiara delle moli in gioco:

-100.43 g di H₂SO₄ n=1.02 mol

-10.44 g di H₂O₂ n=0.3 mol

-17,92 g di H₂O n=0.99 mol

Dunque, anche in questo caso l'acido solforico non reagirà completamente con il perossido di idrogeno ma andrà a sviluppare calore e ioni idronio reagendo con l'acqua.

5.2.1.4 *Acido nitrico + H₂O₂*

Per questo trattamento si è scelto di utilizzare una miscela di acido nitrico e perossido di idrogeno come suggerito da letteratura.

Seguendo la reazione chimica possiamo scrivere:



In questo modo come per l'esperimento col il solfonitrico e il perossido di idrogeno andiamo a creare dei radicali OH· che possono portare alla rottura dei doppi legami C=C e alla seguente formazione di ossidrili o nitronici sulla superficie.

Calcolo delle moli presenti

-40,46 g HNO₃ n=0,64 mol

-17,4 g H₂O₂ n=0,51 mol

-41,2 g H₂O n=2,28 mol

In questo caso quasi tutto l'acido nitrico reagisce con il perossido e l'acido in eccesso potrà reagire con l'acqua per dare ioni idronio, e formazione di gruppi alcolici a partire da residui alchenici.

5.2.1.5 *Acido solfonitrico + H₂O₂*

Per questo trattamento si è scelto di utilizzare una miscela di acido solforico e nitrico per il trattamento ossidativo delle fibre e perossido di idrogeno per l'ossidazione dei nanotubi (43).

Nel caso del solfonitrico andiamo quindi a solfonare la superficie delle fibre mentre con il perossido sui nanotubi andiamo a creare dei gruppi ossidrilici.

5.2.1.6 Tecnica per l'ottenimento di Carbon NanoOnions

Dopo l'analisi delle fibre al SEM, vedi figura 33, si è notato come sulla superficie delle fibre talvolta comparissero delle sfere nanometriche di natura probabilmente "polimerica" (44).

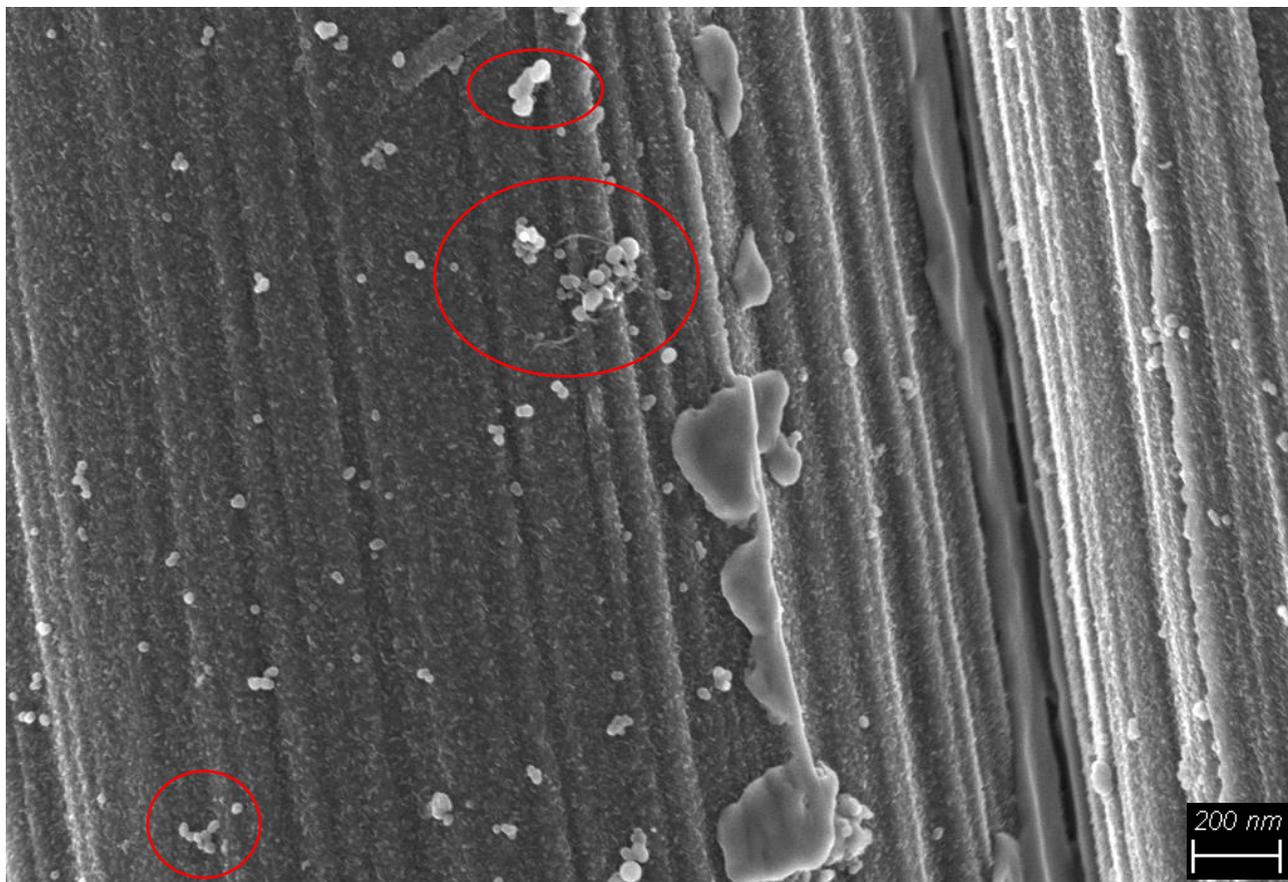


Figura 33: immagine SEM CF ossidate con acido solfonitrico con presenza di CNO

Per replicare queste sfere nanometriche si è deciso di inserire all'interno della miscela acida per l'ossidazione delle fibre e dei nanotubi un certo quantitativo di polimero (PVB Butvar) come descritto in tabella 6:

	Oxidation	Massa Butvar [g]	Trattamento termico[°C]
CF1	Solfonitrico	0.25	200
CF2	Solfonitrico	0.375	200
CF3	Solfonitrico	0.5	200
CNT	Solfonitrico	0.25	200

Tabella 6: Trattamento termo-Ossidativo per l'ottenimento di CNO

Gli acidi a contatto con il polimero vanno a distruggere la catena polimerica rompendo i legami più deboli all'interno del polimero e questo può avvenire sia grazie all'azione del calore generato dalla reazione tra acido solforico e acqua che crea dei radicali lungo la catena polimerica generando $H\cdot$ e un radicale sulla catena CH che per stabilizzarsi romperà un legame $C-C$ per ricrearne uno doppio $C=C$ con il suo primo vicino. In questo modo si sta lentamente spezzando la catena polimerica ottenendo via via sempre più oligomeri come illustrato in figura 34. Questi oligomeri, probabilmente

per abbassare la propria energia libera, tenderanno a ridurre al minimo il rapporto tra massa e superficie esposta, ergo organizzandosi in sferette che poi andranno a depositarsi per interazione elettrostatica o per moto browniano sulla superficie delle fibre. Sarebbe opportuno in successivi studi valutare oltre a l'effettiva deposizione delle sferette sulla superficie delle fibre anche comprendere il tipo di legame (secondario o primario) che si è venuto a creare tra i due materiali a base carbonio.

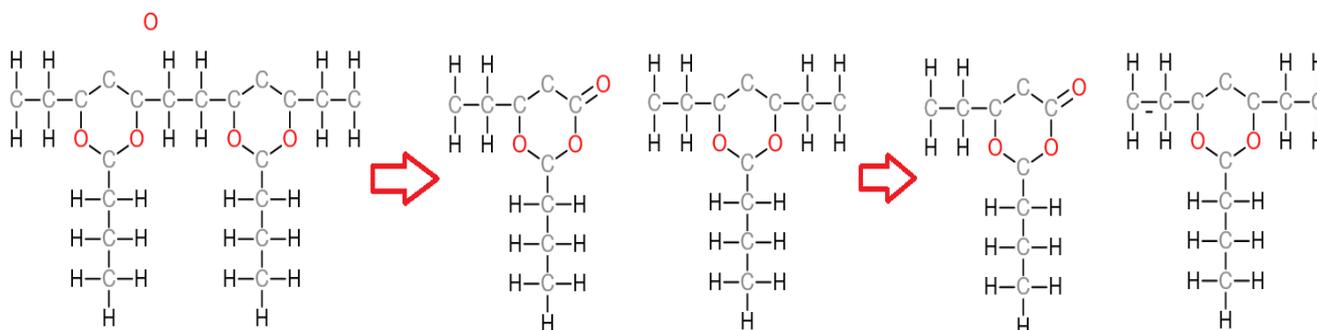


Figura 34: Attacco acido PVB con ottenimento di oligomeri.

5.2.2 Grafting

Le fibre precedente ossidante mediante attacco acido sono state disperse all'interno di un cristallizzatore in modo da aumentarne quanto più possibile la superficie esposta mentre i nanotubi di carbonio sono stati dispersi in acetone utilizzando una sonda di sonicazione con una potenza di 100 W. La dispersione di nanotubi è stata sonicata per un tempo di 10 minuti e successivamente gocciolata sopra le fibre di carbonio disperse nel cristallizzatore, per mantenere la dispersione di nanotubi stabile sono state necessarie ulteriori sonicazioni intervallate dalla procedura di gocciolamento. Terminato il gocciolamento dei nanotubi sulle fibre, il cristallizzatore è stato posto nel forno a 200 °C per 5 ore in modo da creare legami chimici tra fibra e nanotubo. Estratte dal forno le fibre sono state sciacquate con acqua distillata, sonicate per 5 min e lasciate in forno ad asciugare.

Le percentuali dei vari elementi utilizzate durante l'operazione di grafting sono riportate in tabella 7:

	Ox CNTs	Ox CFs	Tempo di sonicatura [min]	Peso CNTs [g]	Peso CFs [g]	Rapporto in peso CF/CNT
C1	Nitrico	Nitrico	20	0.04	0.2	5
C2	Solfonitrico	Solfonitrico	20	0.04	0.2	5
C3	Solforico/perossido	Solforico/perossido	20	0.04	0.2	5
C4	Nitrico/perossido	Nitrico/perossido	20	0.04	0.2	5
C5	Perossido	Solfonitrico	20	0.04	0.2	5

Tabella 7: Rapporti in peso e trattamenti ossidativi effettuati su CF e CNT

Dalle analisi al SEM che saranno discusse in seguito si è deciso di analizzare anche altri 3 campioni per analizzare la capacità di integrare sulla superficie delle fibre insieme ai nanotubi anche dei CNO descritti in tabella 8:

	Ox CNT e CF	%Butvar	Rapporto in peso CF/CNT	Rapporto in peso CF/Butvar
C6	Solfonitrico	0.25	5	8
C7	Solfonitrico	0.375	5	5.33
C8	Solfonitrico	0.5	5	4

Tabella 8: Grafting CF+CNT+CNO

5.2.3 Produzione del composito attraverso la tecnica di tape casting

Per valutare al meglio le caratteristiche dei vari rinforzi prodotti è stato necessario produrre vari provini di materiale composito attraverso l'uso della tecnica di tape casting. Il primo step per la realizzazione del composito è la preparazione di uno slurry in cui saranno poi dispersi i vari rinforzanti. Lo slurry è stato preparato utilizzando 40 ml di etanolo versati all'interno di un becher, allo stesso modo sono stati pesati la porzione di polimero da aggiungere e la porzione di rinforzo. All'etanolo è stata aggiunta dapprima il rinforzo insieme ad una piccola porzione di PVB (0,5 g) e il tutto è stato fatto sonicare per 10 minuti utilizzando una sonda ultrasonica a una potenza di 100 W. La sonicazione è necessaria per la corretta dispersione delle fibre e la piccola porzione di PVB aggiunta è necessaria per evitare che le fibre possano riaggregarsi al termine della sonicazione. Il becher contenente la soluzione con fibre e PVB è stato posto sopra un agitatore magnetico per favorire un continuo rimescolamento della soluzione ed è stata aggiunta lentamente la restante parte di PVB (circa 2 g/ora). Il becher contenente la soluzione è rimasto coperto onde evitare l'evaporazione del solvente. Si è lasciata in agitazione magnetica la soluzione per un'intera notte per favorire la dispersione delle cariche presenti.

I campioni ottenuti sono elencati in tabella 9:

	Solvente	Rinforzo	Matrice
B1	Etanolo	CF	PVB
B2	Etanolo	CF ox	PVB
B3	Etanolo	CF ox 0.25BUTVAR	PVB
B4	Etanolo	CF ox CNTs	PVB

Tabella 9: Compositi ottenuti mediante Tape casting

Al termine delle operazioni di agitazione magnetica ci si è assicurati che non fossero presenti bolle d'aria all'interno della soluzione che potrebbero andare a interferire con il processo di casting. Lo

slurry è stato poi depositato all'interno di un supporto metallico posizionato sopra un tape polimerico sopra il quale andrà a depositarsi il nostro composito come mostrato in figura 35.

Il nastro polimerico è stato connesso ad un supporto di tipo Mylar che permette la movimentazione di quest'ultimo con una velocità impostata a 100 mm/min. Lo spessore del composito ottenuto è controllato regolando il gap sul doctor blade posto in questo caso all'altezza di 1mm.

Una volta che lo slurry è stato depositato sul foglio polimerico esso è tenuto per 24 ore in una camera controllata in modo da garantire l'evaporazione del solvente e l'asciugatura del nastro ottenuto all'interno di un ambiente con atmosfera satura di solvente.

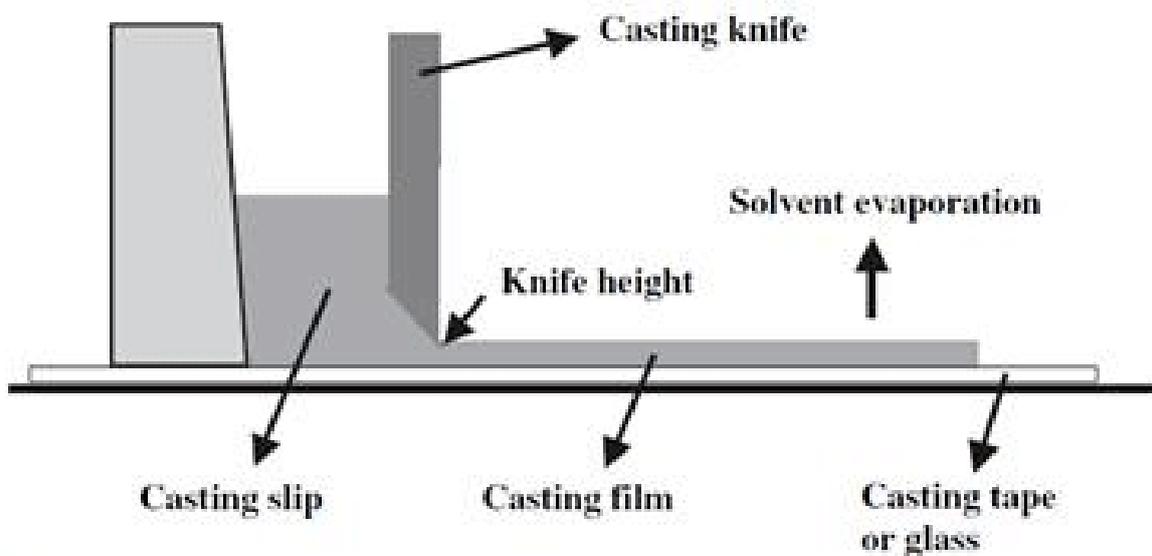


Figura 35: Schema operativo Tape casting (45)

6 Caratterizzazione

6.1 Analisi termogravimetrica

L'analisi termogravimetrica (TGA) è un'analisi che permette la continua misura di della massa di un campione al variare della sua temperatura. In questa analisi la perdita di peso di un campione è da correlare alla decomposizione termica del materiale.

Questo strumento consiste di una bilancia di precisione con un porta campione collocato all'interno di una fornace con controllo di temperatura programmabile. La rampa di temperatura viene impostata in modo da indurre delle reazioni di tipo termico nel nostro campione. L'atmosfera a cui avviene questa misura può essere di tipo ossidante o riducente. Lo schema della macchina termogravimetrica è riportato in figura 36.

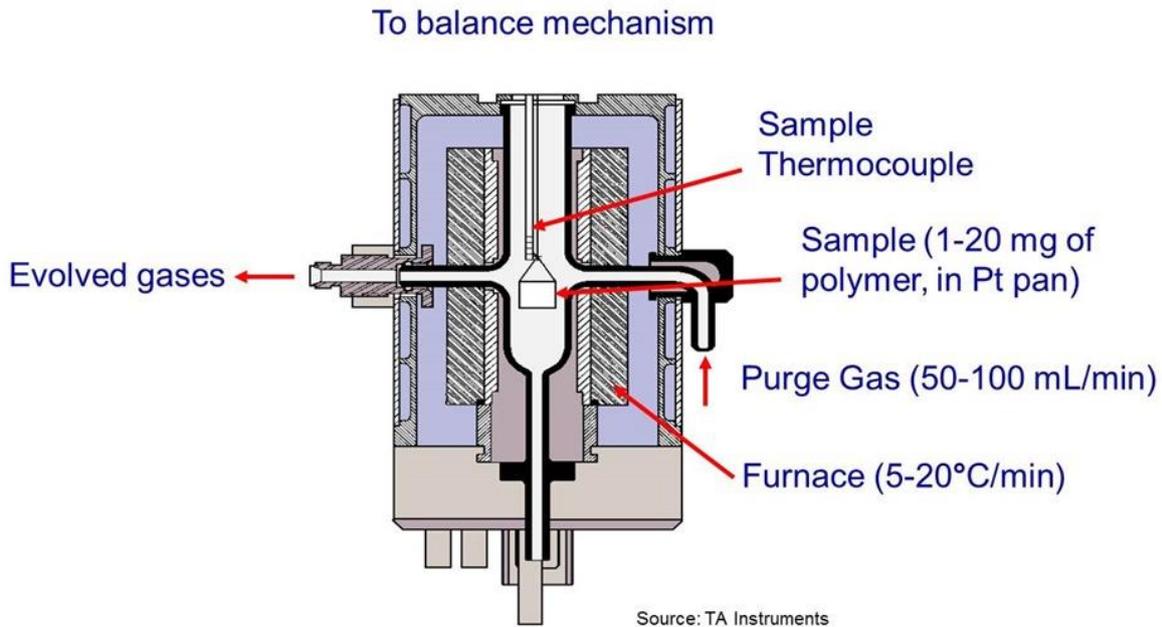


Figura 36: Schema TGA (46)

6.2 Analisi al SEM

Il microscopio a scansione elettronica (SEM) utilizza un fascio di elettroni ad alta energia collimato diretto verso la superficie del campione solido da analizzare generando molteplici segnali in uscita la cui struttura di funzionamento è descritta in figura 37. I segnali derivanti dall'interazione tra elettroni e campione permettono di ottenere informazioni in merito alla morfologia della superficie e alla composizione chimica. Il SEM deve operare in vuoto spinto (con pressioni inferiori a 10^{-7} torr) così da incrementare il libero cammino medio degli elettroni che devono arrivare ai vari rilevatori, inoltre il campione deve essere conduttivo e messo a terra, in modo da poter allontanare dalla zona di analisi ogni possibile accumulo di carica che renderebbe impossibile l'osservazione.

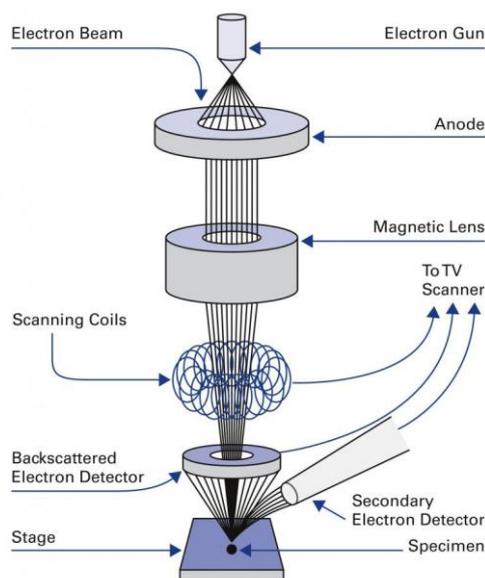


Figura 37: Schema SEM (47)

Lo strumento è costituito da un cannone elettronico (solitamente si utilizza un filamento di tungsteno o di esaboruro di lantanio) che permette l'estrazione e l'accelerazione degli elettroni verso un anodo.

La presenza di lenti magnetiche permette poi la movimentazione e la focalizzazione del fascio elettronico sul campione.

Per quanto riguarda il lavoro di questa tesi il SEM è stato utilizzato principalmente per l'analisi morfologica delle fibre gerarchiche in modo da poter analizzare la connessione e la distribuzione di nanoonions e nanotubi sulla superficie delle fibre di carbonio.

6.3 Test per la resistenza a trazione dei provini ottenuti per tape casting

Le prove di trazione sono usate per determinare come i materiali si comporteranno sotto carico di tensione. In una semplice prova di trazione, un campione è tipicamente tirato al suo punto di rottura per determinare la resistenza a trazione finale del materiale. La quantità di forza (F) applicata al campione e l'allungamento (L) del campione sono misurati per tutta la durata della prova. Le proprietà dei materiali sono spesso espresse in termini di sollecitazione (forza per unità di area, σ) e tensione (variazione percentuale in lunghezza, ϵ). Per ottenere lo sforzo, le misurazioni della forza sono divise per la sezione trasversale del campione ($\sigma = F/A$).

Le misure di deformazione si ottengono dividendo la variazione di lunghezza per la lunghezza iniziale del campione ($\epsilon = \Delta L/L_0$). Questi valori vengono poi presentati su un grafico XY chiamato curva di sollecitazione-deformazione.

I provini utilizzati per questo test sono stati ricavati dai vari fogli polimerici ottenuti dal tape casting di sezione rettangolare con dimensioni descritte nella tabella 9.

	Lunghezza [mm]	Larghezza [mm]	Materiale
M1	56	9	PVB
M2	56	9	PVB+CF
M3	56	9	PVB+CF/CNT
M4	56	9	PVB+CF/CNO

Tabella 9: Elenco campioni sottoposti alla prova di trazione

La differenza di spessore tra i diversi campioni è dovuta alla tecnica di fabbricazione. Infatti, nella tecnica del tape casting lo spessore finale del campione è regolato dalla velocità di evaporazione del solvente e dalla viscosità dello slurry, dunque, sebbene lo spessore regolato con il doctor blade sia stato mantenuto costante durante la colata, lo spessore finale del campione può variare. Sui provini sono stati incollati dei cuscinetti adesivi necessari per assicurare l'aderenza del provino alla macchina per le prove meccaniche.

La macchina di prova utilizzata è una ZwickLine z050 (il cui schema di funzionamento è presente in figura 38) e la prova è stata condotta a velocità di 0,5 mm/min e applicando un precarico di 2 N.

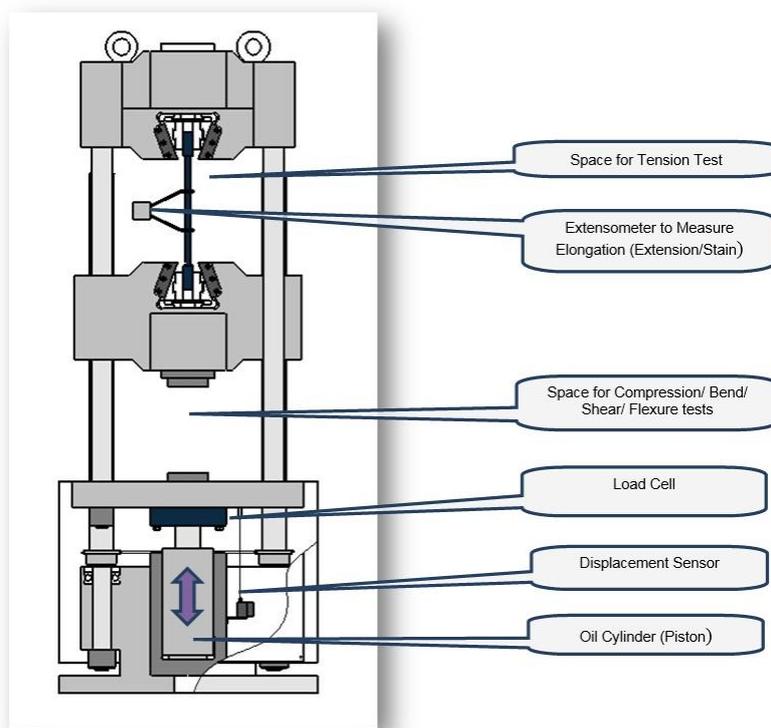


Figura 38: Schema macchina per le prove di trazione (48)

7 Risultati e discussione

7.1 Analisi TGA e Analisi al SEM

Le analisi di questi campioni tramite termogravimetria sono state svolte con lo scopo di scoprire se il campione in analisi contenesse i nanotubi attaccati sulla superficie delle fibre. In questo caso possiamo ottenere informazioni in quanto le due specie in esame, i nanotubi e le fibre di carbonio, comincia a degradare a differenti temperature, dunque dovremmo riscontrare una discontinuità nella curva di perdita di peso di ciascun campione. Questo flesso sta ad indicare la completa scomparsa di una specie (nel caso in esame dei nanotubi o dei nanoOnions) che degradano ad una temperatura inferiore rispetto alle fibre di carbonio.

Questa analisi è stata condotta su diversi campioni, indicati in tabella 10, in modo da capire quale fosse il trattamento acido migliore per il grafting dei nanotubi sulle fibre di carbonio.

	Campione	Oxidation
D1	CF+CNT	Nitrico
D2	CF+CNT	Solfonitrico
D3	CF+CNT	Solfonitrico+H ₂ O ₂
D4	CF+CNT	Nitrico/H ₂ O ₂
D5	CF+CNT+Butvar0.25	Solfonitrico
D6	CF+CNT+Butvar0.50	Solfonitrico
D7	CF+Butvar0.25	Solfonitrico
D8	CNT	Solfonitrico
D9	CF	Solfonitrico

Tabella 10: Elenco campioni sottoposto alla prova termogravimetrica

7.1.1.1 CNTs ox SN

Curva termogravimetrica relativa alla degradazione dei nanotubi di carbonio ossidati con un trattamento acido (miscela di acido solforico e nitrico). Dal grafico si può notare come il campione contenente i nanotubi inizi a degradare intorno alla temperatura di 400 °C a differenza delle fibre di carbonio che cominciano a degradare a una temperatura di 600 °C come osservabile in figura 39.

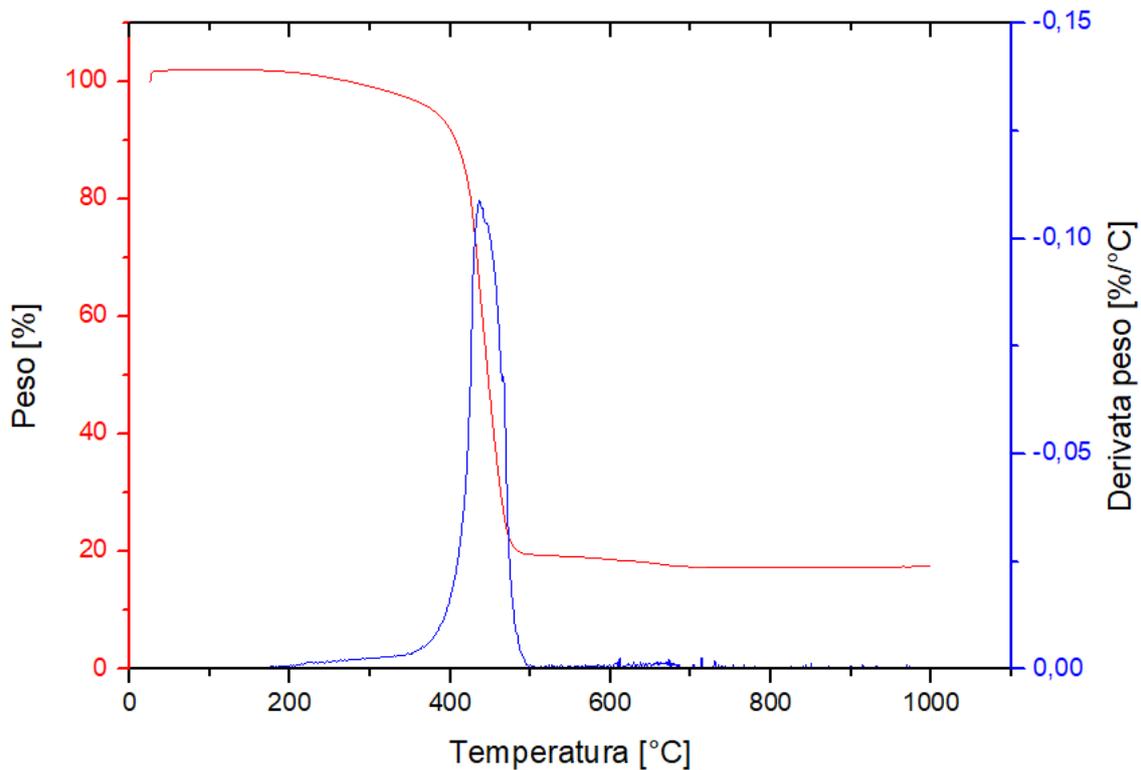


Figura 39: analisi TGA dei CNTs ossidati con miscela acida di Acido nitrico e solforico

Dalle analisi dei nanotubi ossidati utilizzando la miscela di solfonitrico si può notare subito l'assenza di carbon nanoOnions, come da figura 40, motivo per il quale si può quasi con certezza affermare che la loro origine sia il polimero presente come rivestimento delle fibre (poliuretano).

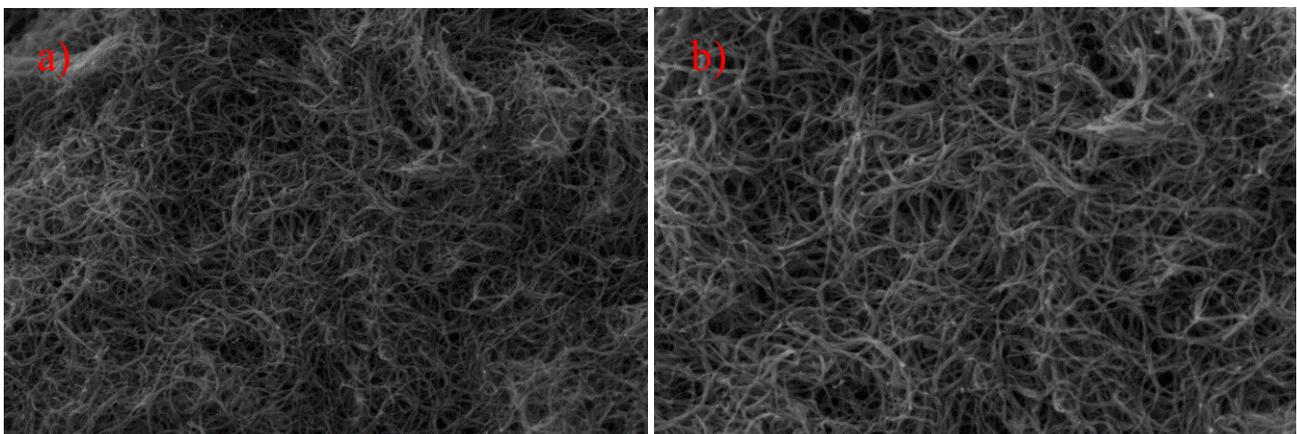


Figura 40: Analisi al SEM dei CNTs ox con Solfonitrico con ingrandimento 150 kX(a) e 100 kX(b)

7.1.1.2 CF ox Solfonitrico

Per quanto concerne l'analisi della curva termogravimetrica delle fibre di carbonio ossidate con la miscela di acido nitrico e solforico si può notare il picco caratteristico della degradazione delle fibre nell'intervallo di temperatura compreso tra i 600 e gli 800 °C.

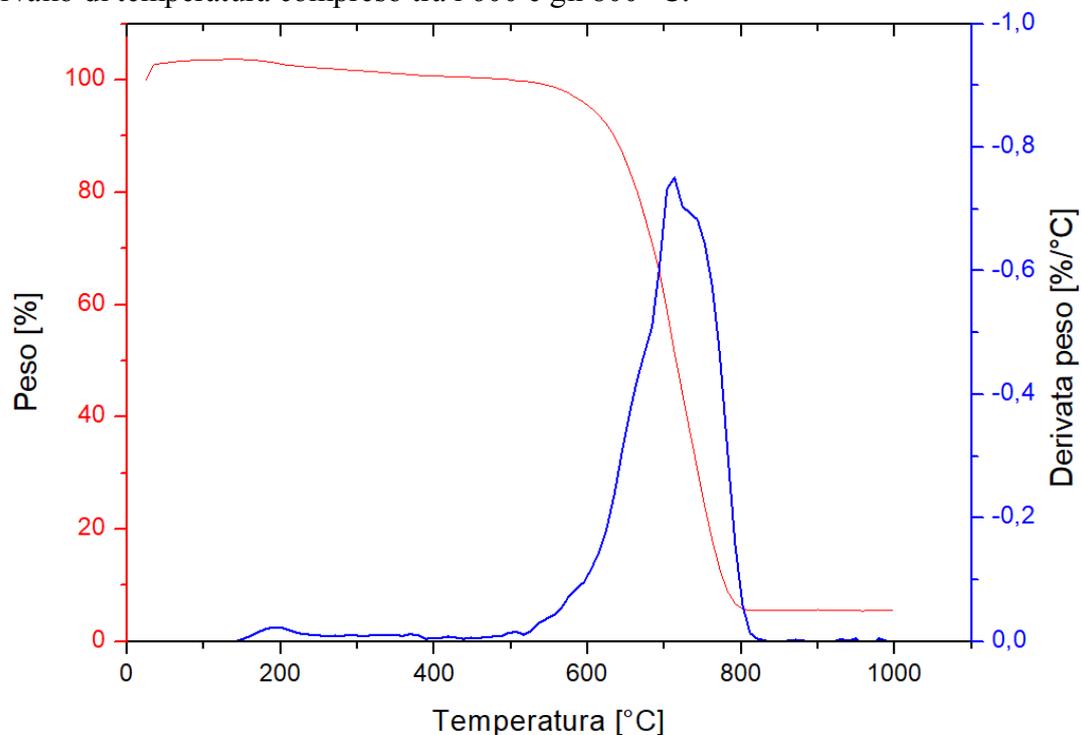


Figura 41: analisi TGA CF ox con solfonitrico

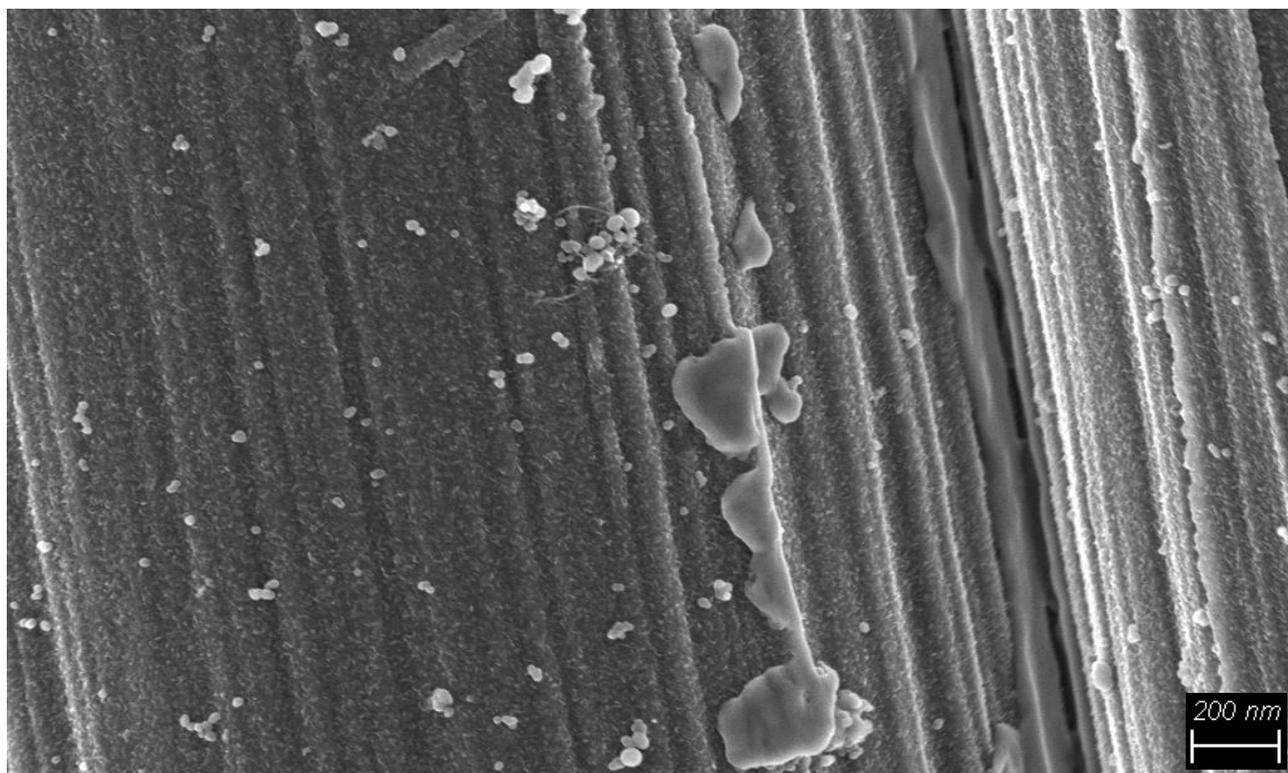


Figura 42: Analisi al SEM di CF ox solfonitrico con presenza di CNO con ingrandimento 50 kX.

In merito alle analisi al microscopio a scansione effettuate sulle fibre ossidate mediante l'attacco con soluzione solfonitrica possiamo dedurre che la superficie della fibra risulta danneggiata e si può notare la presenza di sferette nanometriche probabilmente di natura carboniosa come visibile in figura 42. L'ipotesi più probabile della comparsa di queste sferette è la degradazione del rivestimento poliuretano presente sulla superficie delle fibre. Si può ipotizzare quindi che la degradazione del Poliuretano presente come rivestimento delle fibre possa portare alla formazione di carbon nanoonions. In figura 43 possiamo osservare la reazione di polimerizzazione del poliuretano a partire da un di-isocianato e un diolo:

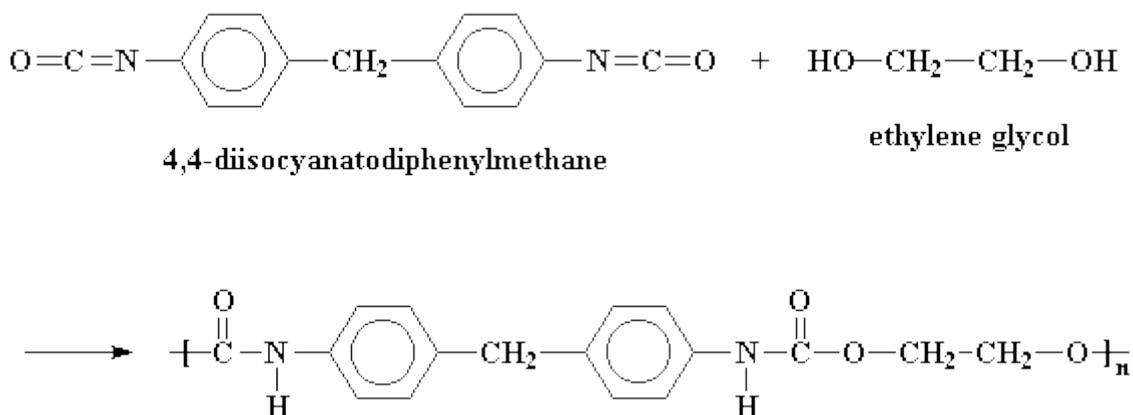


Figura 43: reazione di polimerizzazione del PU

I legami che risultano essere più sensibili alla degradazione idrolitica sono l'estere, l'urea e l'uretano mostrati in figura 44. L'estere si trasforma nel precursore acido e nell'alcool; questo acido può inoltre catalizzare l'idrolisi dell'estere e quindi la reazione diventa auto-catalitica. Vista la natura auto-catalitica dell'idrolisi dell'estere, questa risulta essere la reazione di degradazione idrolitica più diffusa.¹

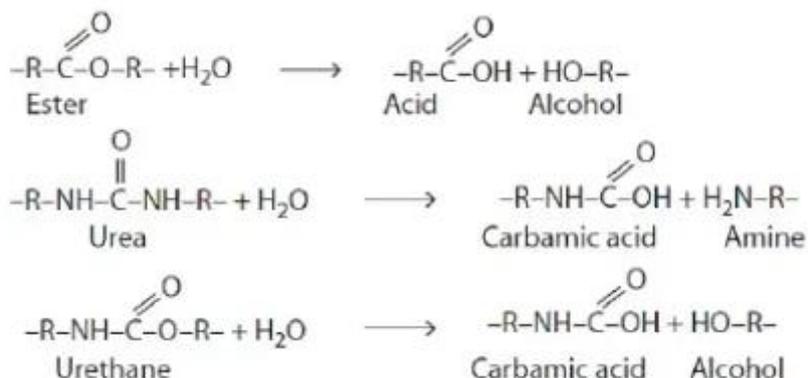


Figura 44: Degradazione idrolitica del Poliuretano

Il legame ureico tende ad idrolizzarsi per formare un acido carbammico e un'ammina. L'acido carbammico solitamente è instabile e tipicamente subisce ulteriori reazioni. Il legame uretanico, che risulta essere meno suscettibile può essere sottoposto comunque a idrolisi portando alla produzione di un acido carbammico e del precursore alcolico.

¹ Szycher's Handbook of Polyurethanes, Second Edition.

7.1.1.2.1 Termostabilità poliuretanic

Il calore può innescare la degradazione dei poliuretani. L'inizio della dissociazione di allofanato è intorno a 100-120 °C. La temperatura di dissociazione del collegamento del biuretto è intorno 115-125 °C. Queste reazioni di dissociazioni sono spesso reversibili. Motivo per il quale possono ritornare all'uretano o all'urea da cui sono stati formati. Il legame uretanico aromatico inizia la sua dissociazione termica intorno a 180 °C, prima del legame ureico che è di circa 160-200 °C. L'uretano può dissociarsi nell'isocianato e nel poliolo da cui è stato formato. Questa reazione è reversibile finché l'isocianato non viene perso, all'instaurarsi di una reazione che avviene parallelamente. La seconda reazione produce un'ammina primaria e un'olefina. La terza reazione produce un'ammina secondaria. Dato che queste ultime reazioni generano CO₂, che si consuma sottoforma di gas, sono irreversibili.

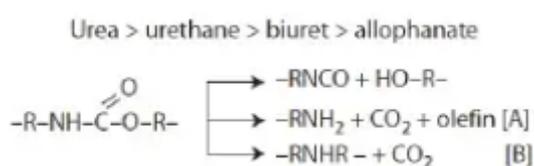


Figura 45: degradazione termica dei gruppi uretanici

Riferendosi al legame uretanico mostrato nella figura 45, è chiaro che il legame uretano può essere sottoposto a tre diversi tipi di degradazione termica:

- (1) la formazione del precursore isocianato e del precursore alcolico
- (2) scissione dell'ossigeno del gruppo -CH₂ e associazione di un idrogeno al secondo gruppo -CH₂ che porta alla formazione di acido carbammico e un'olefina, con successiva decomposizione di acido carbico per dare un'ammina primaria e CO₂, rappresentata nella figura 46
- (3) la formazione di un uretano e a amminasecondaria, come mostrato nella figura 47

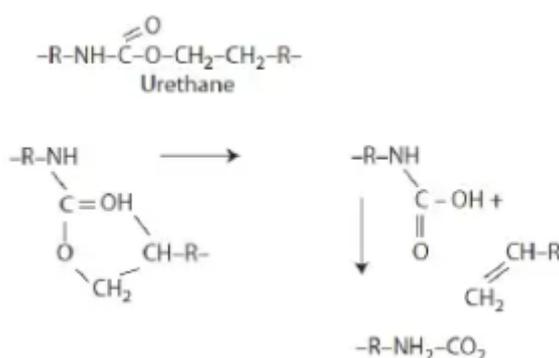


Figura 46: Degradazione gruppi uretanici che portano alla formazione di olefine e CO₂

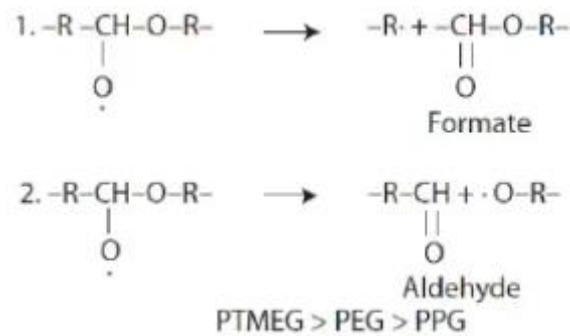


Figura 49: Scissione per termo-ossidazione

Il legame poliuretano a contatto con la miscela acida tenderà quindi a degradarsi secondo le reazioni sopra descritte e portando alla rottura della catena polimerica in tanti oligomeri. Questi oligomeri possono poi riarrangiarsi all'interno della miscela acida andando a formare delle sfere in modo da minimizzare la loro superficie esposta e la loro energia libera. Si possono ipotizzare anche la presenza di forze secondarie presenti sulla catena polimerica che possono portare al suo riavvolgimento. In questo modo quindi si è in grado di creare delle sfere di polimero adese sulla superficie della fibra.

7.1.1.3 CF+CNT ox SN

Per quanto concerne l'analisi termogravimetrica delle fibre gerarchiche si può notare come il comportamento sia intermedio tra la curva termo-ossidativa dei nanotubi e quella delle fibre. La presenza di due picchi, uno compreso tra 500/600 °C caratteristico della degradazione dei nanotubi e uno tra i 700/800 °C caratteristico per la degradazione delle fibre, motivo per il quale si può ipotizzare l'effettivo grafting dei nanotubi sulle fibre come mostrato in figura 50.

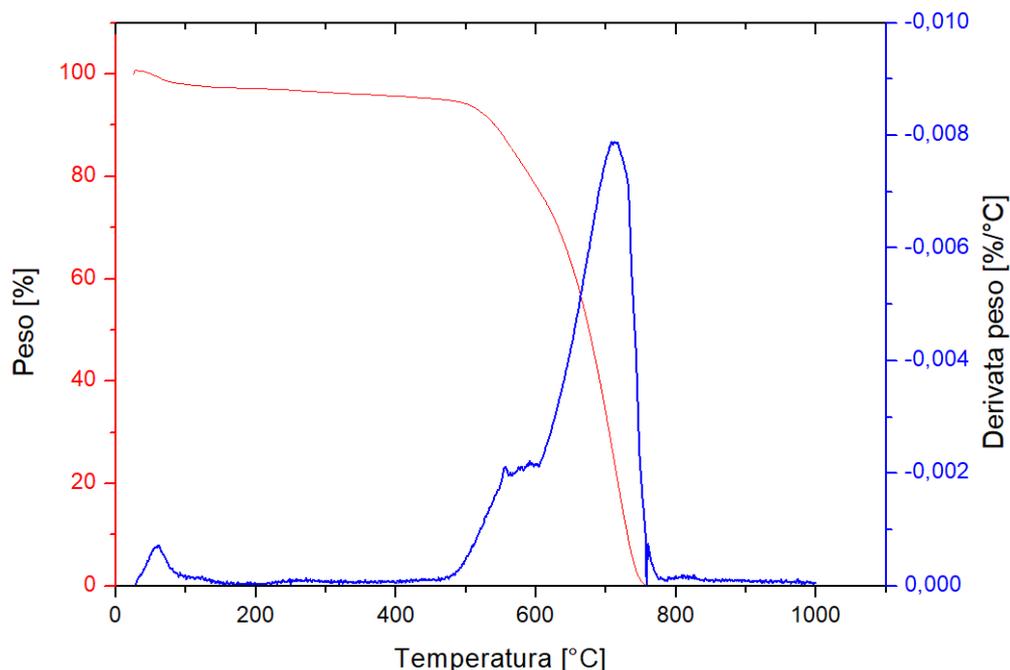


Figura 50: analisi TGA CF+CNTs ox Solfonitrico

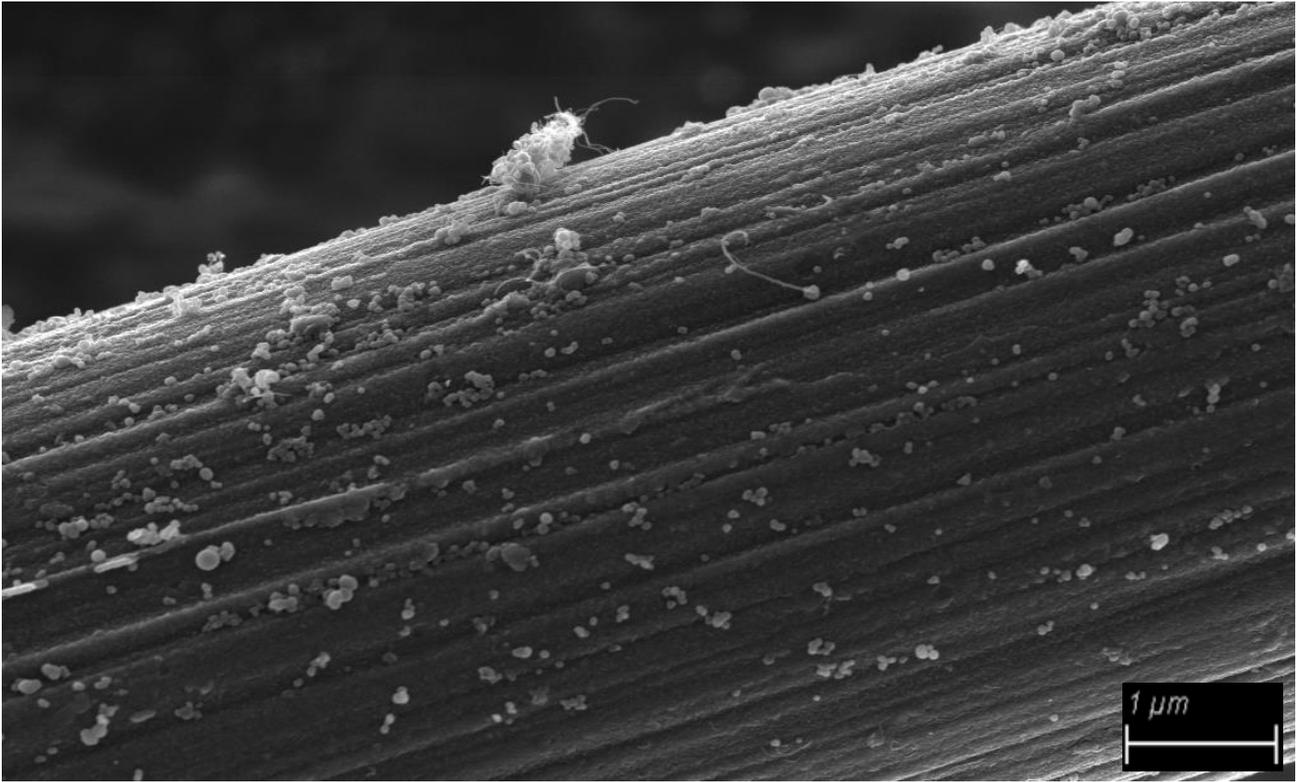


Figura 51: Superficie fibra di carbonio ossidata con Solfonitrico che presenta CNO con ingrandimento 35 kX

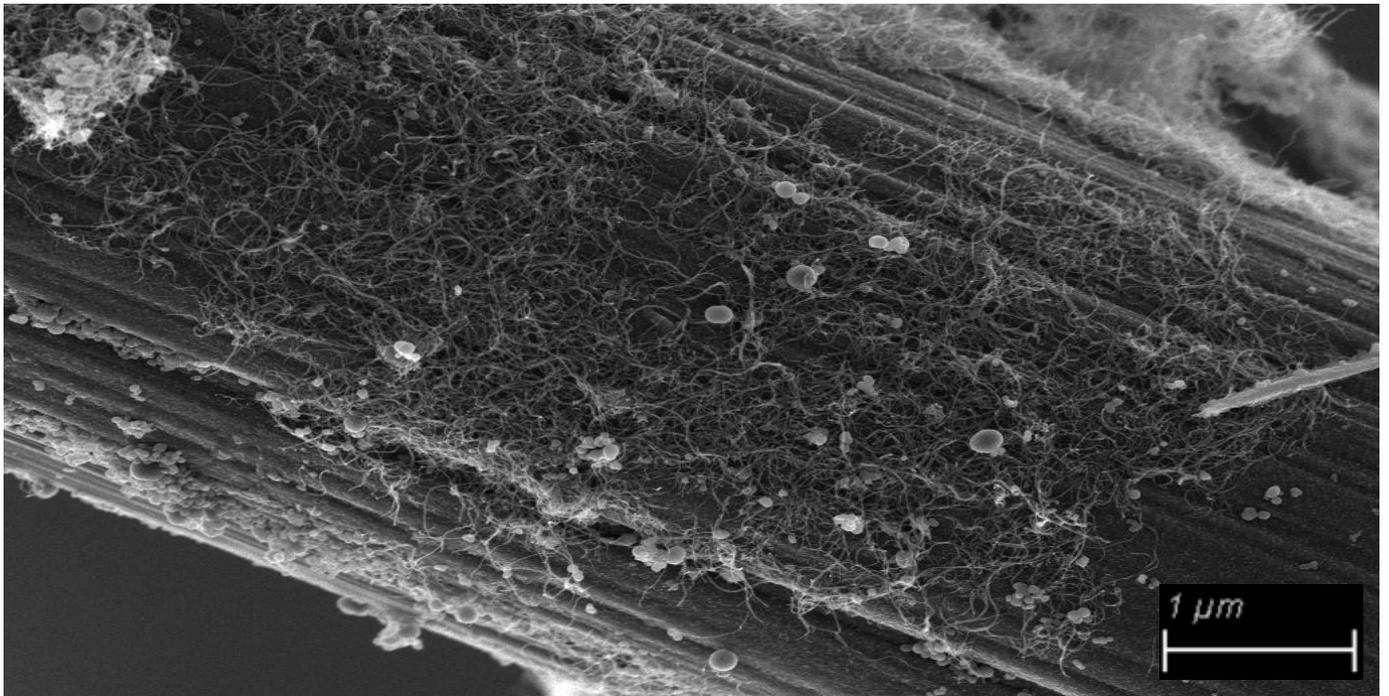


Figura 52: Immagine SEM CF+CNTs ox solfonitrico con tracce di CNO con ingrandimento 35 kX.

Dalle immagini dei campioni al SEM (figure 51-52) si può notare come la superficie delle fibre presenti, anche se in numero poco elevato, la presenza di nanoions anche senza l'aggiunta di polimero nel mix di acidi utilizzati per la funzionalizzazione. Dunque, come discusso precedentemente, l'unico altro elemento chimico in grado di formare i nanoions è il polimero che funge da rivestimento ultrasottile per le fibre. Presente in bassissima quantità non permette lo sviluppo di un numero considerevole di sfere ma comunque ben disperse sulla superficie della fibra. Inoltre queste sfere carboniose di origine polimerica possono giocare un ruolo importante all'interfaccia tra polimero (matrice del composito) e rinforzo (fibre).

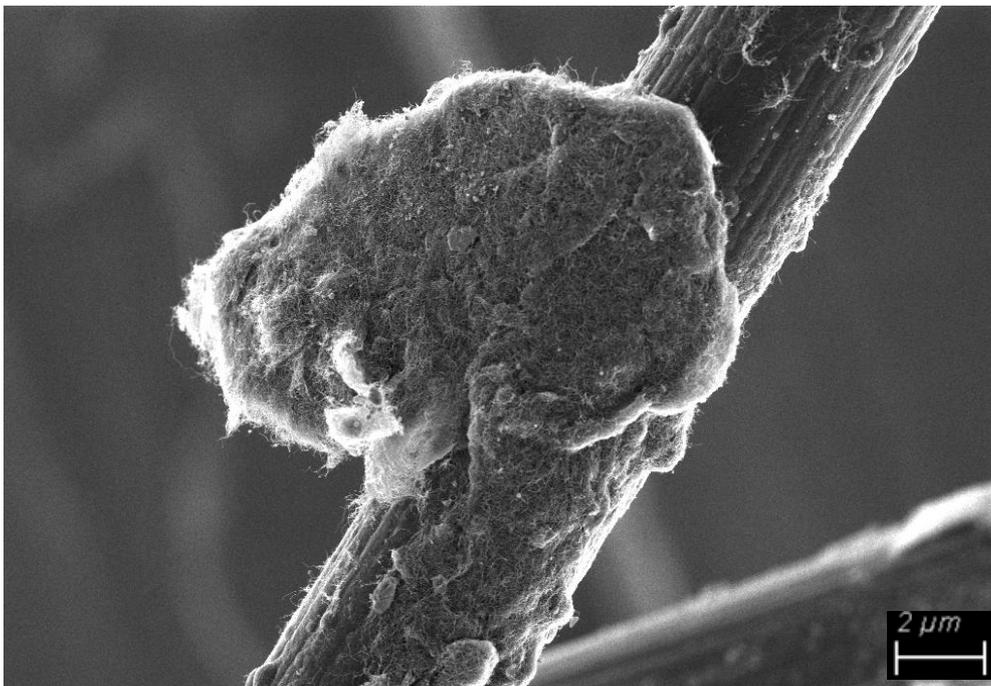


Figura 53: Immagine SEM fibre+CNTs ox Solfonitrico con presenza di agglomerati

Problema presenza di agglomerati di nanotubi sulla superficie della fibra.

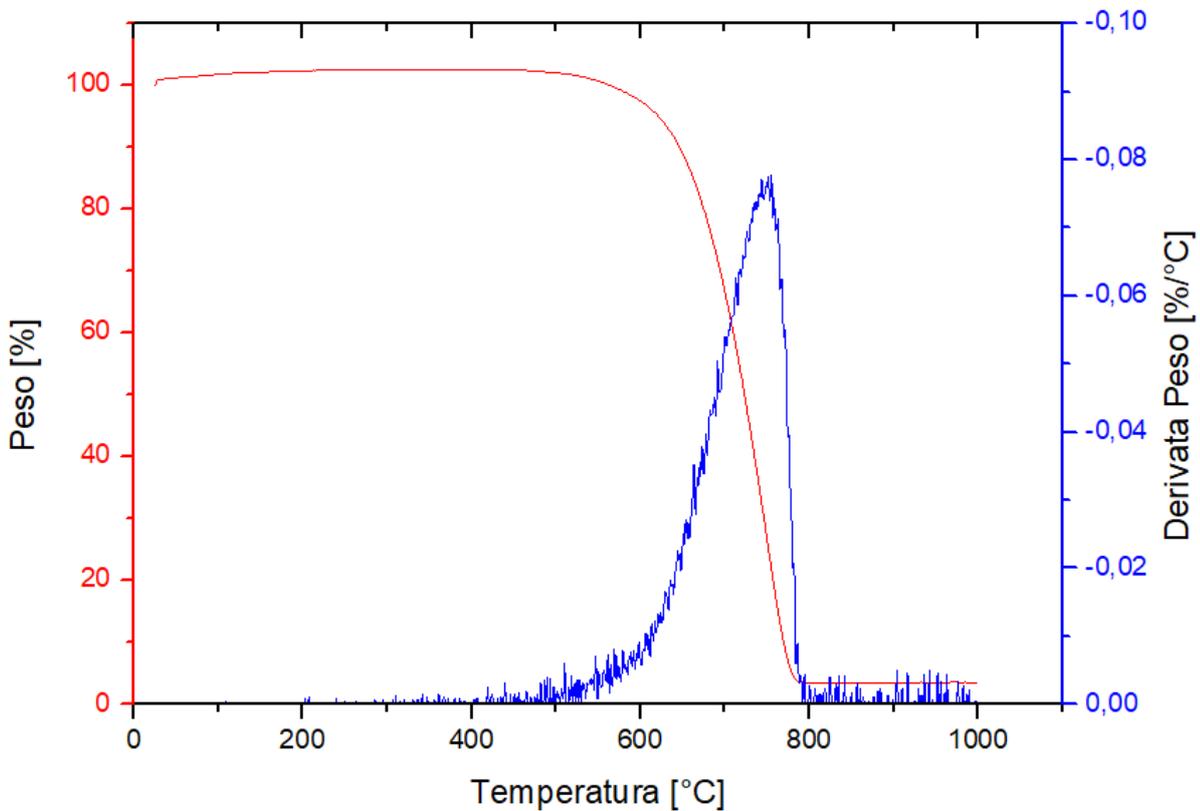
Durante i vari esperimenti è bene tener presente l'importanza della sonicatura dei nanotubi e di come essi abbiano la tendenza ad agglomerarsi, quindi nonostante il miglior trattamento per la loro dispersione sia quello effettuato con il solfonitrico, anche in questo caso si possono avere degli aggregati di nanotubi aggrovigliati sulla superficie delle fibre di carbonio.

Questi gomitoli di nanotubi possono essere considerati una debolezza strutturale se presenti all'interno di un composito.

7.1.1.4 CF+CNT ox Nitrico

In questa analisi, possiamo notare come le fibre non siano state chimicamente ossidate in modo tale da avere una significativa percentuale di nanotubi adesi sulla loro superficie. Ciò lo si nota dalla quasi totale assenza del picco relativo alla degradazione dei nanotubi tra i 500 e i 600 °C visibile in figura 54.

Questo comportamento è dovuto probabilmente alla presenza di pochi gruppi carbossilici o ossidrilici e alla presenza massiccia di gruppi contenenti azoto (scarsa resistenza al trattamento termico per i legami C-N)



Figura

Figura 54: analisi TGA CF+CNTs ox Nitrico

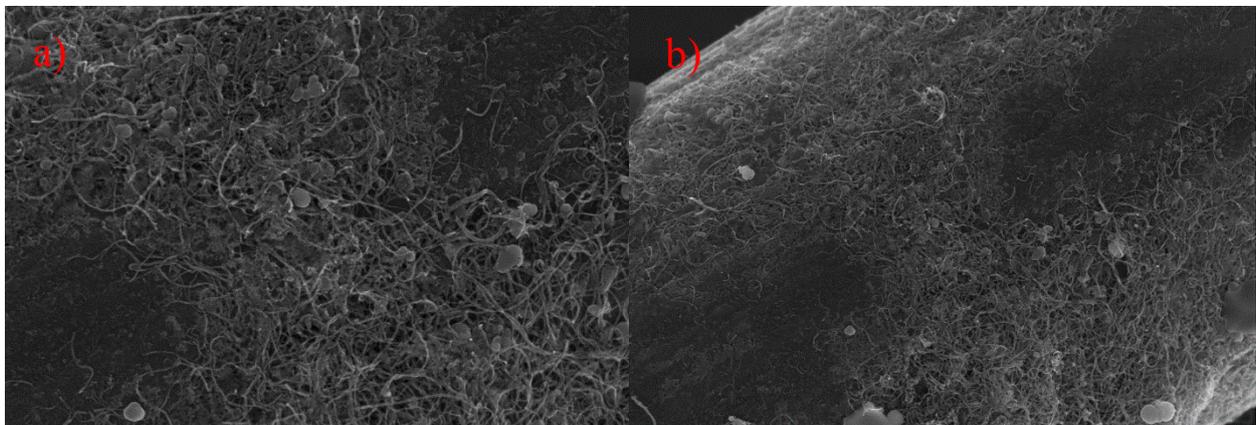


Figura 55: immagini SEM campione di CF+CNTs ox Nitrico con ingrandimenti 100 kX(a) e 50 kX(b)

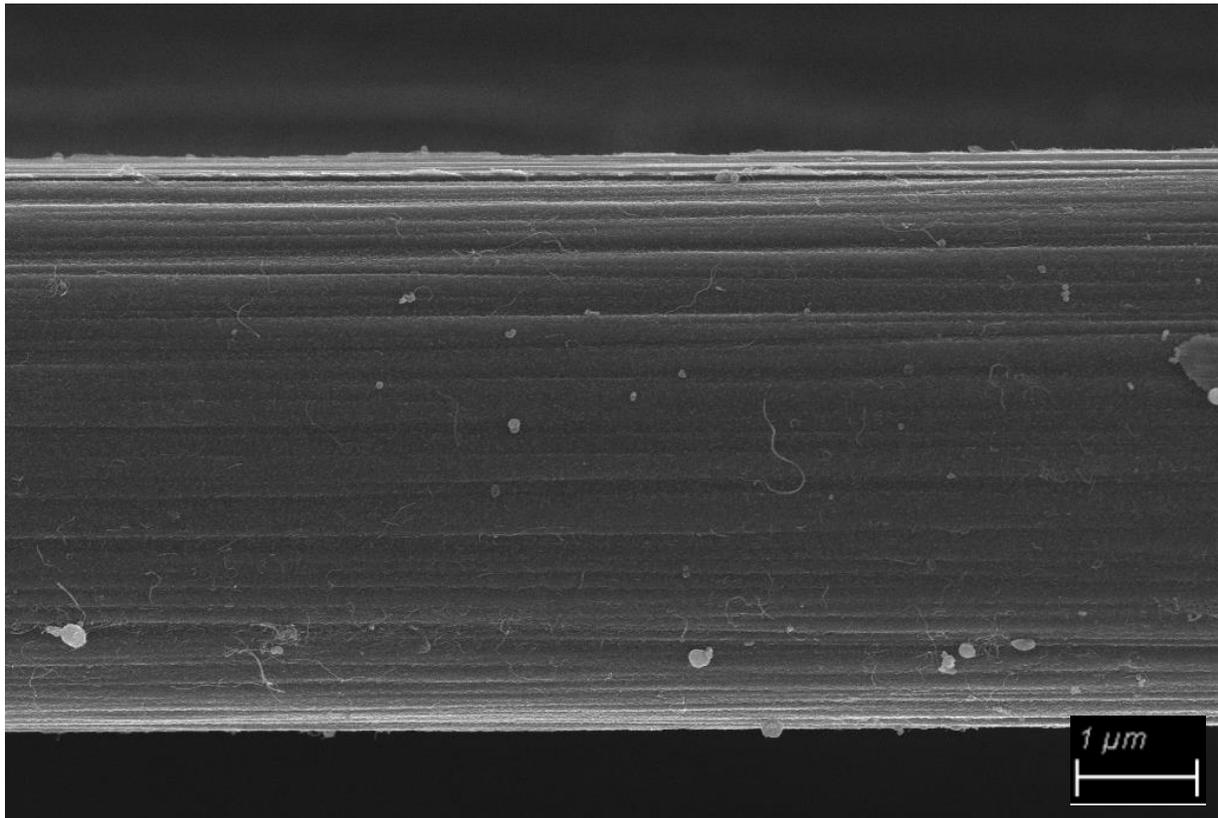


Figura 56: immagine SEM CF+CNTs ox Nitrico esempio di scarsa adesione nanotubi

Per quanto concerne il trattamento acido effettuato con il solo acido nitrico sia per le fibre che per i nanotubi ci porta a concludere che, analizzando le immagini al SEM, esso sia il trattamento con il quale otteniamo i peggiori risultati in termini di adesione e dispersione sulla superficie delle fibre dei nanotubi di carbonio come è possibile vedere dalle figure 55 e 56. L'apertura degli anelli lattonici per formare gruppi carbossilici e ossidrilici non è sufficiente per garantire la corretta funzionalizzazione acida della superficie delle fibre, statisticamente non vi saranno abbastanza siti acidi in cui i nanotubi a seguito del trattamento termico possano legarsi.

7.1.1.5 *CF+CNT ox SN+H₂O₂*

La TGA relativa al campione di fibre ossidate con la formulazione nitrico/solfurico e la successiva deposizione di nanotubi sulla loro superficie ossidati mediante perossido di idrogeno ci evidenzia come il trattamento con il solfonitrico attivi efficacemente la superficie delle fibre rendendo disponibili molti gruppi funzionali acidi ma allo stesso tempo i nanotubi, ossidati con H₂O₂, presentano sulla loro superficie un grosso quantitativo di gruppi -OH che permette si l'adesione di quest'ultimi sulla superficie delle fibre ma con un'efficacia intermedia tra solfonitrico e nitrico come è possibile osservare dalla figura 57.

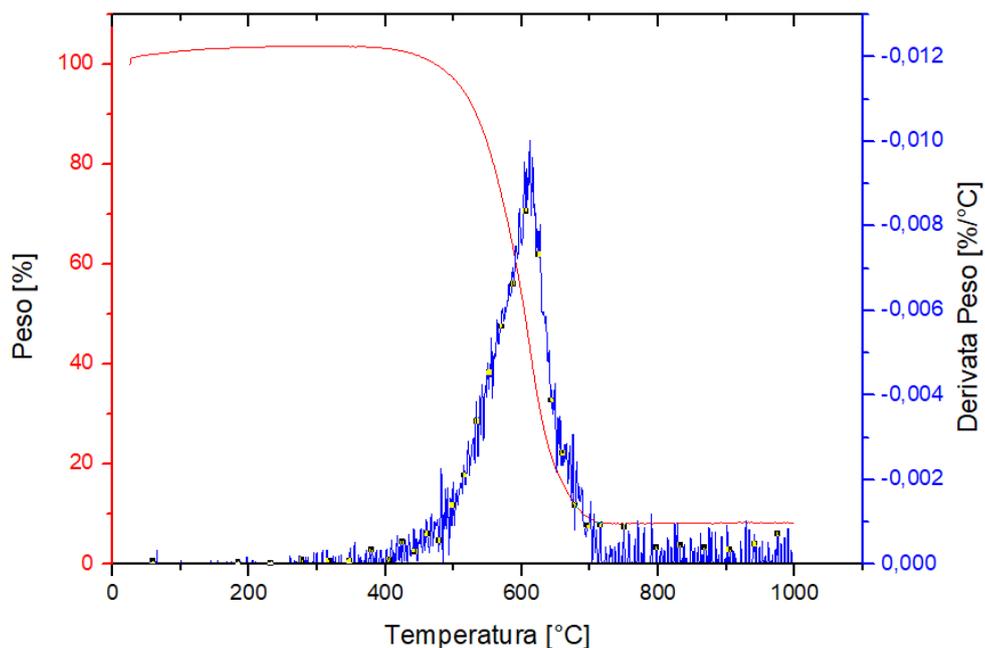


Figura 57: analisi TGA CF ox SN + CNTs ox H₂O₂

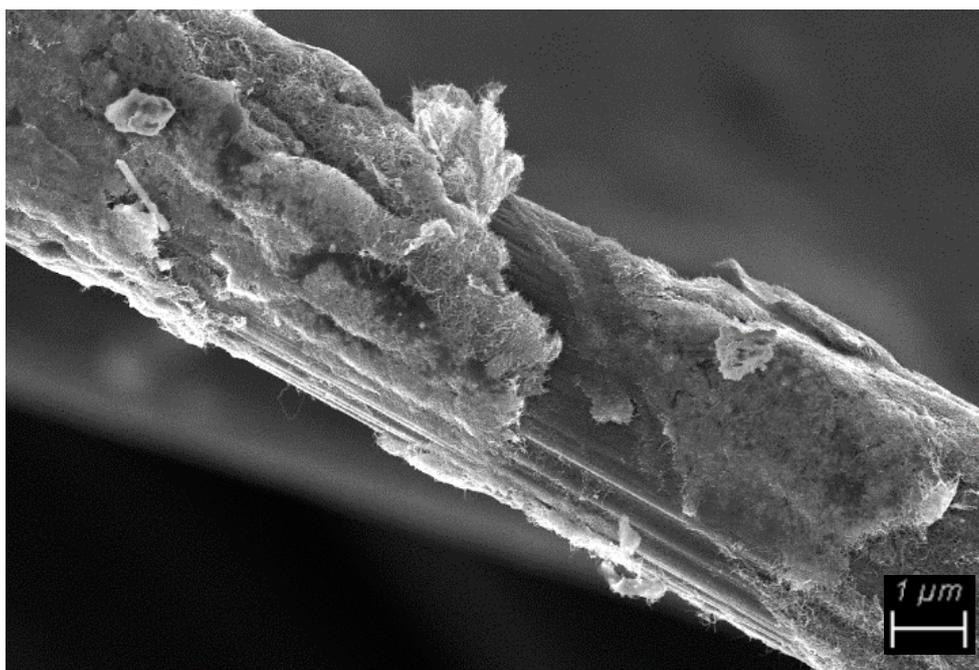


Figura 58: Immagine SEM CF+CNTs SN+H₂O₂

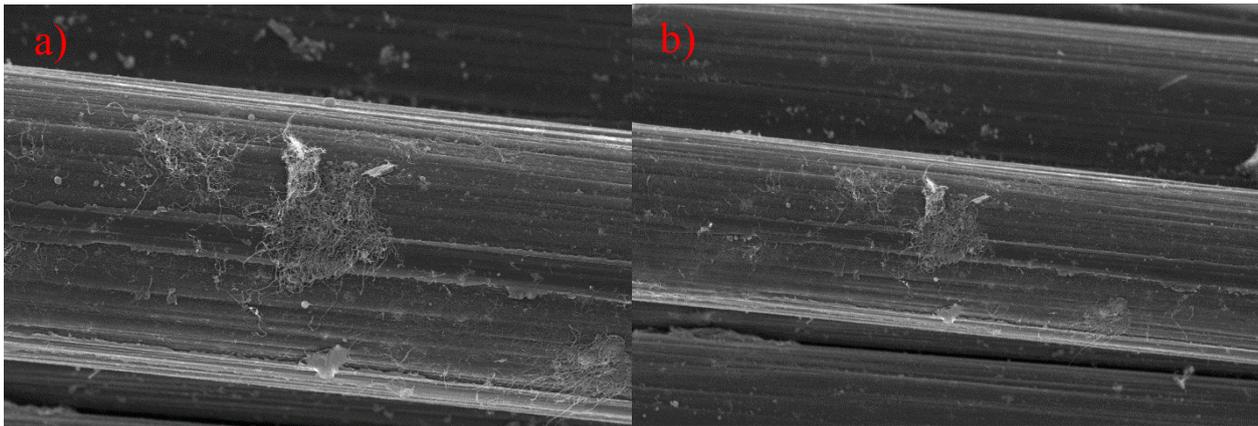


Figura 59: Ricoprimento fibre trattate con $SN+H_2O_2$ con ingrandimenti 15 kX(a) e 25 kX(b)

Dalle immagini (figure 58-59) del microscopio a scansione come anche predetto dalle analisi alla TGA l'adesione dei nanotubi sulla superficie delle fibre non è omogenea presentando delle zone ad alto ricoprimento (non omogeneo) ed altre con assenza totale di nanotubi. Si può ipotizzare che la scarsa adesione dei nanotubi alla superficie delle fibre sia dovuto al trattamento chimico di quest'ultimo in cui si vanno a creare solo gruppi ossidrilici sulla superficie poco reattivi rispetto ai carbossilici ottenuti con gli altri trattamenti ossidati. Questo comportamento è probabilmente dovuto al legame che si viene a creare tra fibra e nanotubo schematizzabile come segue:

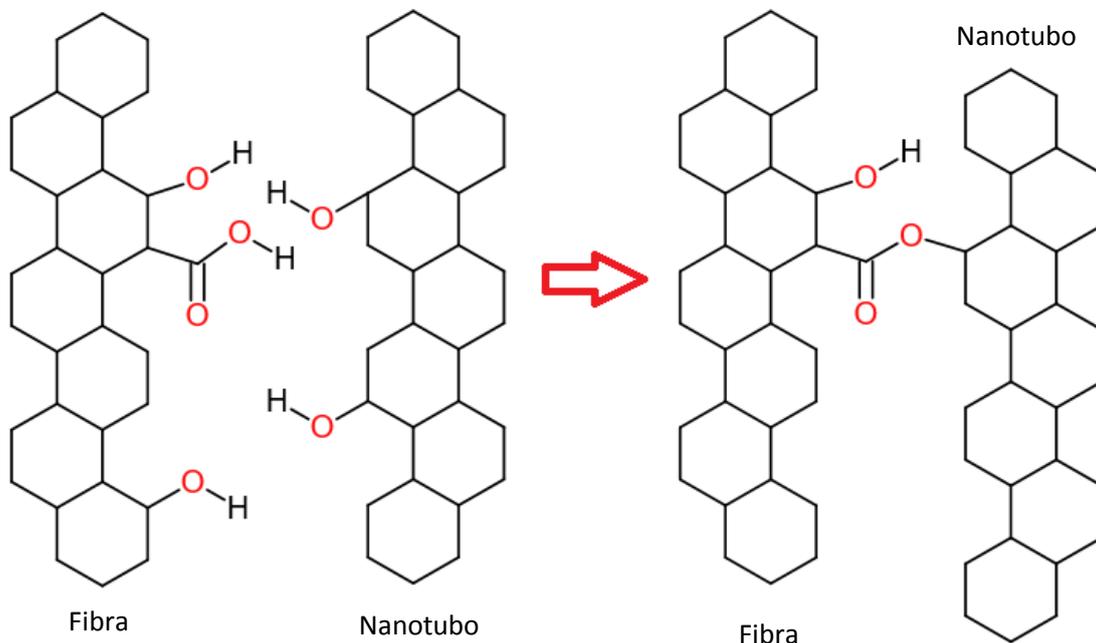


Figura 60: Reazione di grafting tra fibra di carbonio e nanotubo ox $SN+H_2O_2$

I gruppi carbossilici presenti sulla fibra di carbonio a seguito dell'attacco dello ione nitronio possono andare a reagire durante il trattamento termico con i gruppi ossidrilici presenti sui nanotubi di carbonio, creati a seguito della reazione della superficie di quest'ultimi con il radicale OH, in modo da formare esteri e garantire quindi il grafting dei nanotubi sulle fibre (figura 60).

7.1.1.6 CF+CNT ox Nitrico+H₂O₂

In questa analisi possiamo notare come il trattamento di fibre e nanotubi condotto con la miscela nitrico+H₂O₂ risulti il peggiore per quanto riguarda l'adesione di quest'ultimi sulla superficie delle fibre, come mostrato in figura 61, in quanto vi è quasi una totale assenza del picco relativo alla degradazione dei nanotubi di carbonio.

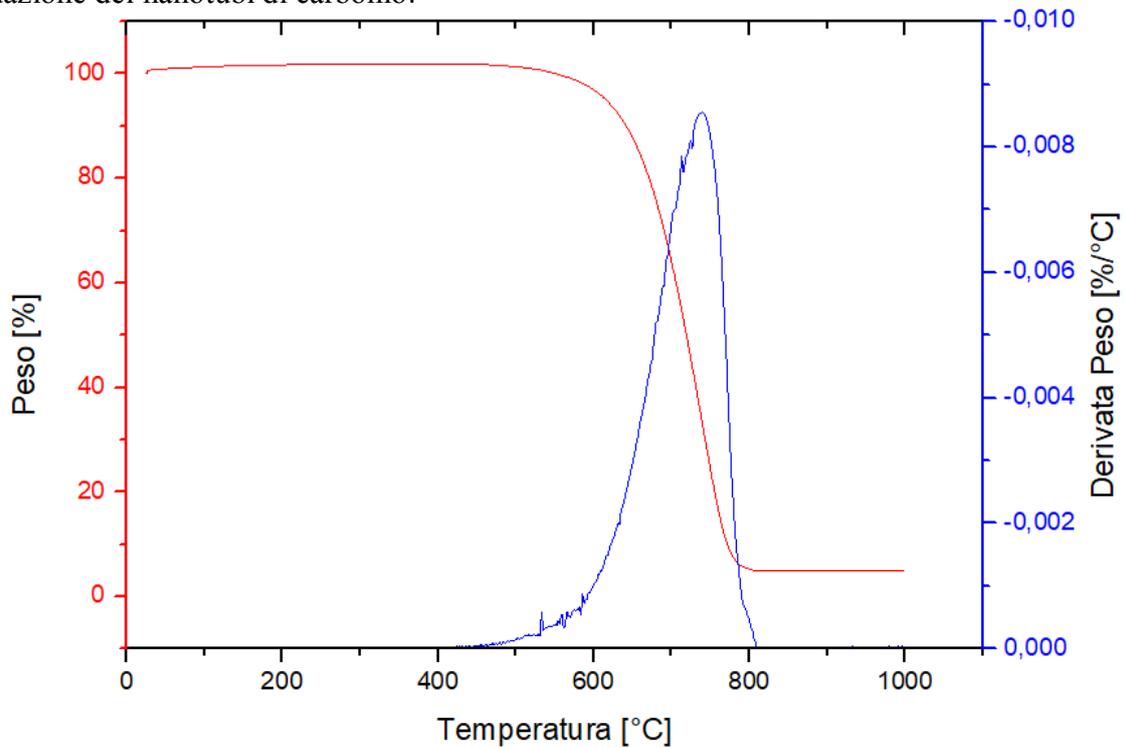


Figura 61: analisi TGA CF+CNTs ox Nitrico + H₂O₂

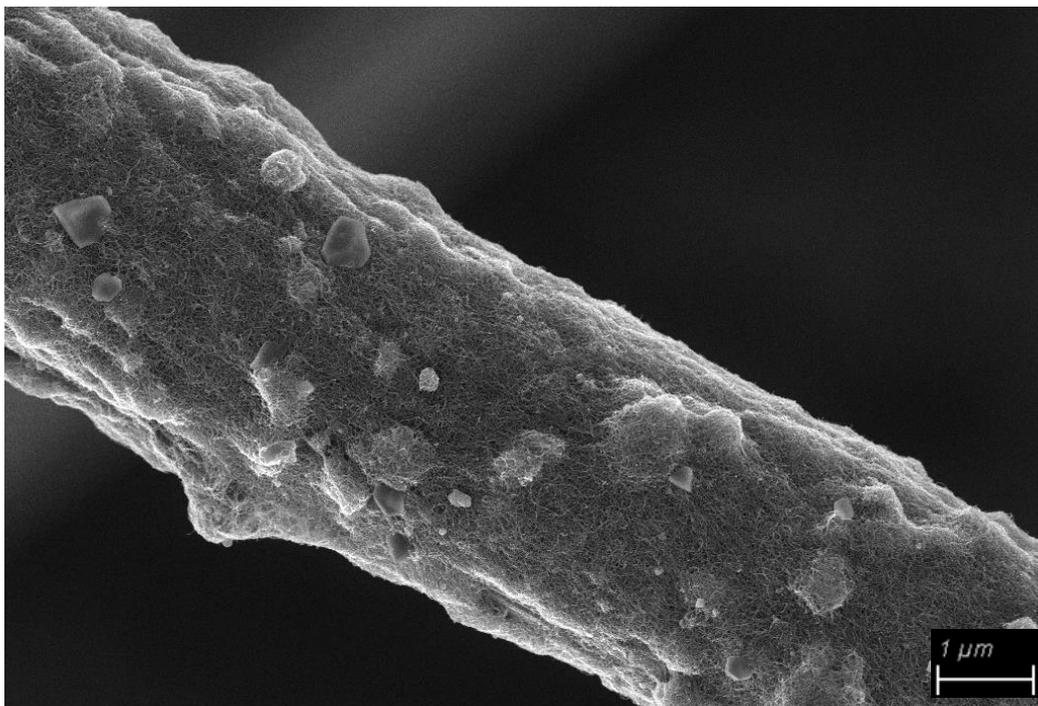


Figura 62: analisi SEM campione CF+CNTs ox Nitrico+H₂O₂ con ottimo ricoprimento

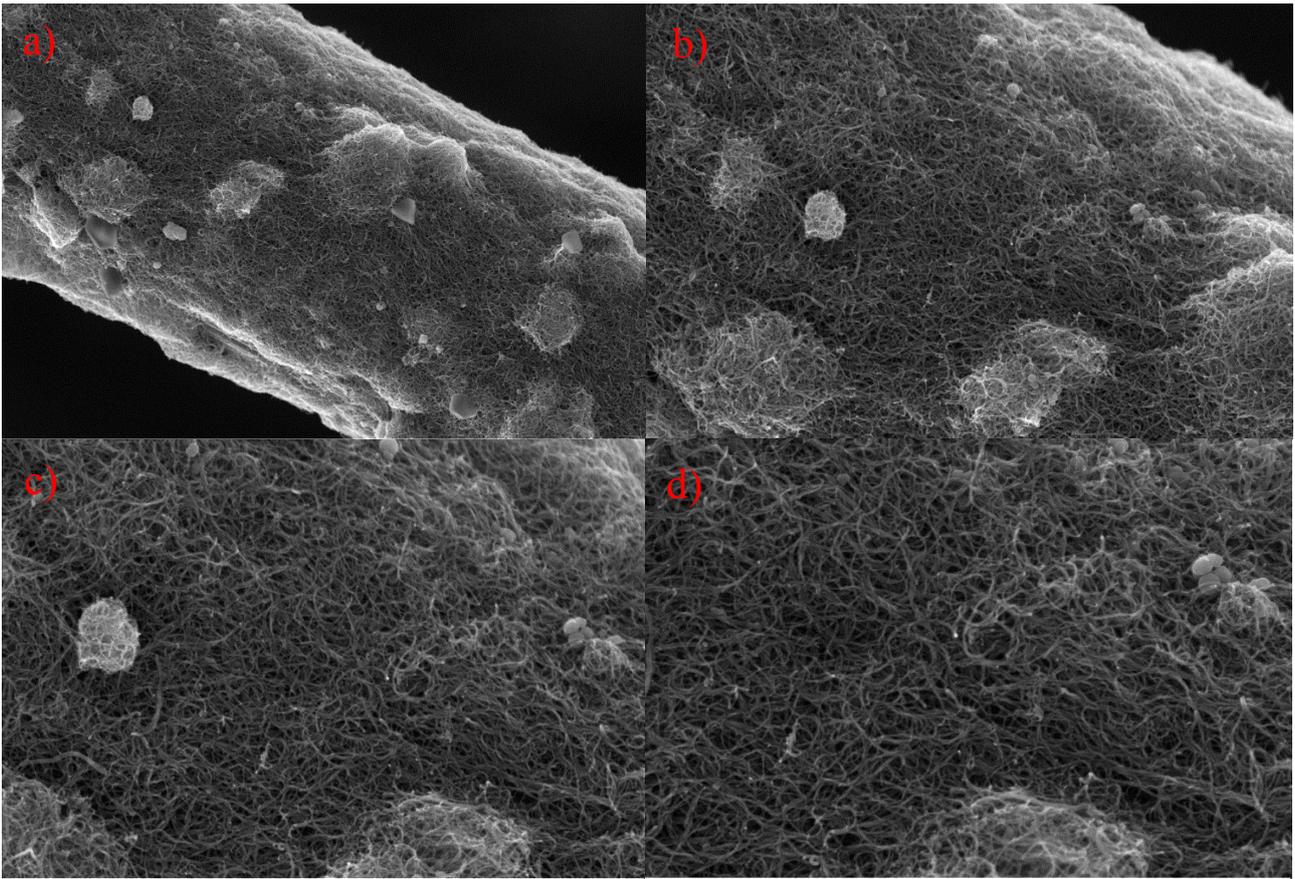


Figura 63: CF+CNTs ox Nitrico+H₂O₂ con presenza di agglomerati sulla superficie con ingrandimento di 25 kX(a) 50 kX(b) 75 kX(c) 100 kX(d)

Volendo analizzare le immagini (figure 62-63) del SEM delle fibre gerarchiche ossidate con la miscela di nitrico e perossido di idrogeno si può dire che il ricoprimento delle fibre sia piuttosto omogeneo anche se questa analisi è in contrasto con i dati ricavati dalla TGA che mostrano una quasi totale assenza di rinforzante nanometrico. Tuttavia, lo sviluppo di radicali ossigeno durante il trattamento acido permette la creazione di gruppi acidi sia sulla superficie delle fibre che dei nanotubi garantisce un'ottima adesione dei nanotubi sulla superficie della fibra seppur con una grossa presenza di agglomerati che possono compromettere le caratteristiche meccaniche del composito.

7.1.1.7 CF+CNT ox Solforico+H₂O₂

Dalle analisi del campione alla TGA si può notare come sia presente il picco caratteristico a 700-800 °C di degradazione delle fibre e poco prima un leggero cambio di pendenza tra i 500-600 °C derivato dalla presenza dei nanotubi, come mostrato in figura 64, ma comunque molto piccolo se comparato con l'ossidazione tramite miscela di solforico e nitrico, quindi quello che può essere ipotizzato è che l'adesione dei nanotubi sulla superficie della fibra sia limitata e di scarsa entità.

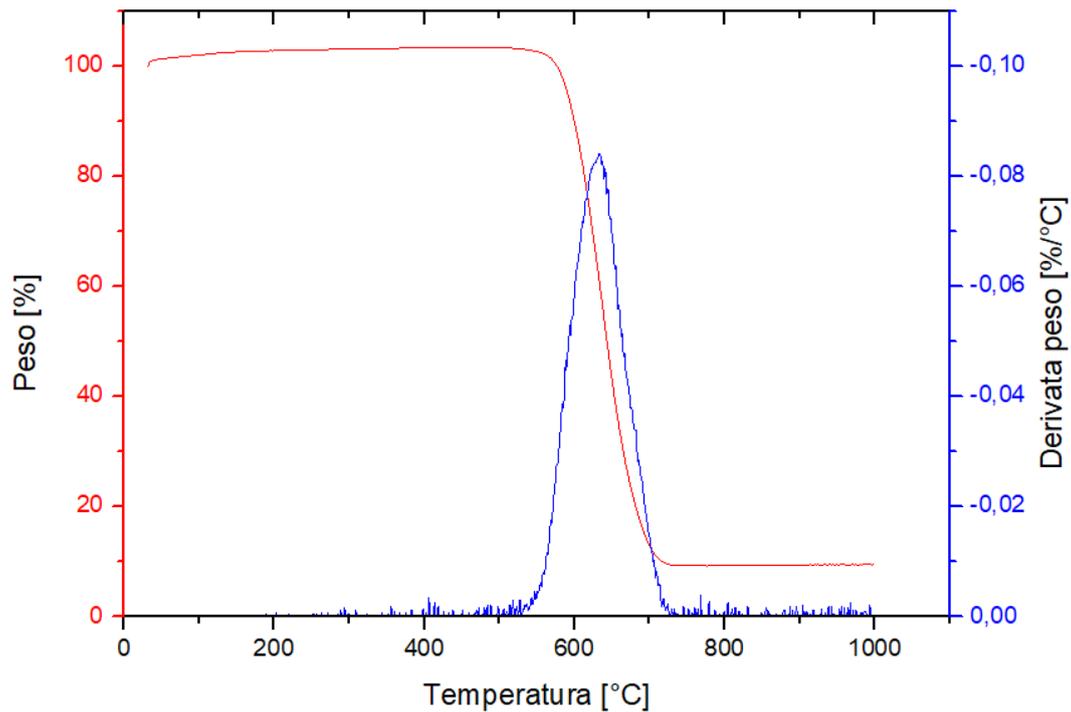


Figura 64: analisi TGA CF+CNTs ox Solforico+H₂O₂

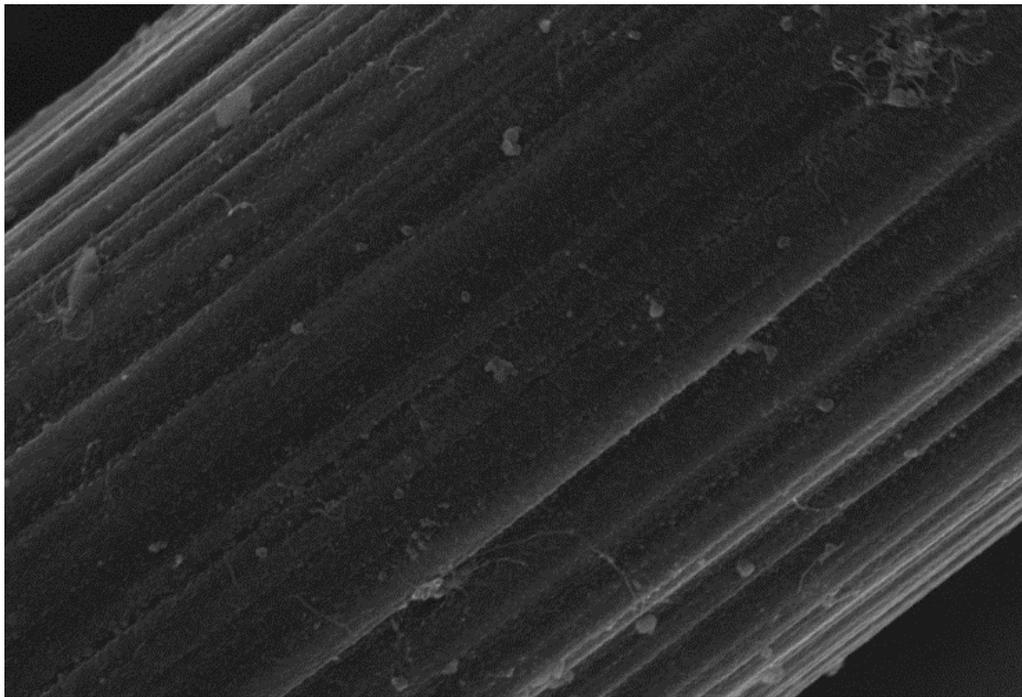


Figura 65: analisi SEM campione CF+CNTs ox Solforico+H₂O₂

Allo stesso modo la miscela di acido solforico e perossido di idrogeno sebbene sia ottima per il danneggiamento e l'attivazione della superficie delle fibre di carbonio, analizzando le immagini al SEM del campione di rinforzo multiscala ottenuto, si nota come l'adesione tra fibre e nanotubi sia praticamente assente, risultando di fatto il peggior trattamento acido possibile per l'ottenimento di fibre con grafting di nanotubi come si può notare dalla figura 65.

7.1.1.8 CF+0.25Butvar

In merito all'analisi termogravimetrica dei campioni di fibre funzionalizzate con una miscela di acido solforico e nitrico e un quantitativo di 0.25 g di PVB si può notare la presenza di un piccolo picco compreso tra i 600/700 °C non riconducibile né ai nanotubi (400/500 °C) né alle fibre di carbonio che presentano il caratteristico picco compreso tra i 700 e gli 800 °C come osservabile in figura 66. Dunque, quello che possiamo aspettarci sarà la presenza di un rinforzante nanometrico sulla superficie delle fibre ossidate, la cui percentuale sarà nettamente più abbondante rispetto a al rinforzante derivante dalla degradazione del solo poliuretano presente sulle fibre che non presentava alcun picco nell'analisi termogravimetrica delle sole fibre ossidate con il solfonitrico.

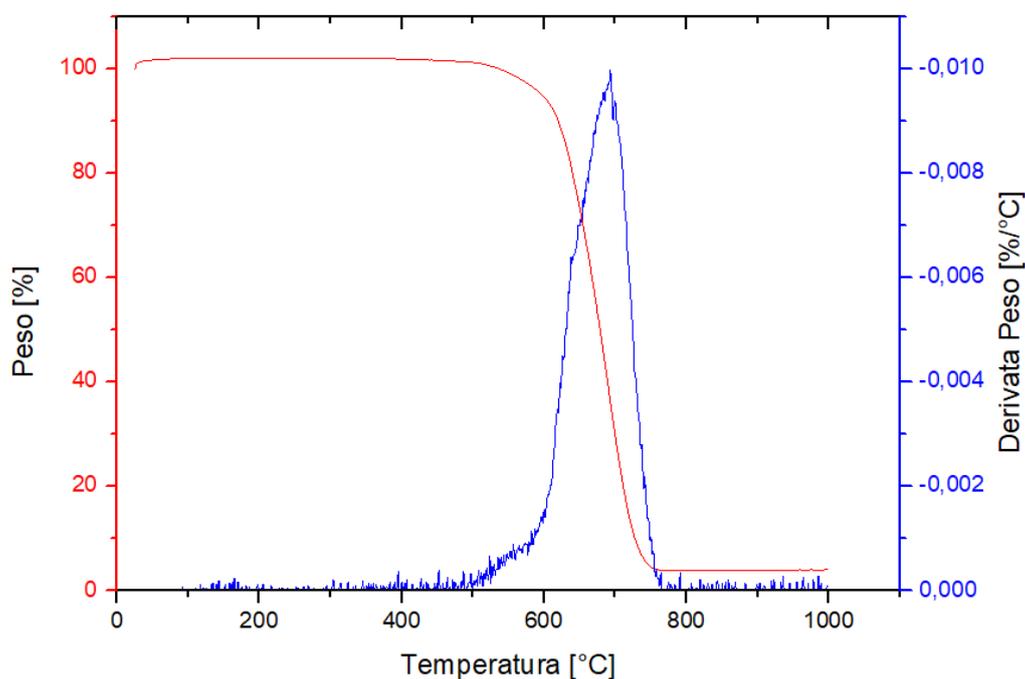


Figura 66: TGA fibre di carbonio ox solfonitrico + 0.25g Butvar

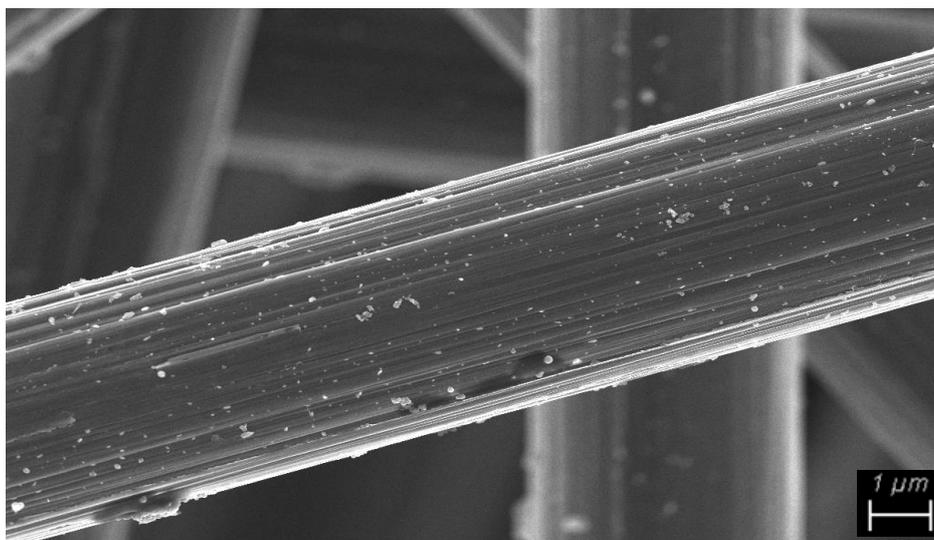


Figura 67: analisi SEM fibra di carbonio + 0.25 butvar

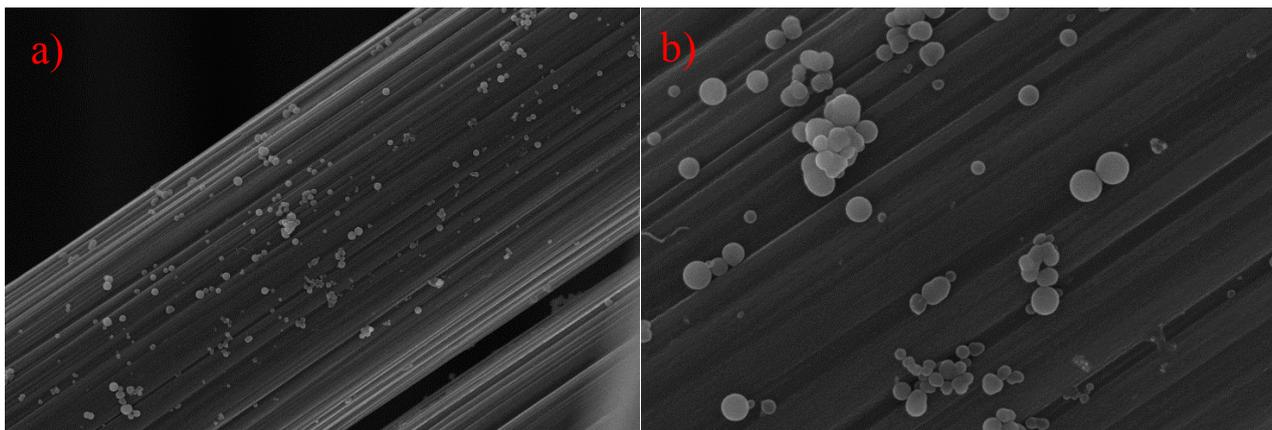


Figura 68: ingrandimento immagini SEM CF + 0.25 butvar con ingrandimenti 25 kX(a) e 100 kX(b)

L'analisi delle immagini derivate dalla scansione elettronica della superficie delle fibre ossidate con la miscela di solfonitrico e con l'aggiunto del polimero PVB rivela la presenza di un numero discretamente maggiore di quelli che possiamo ritenere dei nanooxions (vedi figure 67-68) rispetto a quello che si sarebbero ottenuti attraverso la degradazione del solo rivestimento polimerico delle fibre in PU.

Le stesse fibre ossidate con la miscela di solforico e nitrico e aggiunto di PVB sono state successivamente trattate termica in forno a 200 °C per 5 ore e dall'analisi al SEM possiamo notare come la percentuale di ricoprimento della fibre da parte dei nanooxions sia sensibilmente aumentato (vedi figure 69-70) probabilmente dovuto alle reazioni chimiche tra PVB che degrada e la superficie attivata della fibra che crea dei legami chimici tra le due specie carboniose altrimenti solo ancorate via interazioni deboli.

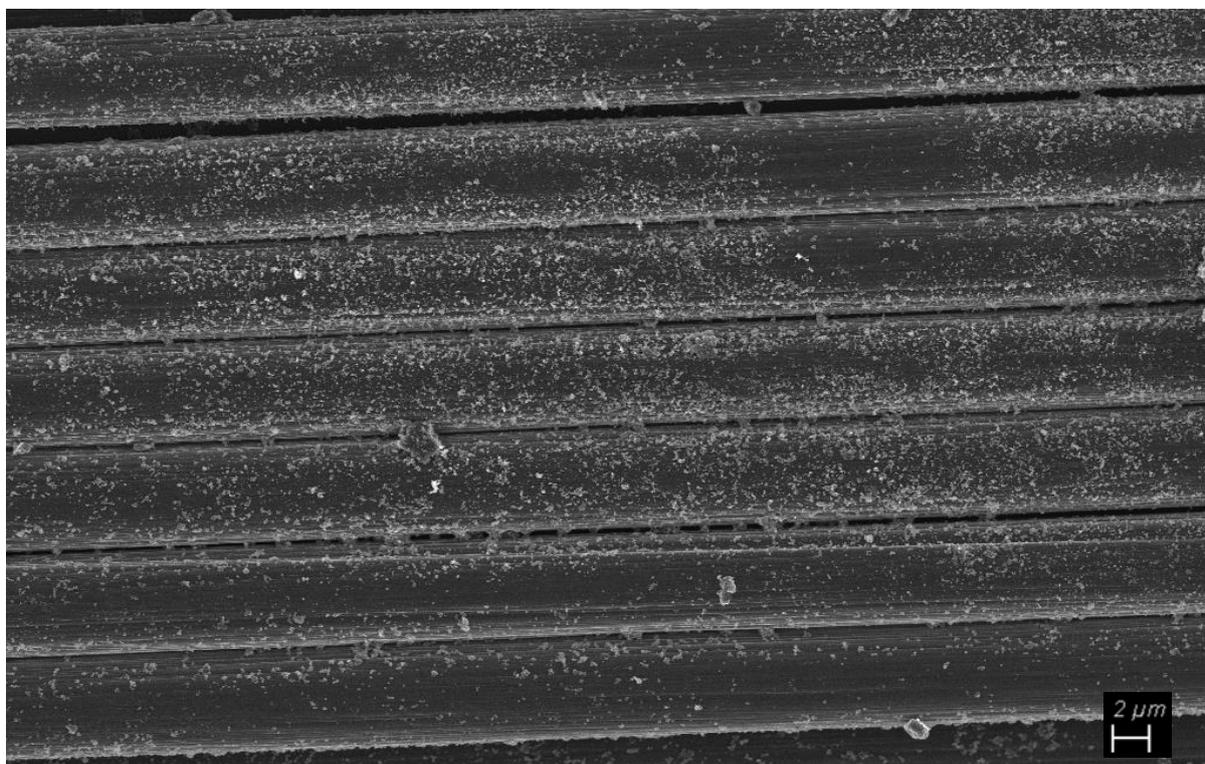


Figura 69: Immagine SEM fibre ox Solfonitrico+ 0.25 butvar con trattamento termico a 200 °C

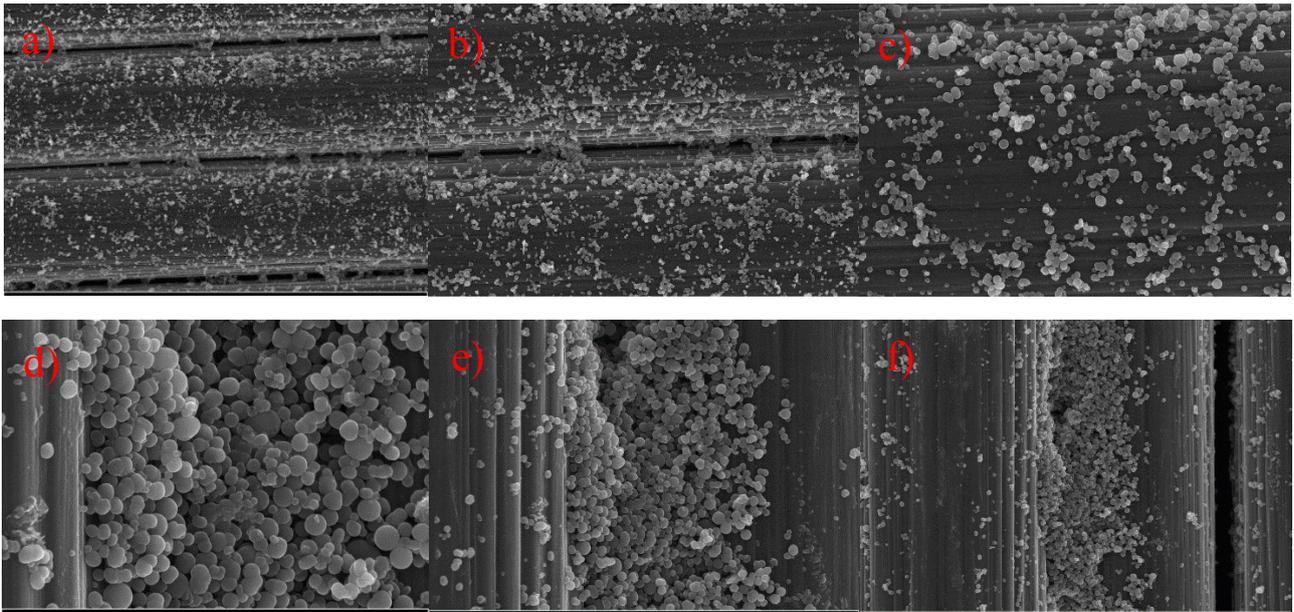


Figura 70: analisi SEM ingrandimento CF+0.25butvar+ trattamento termico con ingrandimento 15 kX(a) 25 kX(b) 50 kX(c) e 100 kX(d) 50 kX(e) 25 kX(f)

7.1.2 Analisi di immagine

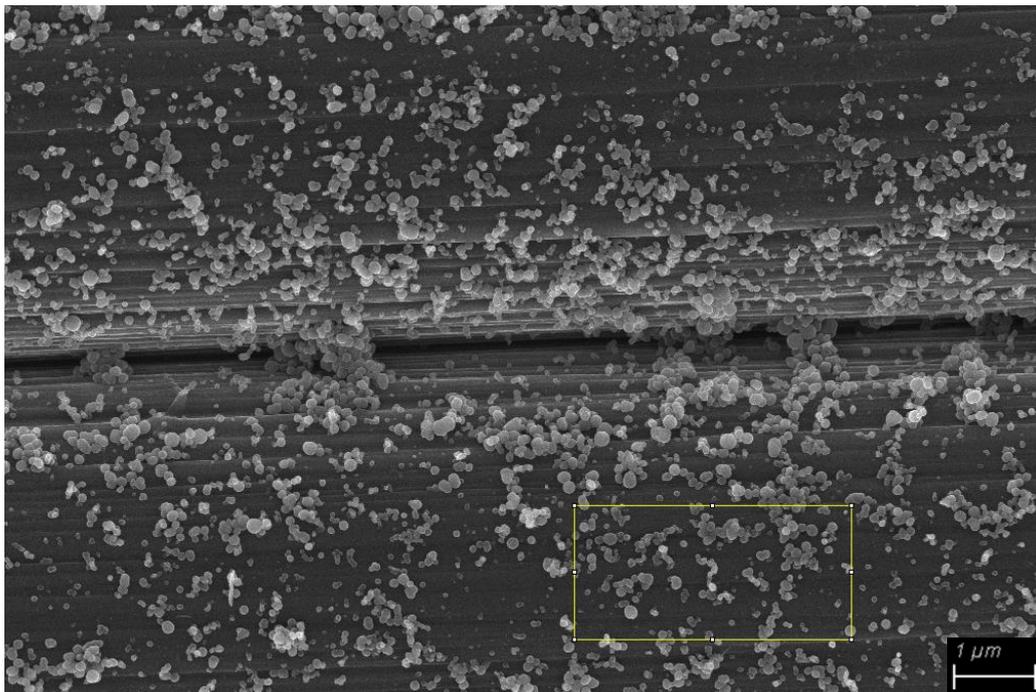


Figura 71: Porzione di fibra analizzata mediante software

Dall'analisi dell'immagine SEM attraverso un software (ImageJ) (vedi figura 71) contenente i carbon nanonions possiamo notare come il diametro medio delle particelle sia compreso tra 10 e i 30 nm (figura 72), le grosse aree rappresentate nel grafico sottostante rappresentano gli agglomerati di nanoparticelle che il software non riesce a analizzare ma in ogni caso ci danno un'idea di quanta superficie questi cluster di particelle occupino sulla fibra di carbonio.

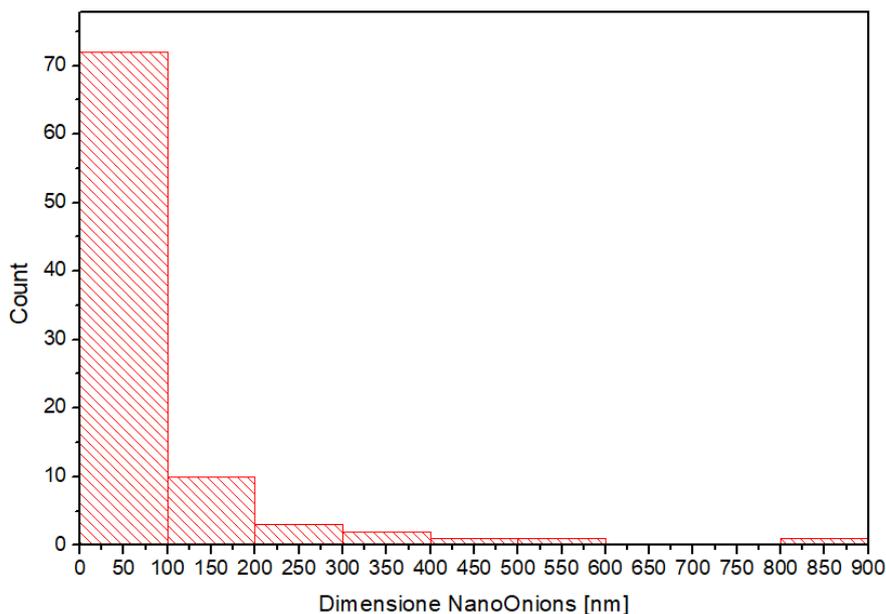


Figura 72: Analisi della dimensione media dei nanoOnions presenti sulla superficie della fibra

7.1.2.1 CF+CNTs + 0.25 g PVB e 0.50 g PVB

Nei grafici relativi a gli ultimi due trattamenti in cui sono stati inseriti tutti i tipi di rinforzo (fibre, nanotubi e nanoOnions) si può notare come la presenza del picco relativo alla presenza dei nanotubi sia di entità inferiore rispetto a quello dei nanoonions e a quello delle fibre. Nel caso del provino contenente lo 0.5 g di PBV si denota come il picco relativo ai carbon NanoOnions sia particolarmente pronunciato rispetto al medesimo campione con solo lo 0.25 g di PVB come è possibile dedurre dalle figure 73-74.

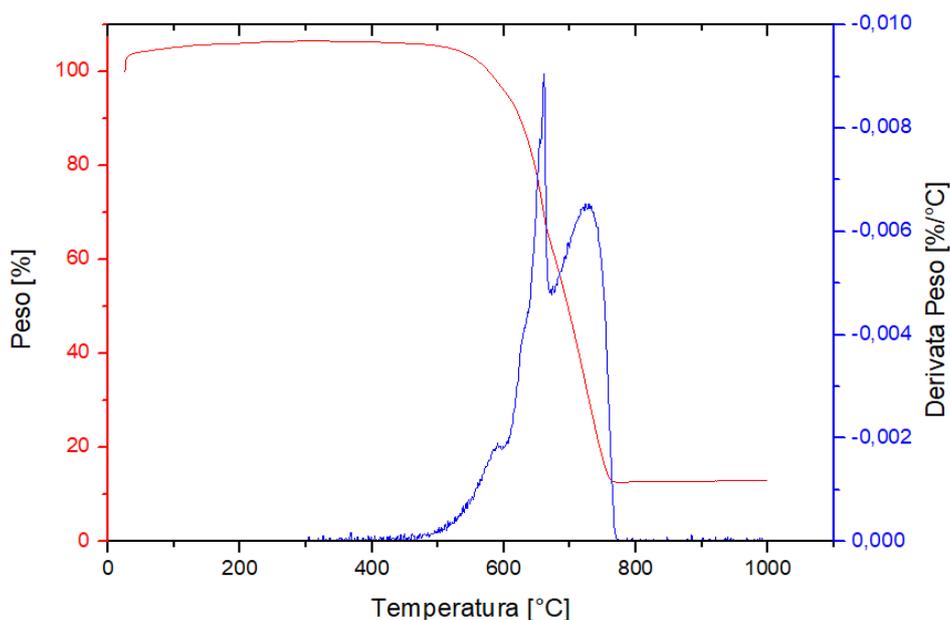


Figura 73: analisi TGA campione CF+CNTs+ 0,25 g PVB

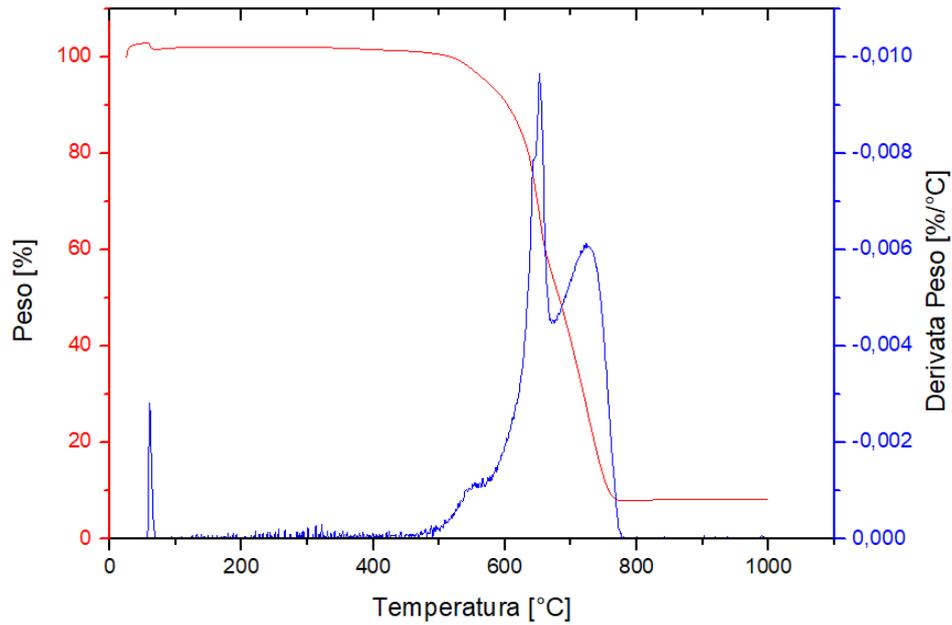


Figura 74: analisi TGA campione CF+CNTs+ 0,50 g PVB

Dunque, quello che si può ipotizzare da queste analisi preliminari è l'ottenimento di un rinforzo multiscala in cui sono presenti sia le fibre, sia i nanotubi, sia i nanoions. E' necessario però notare come la presenza di nanotubi sulla superficie sia notevolmente inferiore rispetto ai trattamenti senza la presenza del polimero.

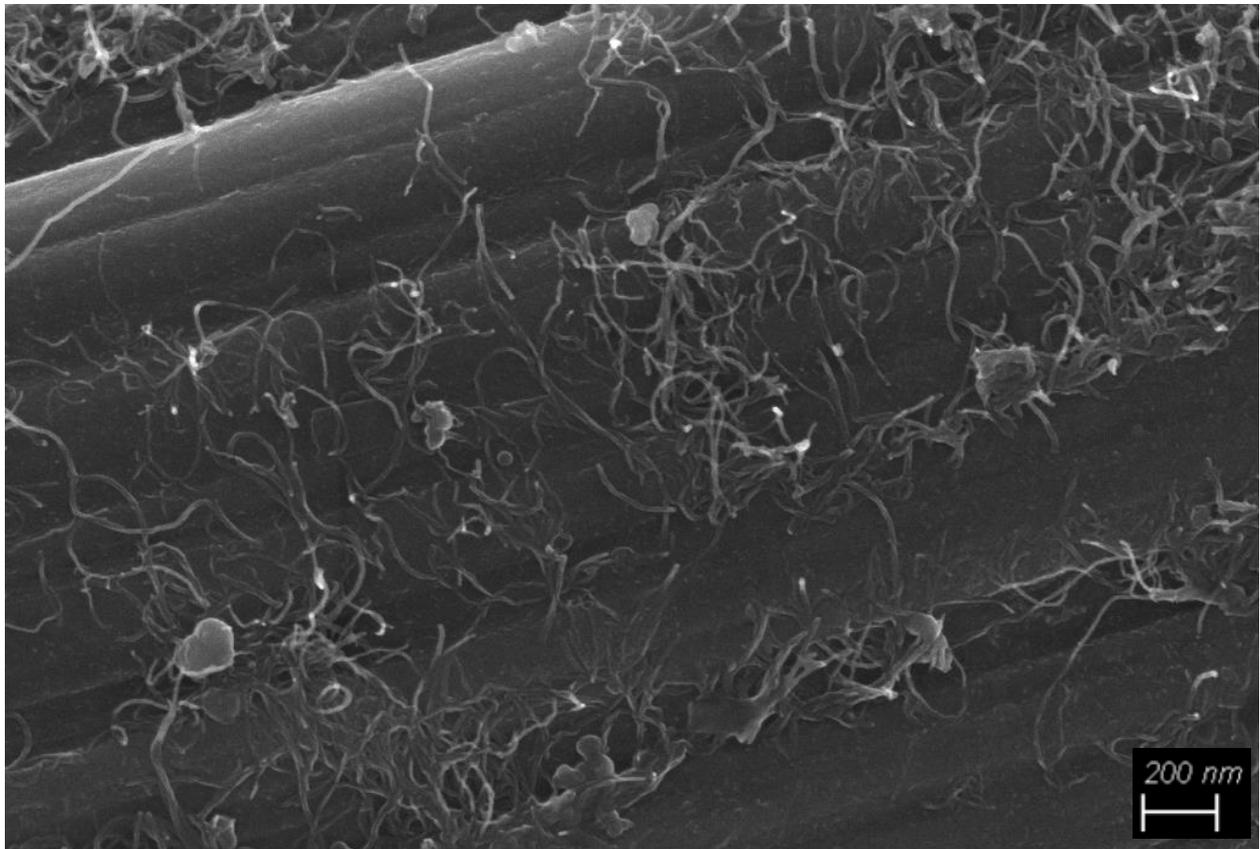


Figura 75: Immagine SEM CF+CNTs+ CNO (PVB 0.25 g)

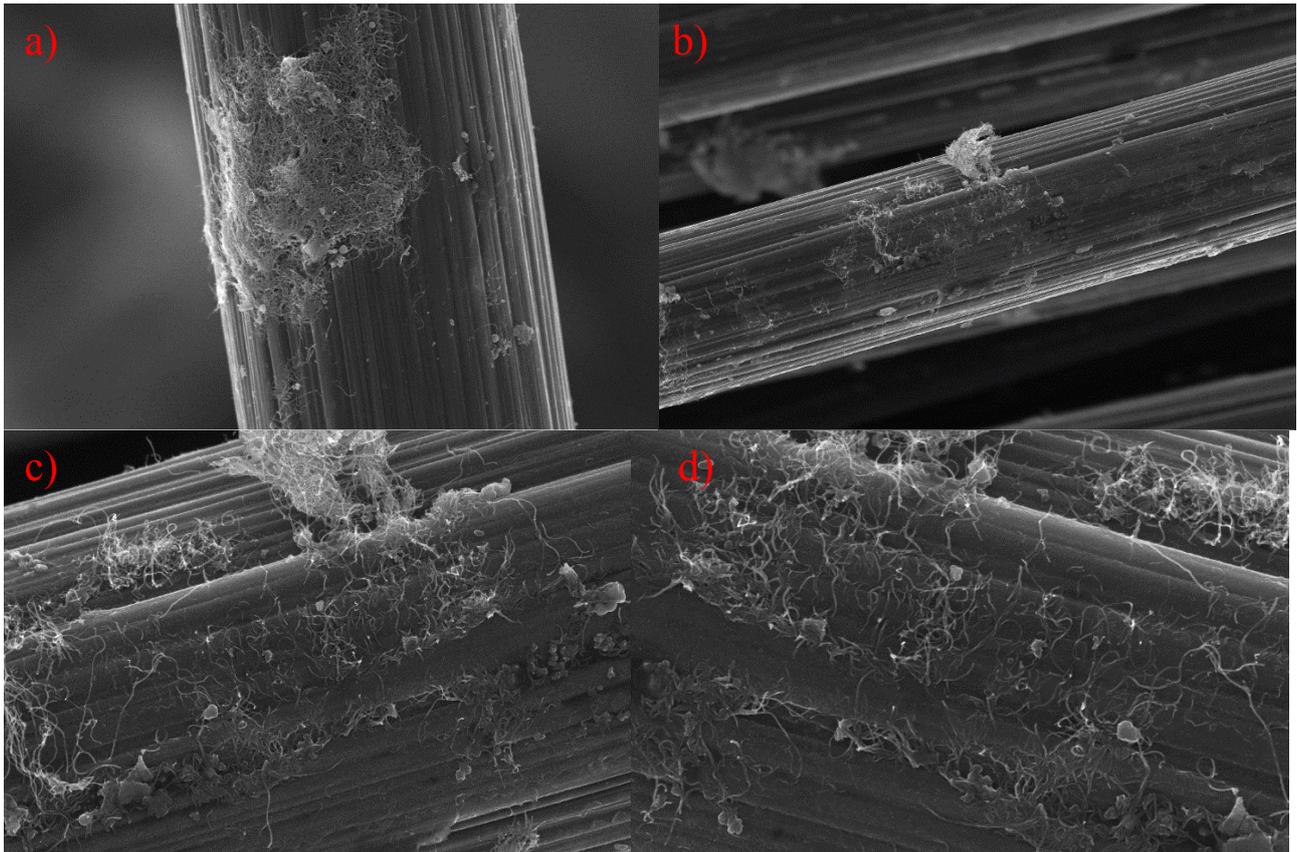


Figura 76: Immagini SEM ricoprimento fibra con CNTs e CNO (butvar 0.25 g) con ingrandimenti a 25 kX(a,b) e 50 kX(c) 75 kX(c) 50 kX(d)

Dalle immagini al SEM (figure 75-76) si può notare come il ricoprimento della fibra sebbene non ottimale ed omogeneo su tutta la superficie presenti entrambi i tipi di rinforzo ma con una considerevole riduzione della percentuale di NanoOnions.

Questo comportamento è probabilmente dovuto all'interazione tra solvente (acetone) e CNOs durante le operazioni di gocciolamento. I legami presenti tra la superficie della fibra e i CNOs non sono dei legami forti e le nanosfere possono essere facilmente scalzate dalla superficie se a contatto con solventi polari.

7.1.2.1.1 CF+ Butvar 0.5 trattamento termico a 200 °C

Dalle analisi al SEM del trattamento ossidativo delle CF raddoppiando la percentuale di Butvar presente si nota come la gran parte dei nanoOnion non riesca a rimanere adese alla superficie della fibra (figura 77) ad indicare nuovamente come i legami formati all'interfaccia tra CNO e CF siano molto deboli. Inoltre aver variato la percentuale di PVB ha portato ad avere instabilità durante la fase di riscaldamento (trattamento termico a 200 °C) con conseguente rammollimento della fase polimerica ancora presente.

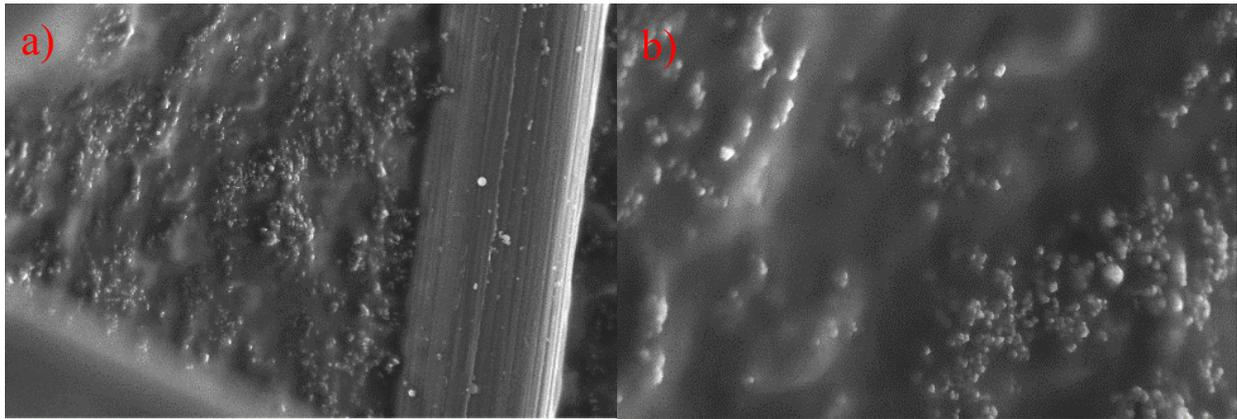


Figura 77: Immagini SEM CF+0.5 g PVB post trattamento termico

Per quanto concerne il trattamento termo ossidativo delle fibre di carbonio con i nanotubi e 0,5 g di PVB si può notare dalle immagini al SEM come la presenza di CNO sia incrementata rispetto al trattamento con 0.25 g di PVB , come mostrato in figura 78, ma rimanga comunque esigua per essere considerata un rinforzante multiscale.

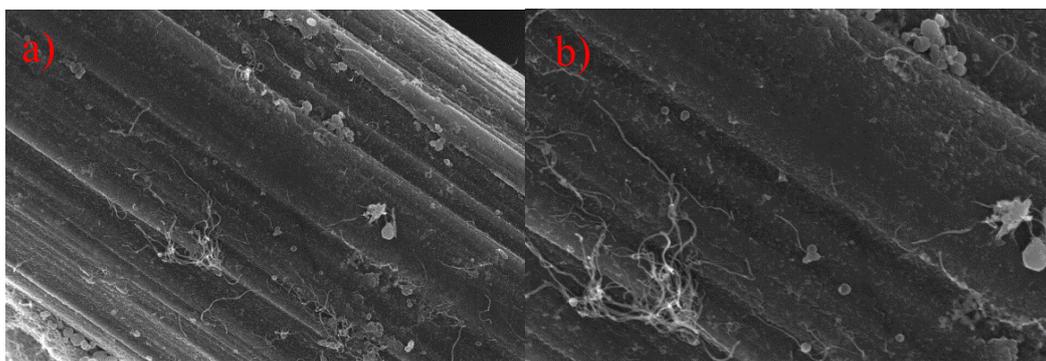
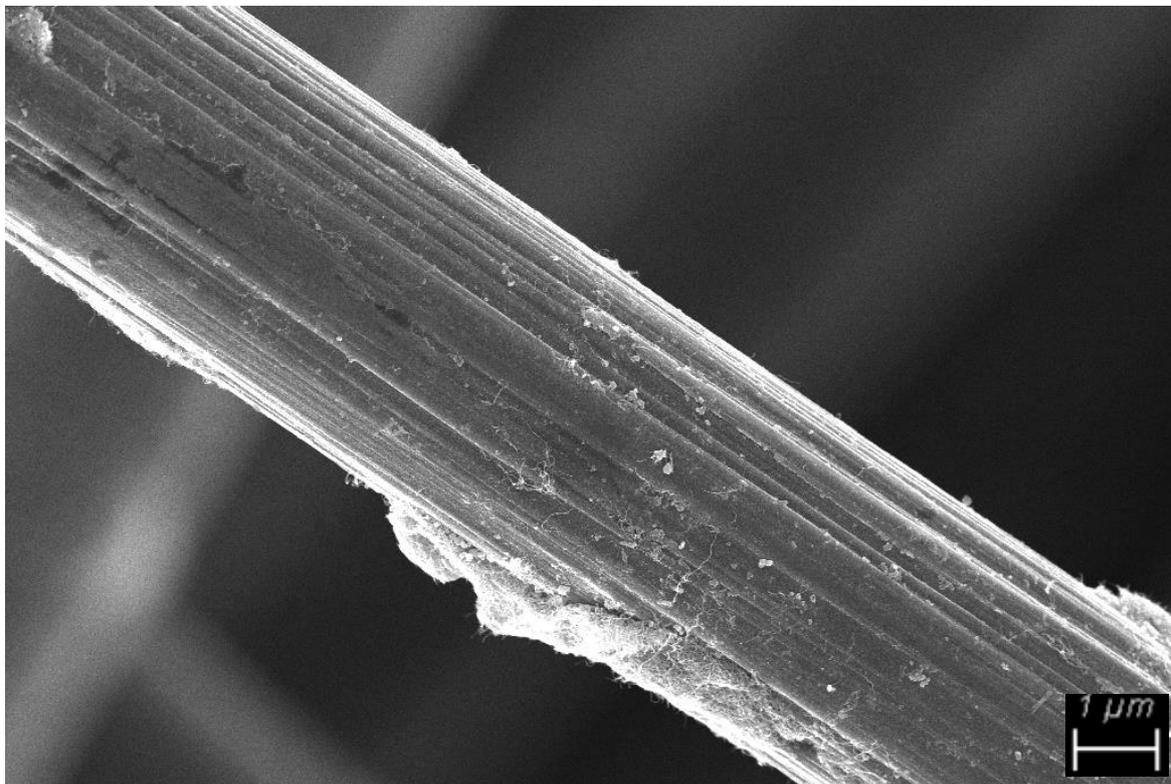


Figura 78: Immagine SEM CF+CNTs+ 0.5 g PVB con ingrandimenti 50 kX(a) 75 kX(b)

8 PROVE MECCANICHE

Le prove meccaniche sono state effettuate sui diversi campioni elencati in tabella 11 e ne sono state valutate le proprietà meccaniche a trazione.

	Composizione	Lunghezza [mm]	Larghezza [mm]	Spessore [mm]	S ₀ [mm ²]
B1	PVB	54	9	0,105	0,945
B2	PVB	54	9	0,1	0,9
B3	PVB	54	9	0,099	0,891
B4	PVB	54	9	0,099	0,891
B5	PVB	54	9	0,099	0,891
B6	PVB	54	9	0,099	0,891
CF1	PVB+CF	54	9	0,101	0,909
CF2	PVB+CF	54	9	0,1	0,9
CF3	PVB+CF	54	9	0,101	0,909
CF4	PVB+CF	54	9	0,1	0,9
CF5	PVB+CF	54	9	0,101	0,909
CF6	PVB +CF	54	9	0,101	0,909
FN1	PVB+CF+CNT	54	9	0,05	0,45
FN2	PVB+CF +CNT	54	9	0,049	0,441
FN3	PVB+CF+CNT	54	9	0,049	0,441
FN4	PVB+CF+CNT	54	9	0,049	0,441
FN5	PVB+CF+CNT	54	9	0,048	0,432
FN6	PVB+CF+CNT	54	9	0,05	0,45
FNO1	PVB+CF +CNO	54	9	0,063	0,567
FNO2	PVB+CF +CNO	54	9	0,075	0,675
FNO3	PVB+CF +CNO	54	9	0,07	0,63
FNO4	PVB+CF +CNO	54	9	0,07	0,63
FNO5	PVB+CF +CNO	54	9	0,08	0,72
FNO6	PVB+CF +CNO	54	9	0,073	0,657

Tabella 11: Elenco provini per le prove meccaniche di trazione

Per quanto concerne l'analisi dei dati delle prove meccaniche di trazione possiamo ritenere di una certa validità solo quelli riguardanti il PVB puro e con dispersione di fibre in quanto si sono incontrate difficoltà nella dispersione delle fibre funzionalizzate con i nanotubi e con i CNO all'interno dello slurry necessario all'ottenimento del tape. Dunque la scarsa dispersione del rinforzante non ha permesso di analizzare coerentemente i risultati meccanici in quanto non vi era un efficace rinforzo della matrice da parte delle fibre. Analizzando le prove di trazione dei provini contenenti il polimero puro si può notare come lo stress medio del polimero vada a fermarsi intorno ai 40 MPa con un allungamento a rottura medio di circa 3-4 mm per ciascun campione come è possibile vedere in figura 79.

Tutti i campioni hanno mostrato una frattura di tipo plastico in alcuni casi molto accentuata come nel caso dei campioni B5 e B6 che mostrano una sorta di plateau plastico prima della rottura come mostrato in figura 80.

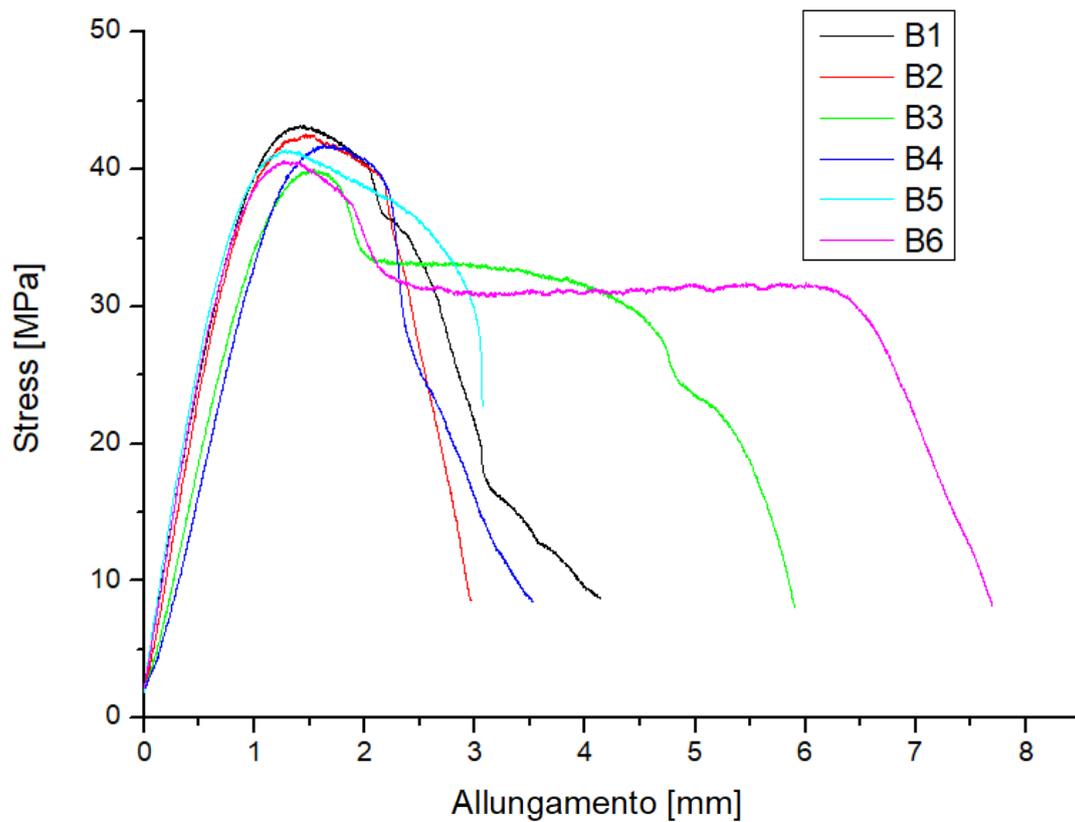


Figura 79: Prove di trazione per i provini contenuti solo polimero (PVB)

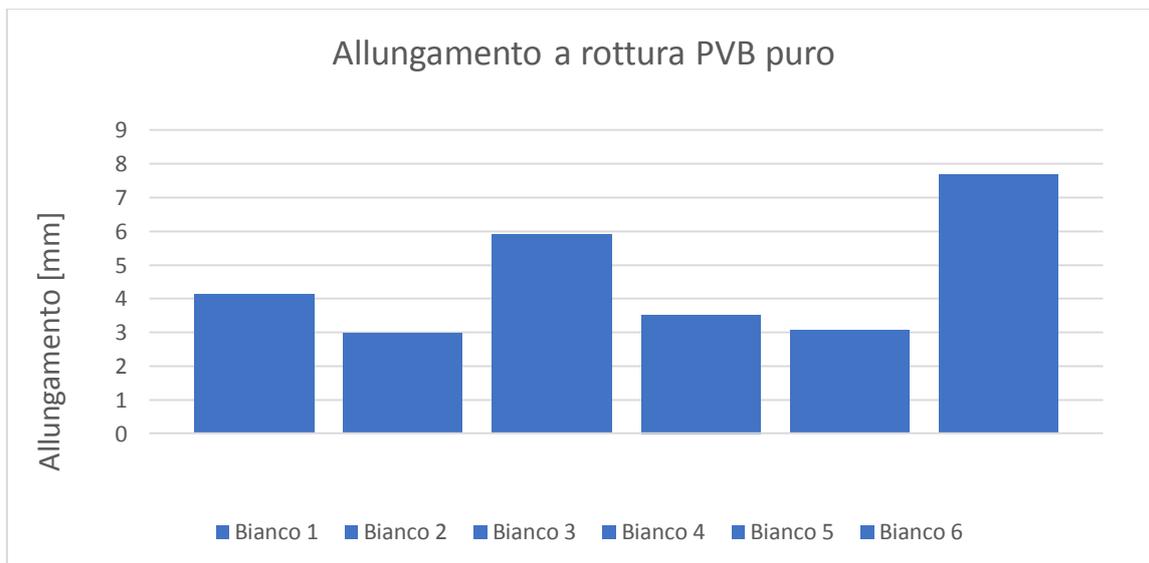


Figura 80: Confronto allungamento a rottura dei provini con PVB puro

Per quanto concerne le prove meccaniche effettuate sui provini di composito contenente le fibre di carbonio non funzionalizzate possiamo osservare come lo sforzo sentito dal provino aumenti di

diversi MPa a seguito dei meccanismi di rinforzo dovuti alla presenza del rinforzante come mostrato in figura 81. A migliorare questa condizione vi è la presenza di uno strato di poliuretano sulla superficie delle fibre che garantisce un'ottima adesione tra matrice e fibre e quindi una migliore distribuzione dello sforzo. Sebbene sia presente una distribuzione dei risultati si può notare come al crescere dello stress l'allungamento a rottura del provino tenda a diminuire passando dai 4 mm del PVB pure a circa i 2 mm per il composito (figura 82).

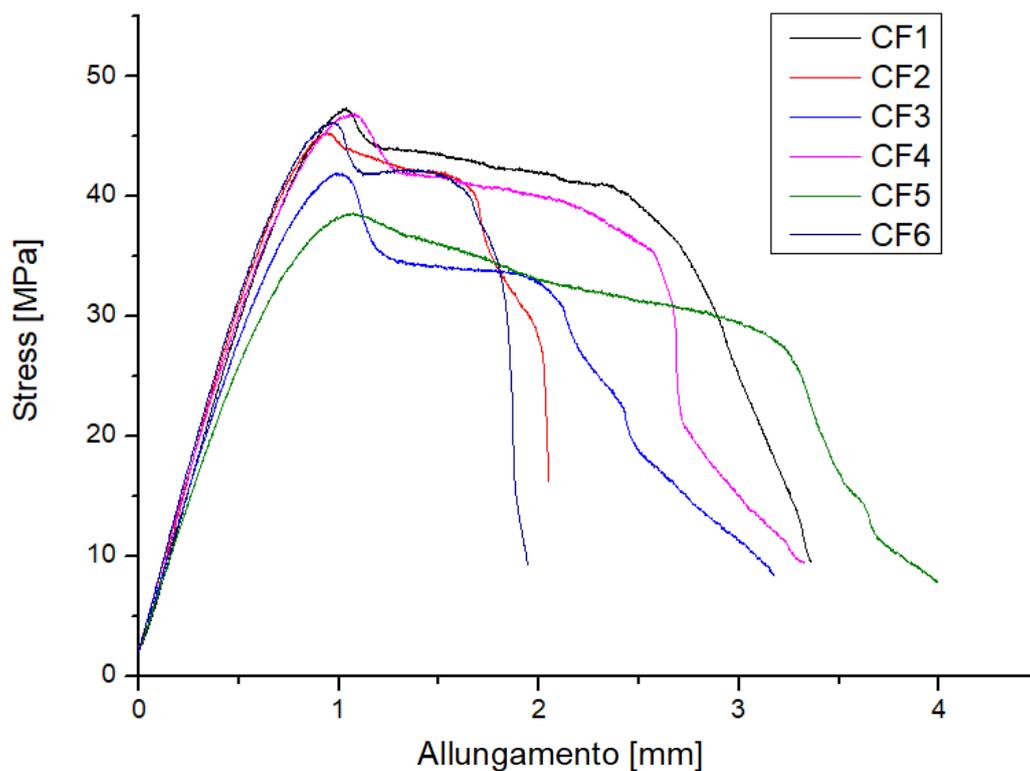


Figura 81: Prove meccaniche provini PVB+CF

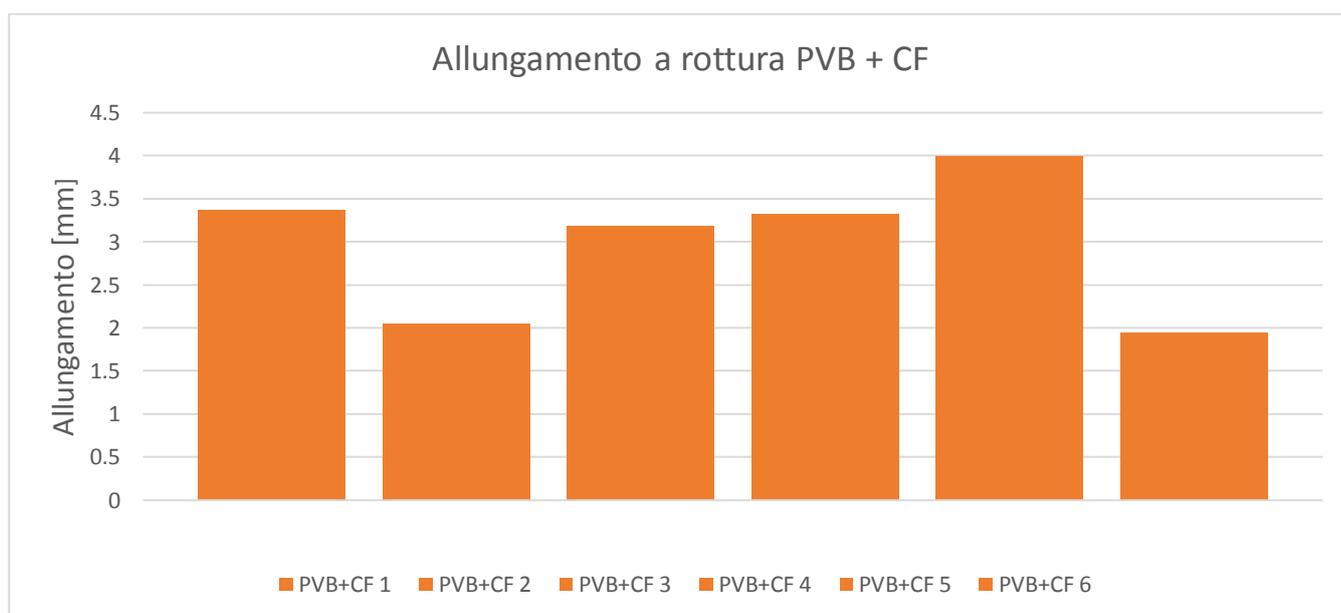


Figura 82: Confronto allungamento a rottura dei provini PVB+CF

In merito alle prove meccaniche eseguite del composito con rinforzo multiscala, in questo caso con presenza di nanotubi, si può notare come la presenza del rinforzo porti ad un aumento significativo dell'allungamento a rottura del campione passando dai 2 mm per le fibre non ossidate fino a valori compresi tra i 6 e gli 8 mm (figura 83). Dunque l'aggiunta del rinforzante multiscala, sebbene non ben disperso, permette al composito di assorbire una quantità di energia maggiore, risultando in qualche modo da fattore tenacizzante. (figura 84).

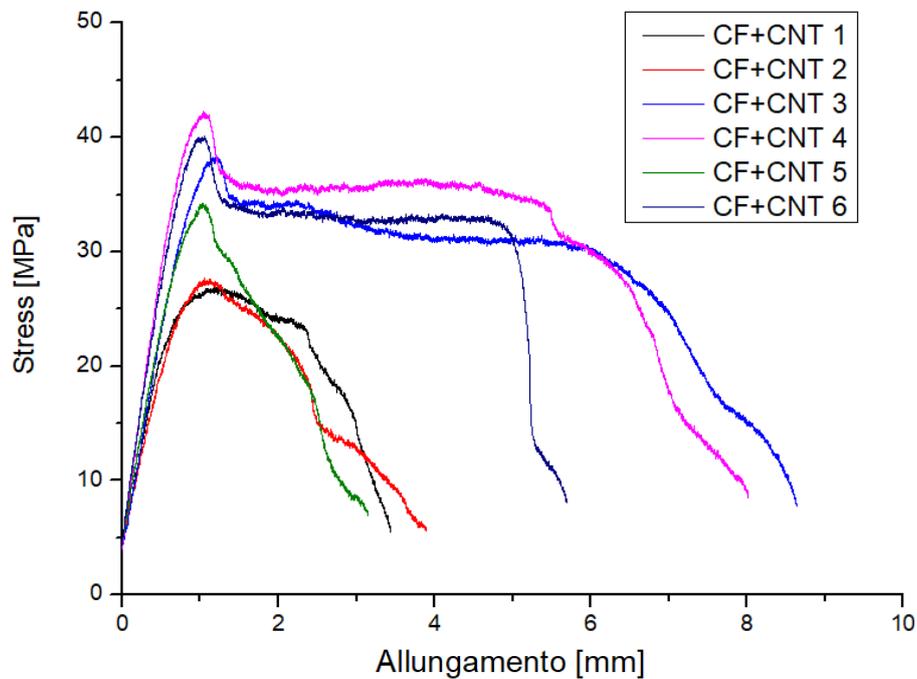


Figura 83: prove meccaniche con provini PVB+CF+CNTs

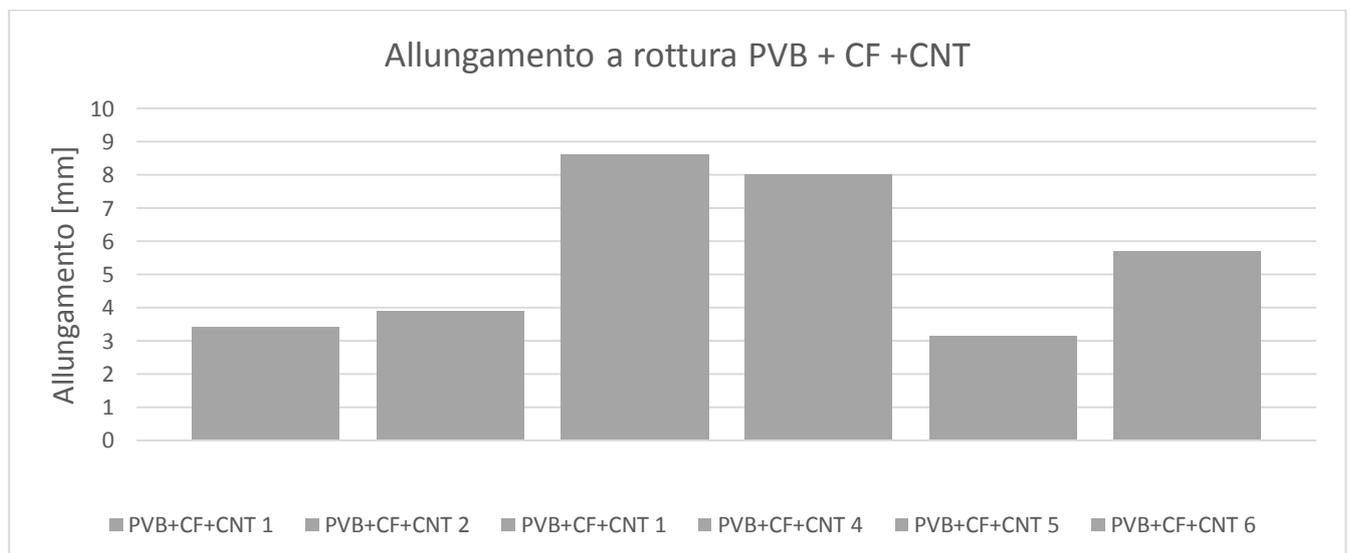


Figura 84: Confronto allungamento a rottura dei provini PVB+CF+CNT

Le prove di trazione sul composito multiscala contenente i carbon nanoOnions denota come la presenza del rinforzo nanometrico permetta di ottenere un elevatissimo allungamento a rottura del provino probabilmente dovuto alla presenza di nanosfere che agisco sulla matrice del polimero come plasticizzante.

Lo sforzo a rottura resta a comparabile a quello del polimero puro ma l'allungamento dello stesso varia da un minimo del 20% della lunghezza totale del provino (10 mm) ad un massimo del 36% (19.5 mm) aumentando notevolmente l'energia assorbita dal composito prima della frattura visibile dalla figura 85. Questo effetto tenacizzante può essere visto anche come risultante della dispersione dei CNO all'interno della matrice polimerica, in quanto come descritto in precedenza l'adesione tra fibra e nanoparticelle non è stabile se messe a contatto con solventi polari (etanolo utilizzato per la creazione dello slurry polimerico). In definitiva la presenza di NanoOnions tra le catene polimeriche del PVB permette alle stesso di scorrere con più facilità se sottoposte a trazione come si può notare dalla figure 86-87.

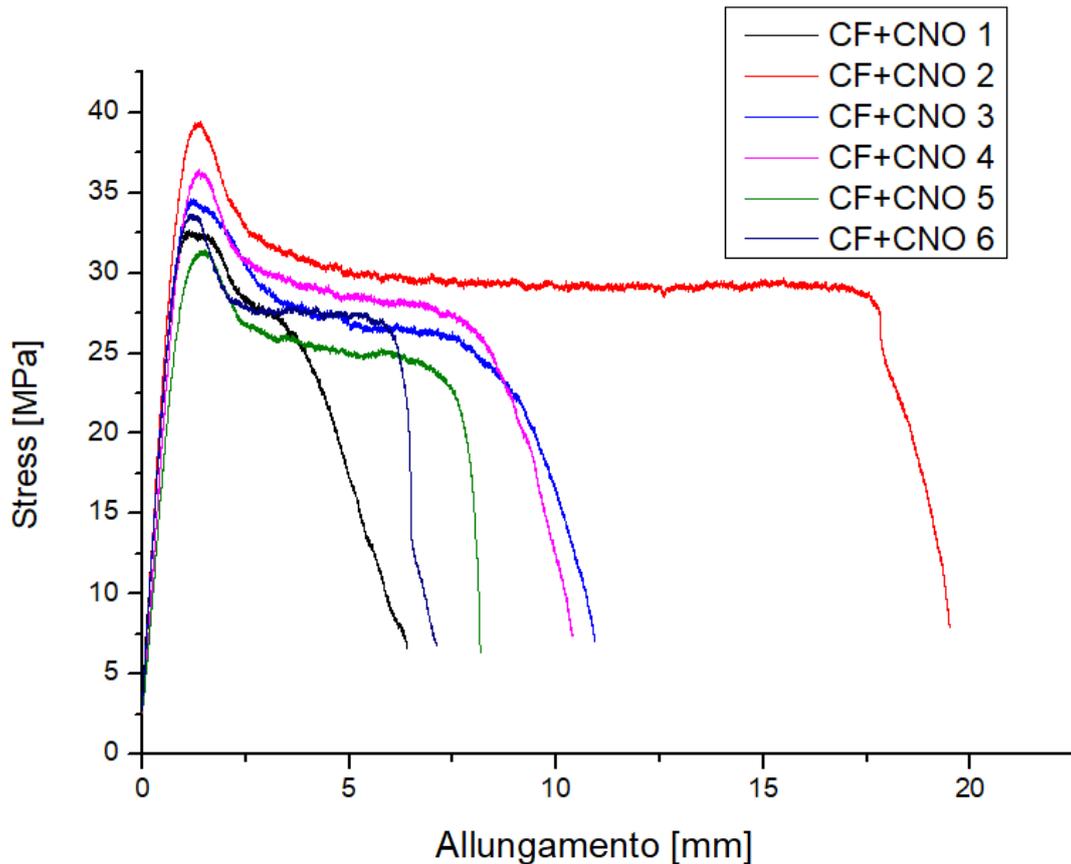


Figura 85: Prove meccaniche provini CF+CNOs



Figura 86: Effetto plasticizzante dei CNO

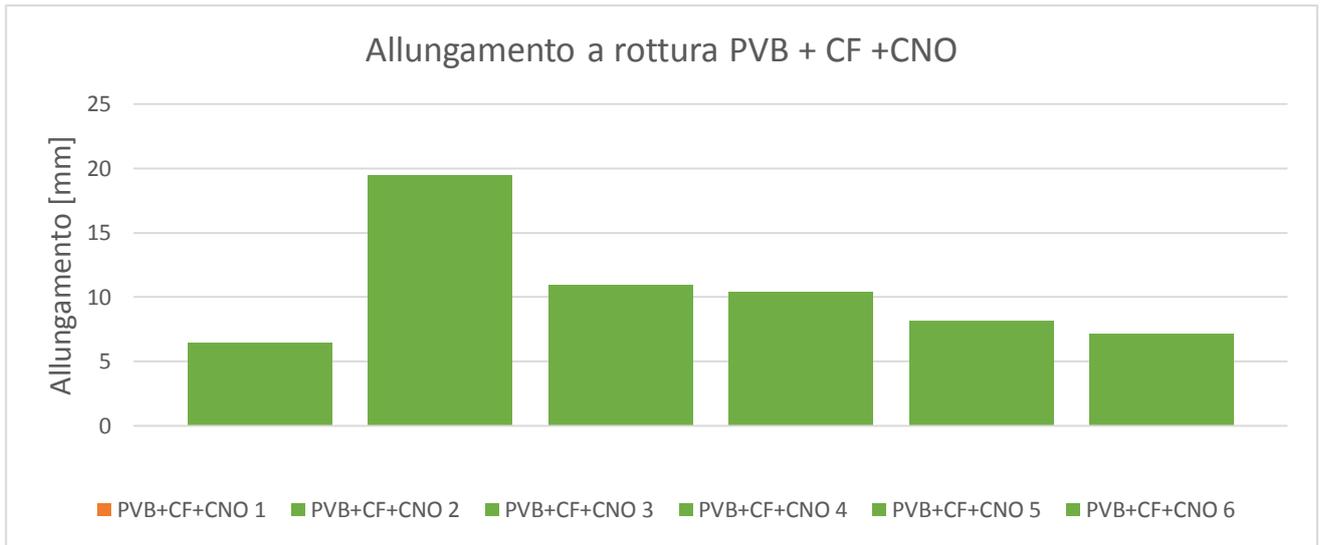


Figura 87: Confronto allungamento a rottura dei provini PVB+CF+CNO

In conclusione, andando ad analizzare i vari compositi si può notare come la presenza del rinforzo fornito dalle fibre non ossidate permetta al composito di resistere a valori di sforzo a rottura maggiori mentre l'utilizzo di un rinforzante multiscala, sia esso effettuato con nanotubi sia con CNO, permetta di ottenere una tenacizzazione del composito come indicato in figura 88-89.

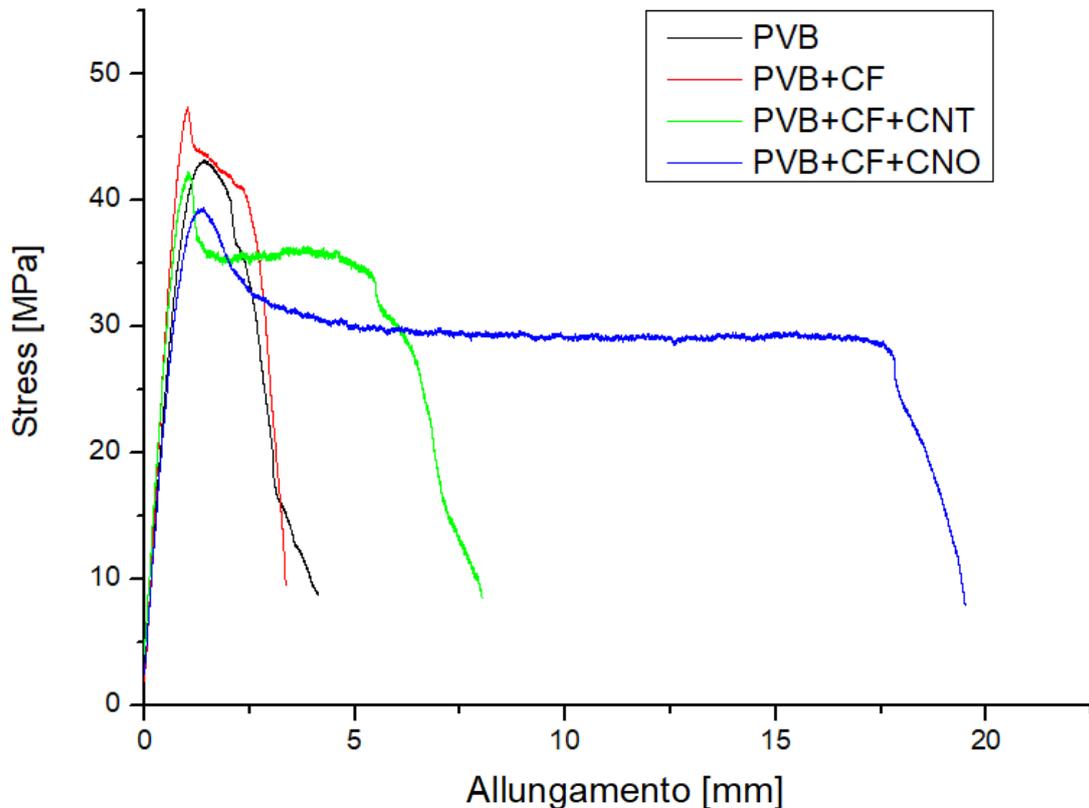


Figura 88: Prove meccaniche confronto

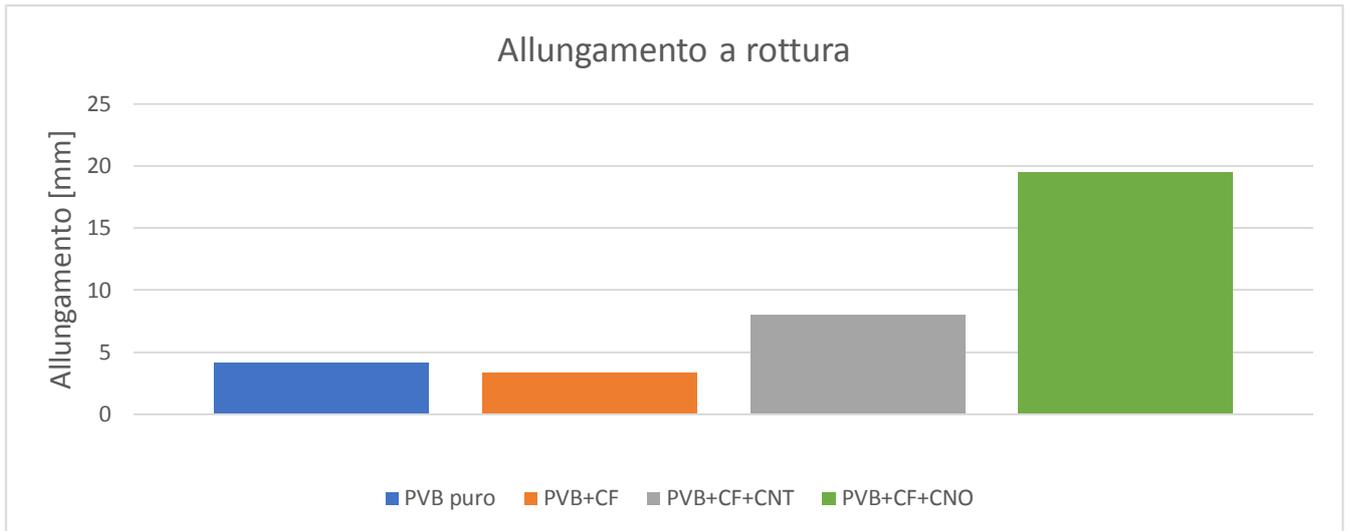


Figura 89: Confronto allungamento a rottura

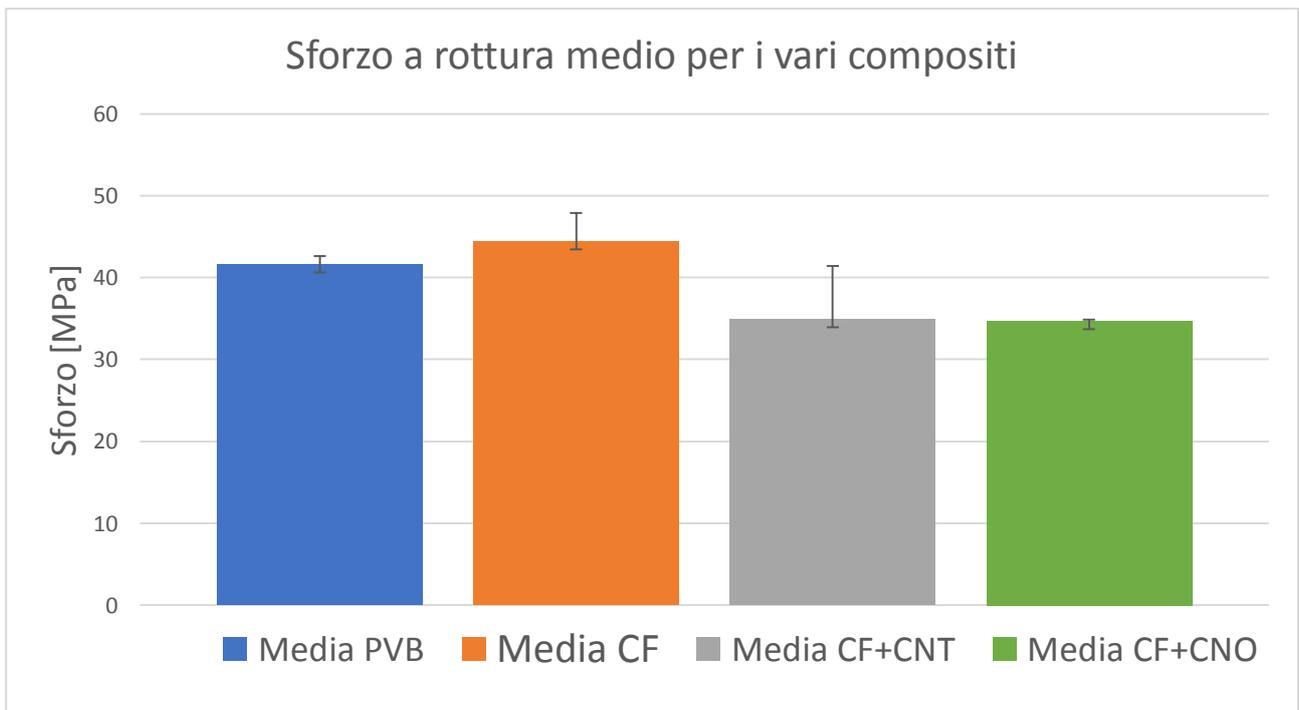


Figura 90: Confronto sforzo a rottura medio

In conclusione, per quanto concerne l'analisi dei valori medi degli sforzi a rottura dei vari compositi si può notare come il rinforzo sia efficace solo nel caso dell'aggiunta di fibre non trattate mentre utilizzando il rinforzo multiscala CF+CNT e CF+CNO i valori ottenuti sono di diversi MPa inferiori rispetto al polimero senza rinforzo ergo risultano non compatibili con i dati teorici. Inoltre, per quanto riguarda i dati in merito al composito contenente CF e CNT possiamo notare come ci siano una notevole dispersione dei dati raccolti con una deviazione standard di 6.4 MPa, ergo i dati raccolti in merito a questo composito non possono essere ritenuti attendibili. Nel caso del composito con i CNO invece la deviazione standard è di circa 3 MPa ergo possiamo ritenere i dati ottenuti più affidabili e convalidare in parte la teoria della plasticizzazione della matrice polimerica grazie alla presenza di nanoparticelle carboniose.

9 Conclusioni

Il lavoro svolto durante questa tesi evidenzia come nonostante sia possibile ottenere la funzionalizzazione delle fibre e dei nanotubi di carbonio variando opportunamente la miscela acida utilizzata ottenendo dei risultati discreti per quanto concerne l'adesione dei CNTs sulla superficie della fibra, il metodo che risulta più efficace, sia analizzando i dati delle TGA effettuate sia tramite osservazione al SEM, è quello che prevede l'utilizzo di acido solforico (H_2SO_4) in combinazione con l'acido nitrico (HNO_3). Inoltre, si è riusciti a valutare quale fosse il miglior metodo per l'ottenimento delle nanoparticelle di carbonio sfruttando la degradazione del polimero utilizzato (PVB) tramite attacco acido con ottenimento di nanosfere polimeriche successivamente carbonizzate mediante trattamento termico a 200 °C.

Per quanto concerne la fase di realizzazione dei provini per le prove meccaniche di trazione tramite tecnica di tape casting si è potuto osservare come la presenza dei rinforzanti nanometrici vada ad influire negativamente sulla capacità di dispersione di quest'ultimo all'interno dello slurry polimerico, con il risultato di un composito con una minor presenza di rinforzo rispetto al valore atteso. Dai risultati delle prove meccaniche si è notato come la presenza di un rinforzante nanometrico vada ad influire positivamente sulla tenacizzazione del composito riuscendo ad incrementare l'energia assorbita a frattura dal provino, risultando quindi in un aumento dell'allungamento a rottura di quest'ultimo senza eccessive variazioni dello stress a rottura del composito.

Inoltre, nel caso dei Carbo NanoOnions si può ipotizzare che la scarsa adesione di quest'ultimi sulla superficie della fibra possa portare ad una loro dispersione all'interno della matrice polimerica portando come risultato un effetto plasticizzante sul composito.

10 Bibliografia

1. *Nano- and micromechanical properties of hierarchical biological materials and tissues*. Buehler, Markus J. 2007, Journal of Materials Science.
2. **Technology, National Institute of Standards and**. NIST. [Online] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7440440>.
3. **Peter Atkins, Tina Overton, Jonathan Rourke, Mark Weller, Fraser Armstrong**. *Chimica inorganica*. s.l. : Zanichelli, 2012.
4. **Chimicamo**. [Online] <https://www.chimicamo.org/chimica-generale/grafite.html>.
5. **Ali, Bansi Dhar Malhotra and Md. Azahar**. *Nanomaterials for Biosensors Fundamentals and Applications*. s.l. : Elsevier, 2018.
6. **Wikipedia**. [Online] https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fen.wikipedia.org%2Fwiki%2FGraphene&psig=AOvVaw0pu9sL_Pdmqghc2wdJsV9M&ust=1584292034442000&source=images&cd=vfe&ved=0CAIQjRxqFwoTCMD3hfW5mugCFQAAAAAdAAAAABAR.
7. *Carbon Fibres: Production, Properties and Potential Use*. Goel, Pooja Bhatt and Alka. 2017.
8. *Rayon The First Semi-synthetic Fiber Product*. KAUFFMAN, GEORGE B. 1993, Vol. 70.
9. **Kim, Chang-Soo, Randow, Charles, Sano, Tomoko**. *Hybrid and Hierarchical Composite Materials*. s.l. : Springer, 2015.
10. **G. Sala, L. Di Landro, A. Airoidi, P. Bettini**. *TECNOLOGIE E MATERIALI AEROSPAZIALI – Ver. 01*.
11. *PAN-BASED CARBON FIBERS-PRESENT STATE AND TREND OF THE TECHNOLOGY FROM THE VIEWPOINT OF THE POSSIBILITIES AND LIMITS TO INFLUENCE E TO CONTROL THE FIBER PROPERTIES BY THE PROCESS PARAMETERS*. FITZER, E. 1989.
12. *SYNTHETIC TEXTILE FIBERS*.: Chen, J. 2015.
13. *A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber*. M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa. 2007.
14. *Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon*. N. Yusofa, A.F. Ismaila,, 2012, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.
15. *Study and Analysis of Carbon Fiber Recycling*. HEIL, JOSEPH PAUL. Dr. Jerome J. Cuomo. 2011.
16. *THE EFFECT OF PROCESSING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CARBON FIBER*. EDIE, D.D. 1997.
17. *Properties of Carbon Fibers*. *CARBON FIBER COMPOSITES*.
18. *A Review of Methods for Improving the Interfacial*. KARDOS, LONG-GUI TANG and JOHN L. 1996, Materials Research Laboratory Department of Chemical Engineering Washington University.
19. *Spectroscopic studies of porphyrin functionalized multiwalled carbon*. Marco Zannotti , Rita Giovannetti, Chiara Anna D'Amato, Elena Rommozzi. 2016, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.
20. *Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application*. RODNEY ANDREWS, * DAVID JACQUES, DALI QIAN, AND TERRY RANTELL. 2002, University of ^{Kentucka} Center for Applied Energy Research.
21. *Structural, electronic, optical and vibrational properties of nanoscale carbons and nanowires*. MiltonW Cole, Vincent H Crespi, Mildred S Dresselhaus, Gene Dresselhaus, John E Fischer, Humberto R Gutierrez6, KKojima, Gerald D Mahan, ApparaoM Rao, Jorge O SofoM Tachibana, K Wako and Qihua Xiong. 2010.
22. [Online] <http://www.chimdocet.it/solido/file3g.htm>.
23. *Determination of Carbon Nanotube Modification by TG-MS and Pyrolysis-GC/MS*. Lineberry, Quentin. 2004.
24. *Electronic properties of single walled carbon nanotubes synthesized by laser ablation*. Ncube, Siphophile. 2013.
25. *Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth*. Catherine Journet¹, Matthieu Picher² and Vincent Jourdain^{3,4}. 2012, Nanotechnology .
26. *Role of Reaction and Factors of Carbon Nanotubes Growth in Chemical Vapour Decomposition Process Using Methane—A Highlight*. V.M. Sivakumar, Abdul Rahman Mohamed, Ahmad Zuhairi Abdullah, Siang-Piao Chai. 2010, Journal of Nanomaterials.

27. *Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes*. John H. Lehman a , , Mauricio Terrones b,c, Elisabeth Mansfield d, Katherine E. Hurst e, Vincent Meunier. 2011, Carbon.
28. *Mechanical Damage of Carbon Nanotubes by Ultrasound*. K.L. Lu, R.M. LAGO, Y.K. CHEN and M.L.H. GREEN, P.J.F. HARRIS and S.C. TSANG. 1996.
29. *Ultrasonic oil recovery and salt removal from refinery tank bottom sludge*. Jianbing Li, Ronald W Thring. 2014, Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering.
30. *Functionalization of Carbon Nanotubes Using Nitric Acid Oxidation and DBD Plasma*. M. Vesali Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, O. Alizadeh Sahraei, F. Pourfayaz, and S. Mosadegh Sedghi. 2009, World Academy of Science, Engineering and Technology.
31. *Surface modification and grafting of carbon fibers: A route to better interface*. Nischith Raphaela, K. Namrathaa, B.N. Chandrashekarb, Kishor Kumar SadasivunicDeepalekshmi Ponnammad, A.S. Smithae, S. Krishnavenif, Chun Chengb, K. Byrappaa, . 2018, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.
32. *Fiber-Reinforced Polymer Composites*:. Dipen Kumar Rajak, Durgesh D. Pagar , Pradeep L. Menezes and Emanoil Linul. 2019.
33. Olagoke Olabisi, Kolapo Adewale. Polyvinyl Butyral. *Handbook of Thermoplastics*. s.l. : CRC Press, 2015.
34. *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*. V. Datsyuka, M. Kalyvaa, K. Papagelisb, J. Partheniosa, D. TasisbA. Siokoua, I. Kallitsisa, C. Galiotisa, . 2008, Carbon.
35. *Effect of Carboxylic Functional Group Functionalized on Carbon Nanotubes Surface on the Removal of Lead from Water*. Muataz Ali Atieh, Omer Yehya Bakather, Bassam Al-Tawbini, Alaadin A. Bukhari, Faraj Ahmad Abuilaiwi, and Mohamed B. Fettouhi. 2010.
36. *A chemical method to graft carbon nanotubes onto a carbon fiber*. Abdelghani Laachachi , Alexandre Vivet , Gérard Nouet , Bessem Ben Doudou Christophe Poilâne , Jun Chen , Jin Bo bai , M'Hamed Ayachi . 2008.
37. *Preparation of hierarchical material by chemical grafting of carbon nanotubes onto carbon fibers*. Luca Lavagna* , Daniele Massella, Matteo Pavese. 2017.
38. *Amino group introduction onto multiwall carbon nanotubes by NH₃/Ar plasma treatment*. Changlun Chen, Bo Liang , Di Lu , Akihisa Ogino a, Xiangke Wang , Masaaki Nagatsu . 2009.
39. *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*. V. Datsyuka, M. Kalyvaa, K. Papagelisb, J. Partheniosa, D. Tasisb, I. Kallitsisa. Galiotisa, . 2008, Carbon.
40. *Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers*. Z.R. Yueb, W. Jianga, L. Wangb, S.D. Gardnerb, C.U. Pittman Jr.a , . 1999, Carbon.
41. *CHEMICAL MODIFICATION OF CARBON FIBER SURFACES BY NITRIC ACID OXIDATION FOLLOWED BY REACTION WITH TETRAETHYLENEPENTAMINE*. C. U. PITTMAN, B. Wub and S. D. GARDNER. 1996, Carbon.
42. *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*. V. Datsyuka, M. Kalyvaa, K. Papagelisb, J. Partheniosa, D. TasisbA. Siokoua, I. Kallitsisa, c, C. Galiotisa. 2008, Carbon.
43. —. V. Datsyuka, M. Kalyvaa, K. Papagelisb, J. Partheniosa, D. TasisbA. Siokoua, I. Kallitsisa, c, C. Galiotisa. 46, 2008, Carbon.
44. *Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled carbon nanotubes*. Liu, Yun Peng† and Hewen. 2006.
45. *An Overview of Production and Development of Ceramic Membranes*. Sh.K. Amin, Mai Hassan, H. Abdallah. 2016.
46. [Online] <https://polymerinnovationblog.com/thermoset-cure-kinetics-part-7-tga-kinetics/>.
47. *Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles*. Joshi, Mangala. 2008.
48. [Online] <https://m.tensiontestmachine.com/quality-10209527d-600-kn-hydraulic-universal-testing-machine-bending-tensile-compression-tester>.
49. Kim, Chang-Soo, Randow, Charles, Sano, Tomoko (Eds.). *Hybrid and Hierarchical Composite Materials*. s.l. : Springer, 2015.

