



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

A.a. 2022/2023

Sessione di Laurea Ottobre 2023

**Materiali vetrimerici a base di olio di
ricino epossidato in presenza di
nanotubi di carbonio**

Relatore:

Prof. Marco Sangermano

Candidato:

Gabriele Palazzo

INDICE

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE AI MATERIALI PLASTICI	1
1.1 Polimeri.....	1
1.2 Termoplastici e termoindurenti	2
1.3 Polimeri termoindurenti fotopolimerizzabili	3
1.4 Vetrimeri.....	3
1.4.1 Strutture covalenti adattabili.....	4
1.4.2 CANs dissociativi “vitrimers-like”	7
1.4.3 Reazioni di transesterificazione dinamica	8
1.4.4 Vetrimeri a base di oli vegetali.....	9
1.5 Scopo del lavoro di Tesi.....	11
CAPITOLO 2: MATERIALI E METODI	12
2.1 Materiali	12
2.2 Preparazione delle formulazioni	13
2.2.1 Dispersione dei nanotubi di carbonio	13
2.3 Metodi di caratterizzazione.....	14
2.3.1 Foto calorimetria a scansione differenziale (Foto-DSC)	14
2.3.2 Spettroscopia a infrarossi in trasmissione (FTIR)	15
2.3.3 Analisi dinamo meccanica (DMTA)	17
2.3.4 Misure di resistenza a trazione	17
2.3.5 Prove di conducibilità elettrica	18
2.3.6 Prove di rilassamento degli sforzi	18
CAPITOLO 3: RISULTATI E DISCUSSIONE	20
3.1 Caratterizzazione della cinetica di fotoreticolazione	20
3.2 Caratterizzazioni termomeccaniche e meccaniche.....	24
3.2.1 Proprietà termomeccaniche	24
3.2.2 Resistenza a trazione	27
3.3 Conducibilità elettrica	29
3.4 Analisi del comportamento vetrimerico.....	31
CAPITOLO 4: CONCLUSIONI	32
BIBLIOGRAFIA	34

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE AI MATERIALI PLASTICI

1.1 Polimeri

I polimeri rappresentano una vasta gamma di materiali, comunemente noti come “plastica”, ampiamente utilizzati nell’industria e nella vita quotidiana. La parola “polimero” deriva dal greco “polimeres”, ovvero “che ha molte parti”: tali materiali sono infatti costituiti da lunghe catene caratterizzate da alti pesi molecolari, dette macromolecole, le quali sono a loro volta composte da unità strutturali dette monomeri. La sintesi di un polimero avviene attraverso processi chimici di polimerizzazione, attraverso i quali i monomeri si combinano tra loro per formare il materiale plastico. Il DNA, l’RNA, le proteine e i polisaccaridi sono solo alcuni tra i polimeri naturali aventi ruoli fondamentali nella vita animale e vegetale.

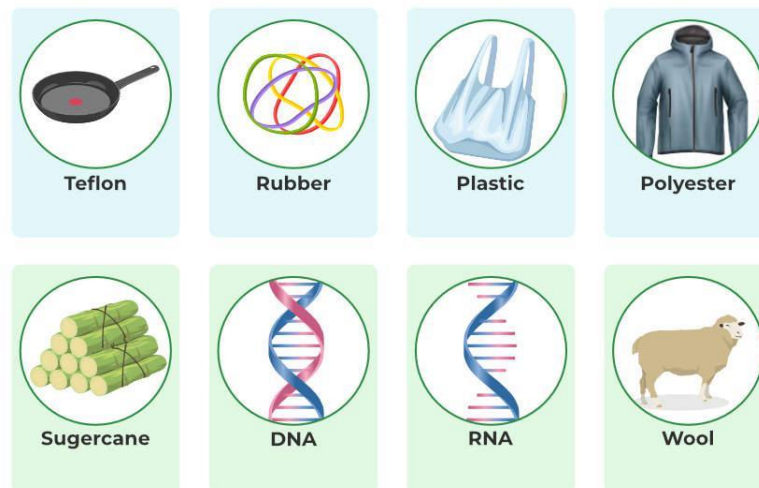


Figura 1.1: Esempi di polimeri naturali e sintetici

Inoltre, l’impiego del caucciù, una gomma naturale ottenibile dall’albero *Hevea Brasiliensis*, specie originaria del bacino del Rio delle Amazzoni, è praticato da secoli dalle popolazioni sudamericane; l’importazione e la coltivazione di tale pianta, tipicamente nei paesi del Sud-est asiatico, risalgono al diciannovesimo secolo. In particolare, un passo fondamentale nello sviluppo dei primi materiali polimerici venne compiuto nel 1839 dallo statunitense Charles Goodyear, che ideò per la prima volta un metodo per la vulcanizzazione della gomma. Egli scoprì infatti come l’aggiunta di poche parti percentuali di zolfo alla gomma naturale, seguita da riscaldamento, era in grado di conferire alla gomma stessa migliori proprietà meccaniche e resistenza ai solventi.

I processi per ottenere i primi materiali termoplastici artificiali furono invece scoperti da Alexander Parkes nel 1862 e da John Wesley Hyatt nel 1866, che sintetizzarono la celluloido, nome commerciale

che identifica un insieme di plastiche basate su nitrocellulosa. Nel 1907, Leo Baekeland sintetizzò, a partire da fenolo e formaldeide, la prima resina termoindurente, nota come bachelite.

I materiali polimerici possono essere classificati secondo diversi criteri basati sulla loro origine (naturali o sintetici), struttura (lineari, ramificati o reticolati), cristallinità (amorfi o parzialmente cristallini), natura e disposizione delle unità monomeriche (omopolimeri o copolimeri, che a loro volta si possono distinguere in alternati, random, a blocchi o graft), meccanismo di polimerizzazione (principalmente poliaddizione o policondensazione), tecnica di preparazione (polimerizzazione bulk, da soluzione, da sospensione o da emulsione) e peso molecolare. Tuttavia, a livello ingegneristico, una classificazione particolarmente utile è quella che distingue i polimeri in tre classi principali basate principalmente sul comportamento termomeccanico: termoplastici, termoindurenti ed elastomeri.

1.2 Termoplastici e termoindurenti

I materiali polimerici termoplastici sono caratterizzati dalla presenza di macromolecole disposte in gomitoli statistici, che rappresentano la quota amorfa del materiale, che possono alternarsi, nei cosiddetti termoplastici semicristallini, a zone cristalline, dove invece le catene polimeriche si configurano in domini ordinati, noti appunto come cristalliti. Tale struttura conferisce in generale a questi materiali una buona deformabilità e riprocessabilità, che li rende ideali per diverse applicazioni tecnologiche. Allo stesso tempo però, sono presenti anche alcuni svantaggi, quali la limitata resistenza chimica ad alcuni solventi e la scarsa stabilità termica alle alte temperature.

I polimeri termoindurenti, d'altro canto, presentano un'unica fase polimerica amorfa, nella quale ogni macromolecola è legata alle altre tramite legami chimici covalenti irreversibili, a seguito di un processo di reticolazione. Questa struttura reticolata tridimensionale garantisce una migliore resistenza meccanica in termini di rigidità, elevata stabilità dimensionale, così come una buona inerzia termica e chimica. Tuttavia, l'impossibilità di deformare o rilavorare i materiali termoindurenti ne limita fortemente la possibilità di riciclo.

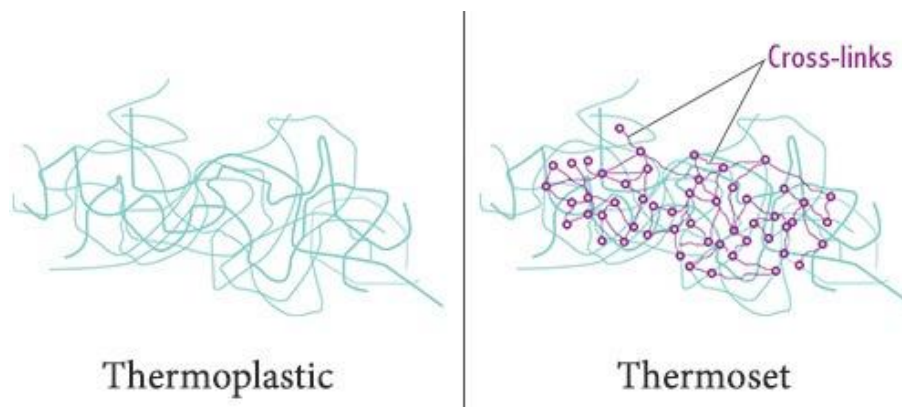


Figura 1.2: Differenze strutturali tra termoplastici e termoindurenti

In particolare, le reazioni di reticolazione che permettono la transizione da una formulazione liquida ad un materiale polimerico rigido comprendono allo stesso tempo la formazione di catene polimeriche lineari a partire dalle unità monomeriche e la reticolazione tra tali catene. Il primo processo è una reazione di polimerizzazione tra monomeri che permette la crescita delle macromolecole e la formazione di una resina termoplastica, con modalità dipendenti dallo specifico materiale. La reticolazione invece solitamente prevede la reazione chimica tra la resina e un agente reticolante, una piccola molecola in grado di reagire con specifici siti sulle macromolecole di partenza, formando legami covalenti tra le catene stesse. Questo tipo di reazione viene tipicamente attivato dalla temperatura, talvolta in combinazione con la pressione, o da una radiazione.

1.3 Polimeri termoindurenti fotopolimerizzabili

A partire dagli ultimi decenni, c'è stato crescente interesse nella sostituzione della reticolazione termica con metodi alternativi, per via di motivi legati all'elevato consumo energetico che essa comporta, la frequente necessità di costose apparecchiature metalliche, il possibile disaccoppiamento tra polimero e metallo che ne consegue a causa del differente coefficiente di espansione termica e l'insorgenza di elevate contrazioni termiche durante la reticolazione [3].

Alcuni processi alternativi di interesse comportano l'utilizzo di radiazioni ad alta energia, quali raggi-X, raggi- γ , luce ultravioletta (UV) o fasci elettronici (EBs) [3]. Di particolare interesse per questo lavoro di tesi risulta essere la fotopolimerizzazione UV: il meccanismo fu scoperto per la prima volta negli anni '70 dal prof. Crivello, osservando che, illuminando particolari sali quali il trifenilsulfonio o il diariliodonio con radiazione UV, era possibile generare una soluzione fortemente acida, in grado di promuovere la reticolazione per via cationica di resine viniliche. Infatti, la decomposizione di tali sali a seguito dell'esposizione alla radiazione UV risulta nella formazione di un forte acido di Brønsted, in grado di avviare il processo reticolazione [4].

Questo metodo ha numerosi vantaggi, quali il basso consumo di energia rispetto ai metodi termici, la velocità di reticolazione ed il basso impatto ambientale legato anche alla scarsa emissione di composti organici volatili (VOC). Il principale svantaggio è legato alla bassa penetrazione dei raggi UV nel materiale, che limita l'efficacia di questa tecnica a materiali trasparenti e sottili, ponendo così vincoli significativi sulla scelta di fibre o filler da aggiungere [3].

1.4 Vetrimeri

I polimeri termoindurenti trovano ampio uso nel mercato odierno, grazie alle peculiari proprietà già elencate, che li rendono ottimali per svariate applicazioni in diversi ambiti, sotto forma di film protettivi, adesivi o compositi. Tuttavia, l'impossibilità di riciclare questi materiali causa serie problematiche riguardo lo smaltimento a fine vita degli stessi. Se si pensa che ogni anno approssimativamente 8 milioni di tonnellate di rifiuti plastici vengono gettate negli oceani [5], si può comprendere perché la comunità

scientifico e i governi di tutto il mondo si stanno focalizzando così intensamente sulla ricerca di una soluzione a questo problema.

Il reticolo covalente irreversibile che caratterizza i termoindurenti rende infatti impossibile una successiva lavorazione del materiale a seguito del riscaldamento, cosa che si può ottenere con i termoplastici, dove è possibile raggiungere un intervallo di viscosità adatto alla riprocessabilità, salendo con la temperatura. Di contro, un termoplastico degrada quando viene riscaldato, se la temperatura è sufficiente a rompere i legami covalenti delle catene stesse, rendendolo inadeguato a processi di riciclo meccanico. Un'opzione può essere quella di polverizzare il materiale, tramite processi di macinazione, ottenendo un materiale di rinforzo per successive applicazioni: ciononostante, esso non è economicamente competitivo con filler più tradizionali quali carbonato di calcio o silicati [6]. Nel caso dei compositi vengono talvolta impiegati metodi di riciclo chimico, quali la pirolisi o la solfolisi, che causano rispettivamente la degradazione termica, processo tipicamente costoso ed energivoro, e la depolimerizzazione in un solvente reattivo, sebbene si abbiano difficoltà a causa dell'elevata inerzia chimica dei termoindurenti [6]. Considerando le criticità di questi processi, i polimeri termoindurenti a fine vita vengono ad oggi per la maggior parte avviati a processi di recupero energetico (inceneritore) o smaltiti in discarica.

I materiali vetrimerici, caratterizzati dalla presenza di reticoli covalenti adattabili (CANs) rappresentano una possibile soluzione a questo scenario. Il concetto dei CANs risale di fatto al 1956, quando un pionieristico lavoro di Tobolsky e colleghi evidenziò come i poliuretani potessero mostrare effetti di rilassamento termico ad alta temperatura [6]. Solo nel 2011 però Leibler e colleghi ampliarono tale concetto, aggiungendo a resine epossidiche o poliestere specifici catalizzatori in grado di attivare, a seguito di un opportuno riscaldamento, reazioni di transesterificazione all'interno della struttura reticolata: si osservò dunque, per la prima volta in questi sistemi, una graduale riduzione della viscosità in temperatura, tipica dei vetri a base silice, da cui venne coniato il nome "vetrimeri" [7].

1.4.1 Strutture covalenti adattabili

I CANs rappresentano la strategia chimica fondamentale alla base dei vetrimeri: essi consistono nell'introduzione di legami chimici interscambiabili, risultando in un reticolo polimerico dinamico. Infatti, se i legami chimici dei punti di reticolazione possono scambiarsi in diverse posizioni della catena polimerica, diviene possibile portare il materiale allo stato fuso e rilavorarlo, senza rischiare danni alla struttura o perdita permanente delle proprietà originali [7].

Più precisamente, è possibile classificare i CANs in due gruppi distinti. Si parla di CANs basati su un meccanismo di scambio dissociativo, nei quali i legami vengono prima rotti e successivamente si riformano in diversa posizione (Figura 1.3a), oppure di CANs basati su un meccanismo di scambio associativo, in cui non si ha perdita di integrità strutturale, in quanto un legame si rompe solamente nel momento in cui un altro legame si è formato in una diversa posizione (Figura 1.3b) [7]. I vetrimeri

appartengono alla categoria dei CANs associativi. Infatti, sebbene i CANs dissociativi offrano buone possibilità a livello di riprocessabilità, essi soffrono di una drastica riduzione della viscosità durante il processo di scambio [6].

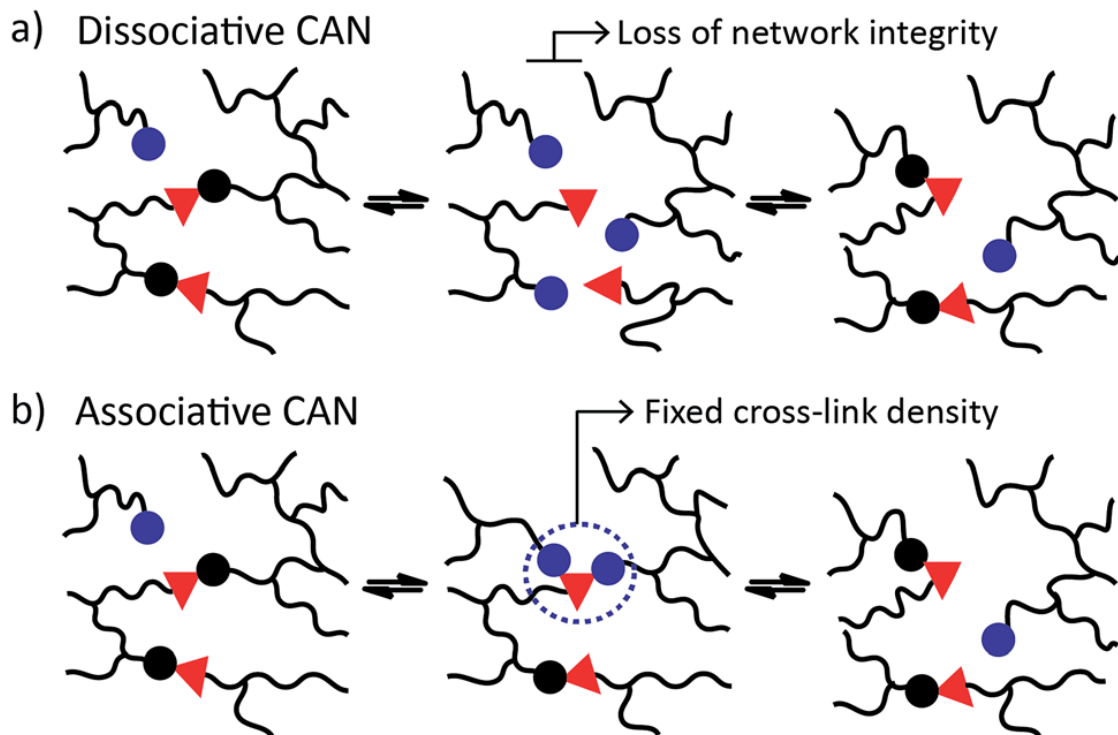


Figura 1.3: Classificazione dei CANs in base al meccanismo di scambio [7]

Di fatto però, quando si parla di CANs associativi è bene distinguere tra due diversi meccanismi di riarrangiamento della struttura molecolare: concertato (“concerted”) o progressivo (“stepwise”). Il primo rappresenta il caso ideale e meno frequente, in cui i legami vengono rotti e riformati senza passare attraverso alcuno stato intermedio come in Figura 1.3, ma semplicemente tramite un’ordinato stato di transizione (Figura 1.4), mantenendo così in ogni fase del processo esattamente la stessa densità di reticolazione. Il meccanismo progressivo prevede invece due step consecutivi, ossia una formazione discreta di un legame e, in seguito, una rottura discreta di un altro legame. L’ordine con cui si verificano questi step è importante, in quanto è ciò che differenzia un meccanismo stepwise associativo (di tipo formazione/eliminazione) da uno stepwise dissociativo (eliminazione/formazione) [25]. Tale differenza è ulteriormente illustrata in Figura 1.4, avvalendosi anche dei profili energetici caratteristici dei vari processi.

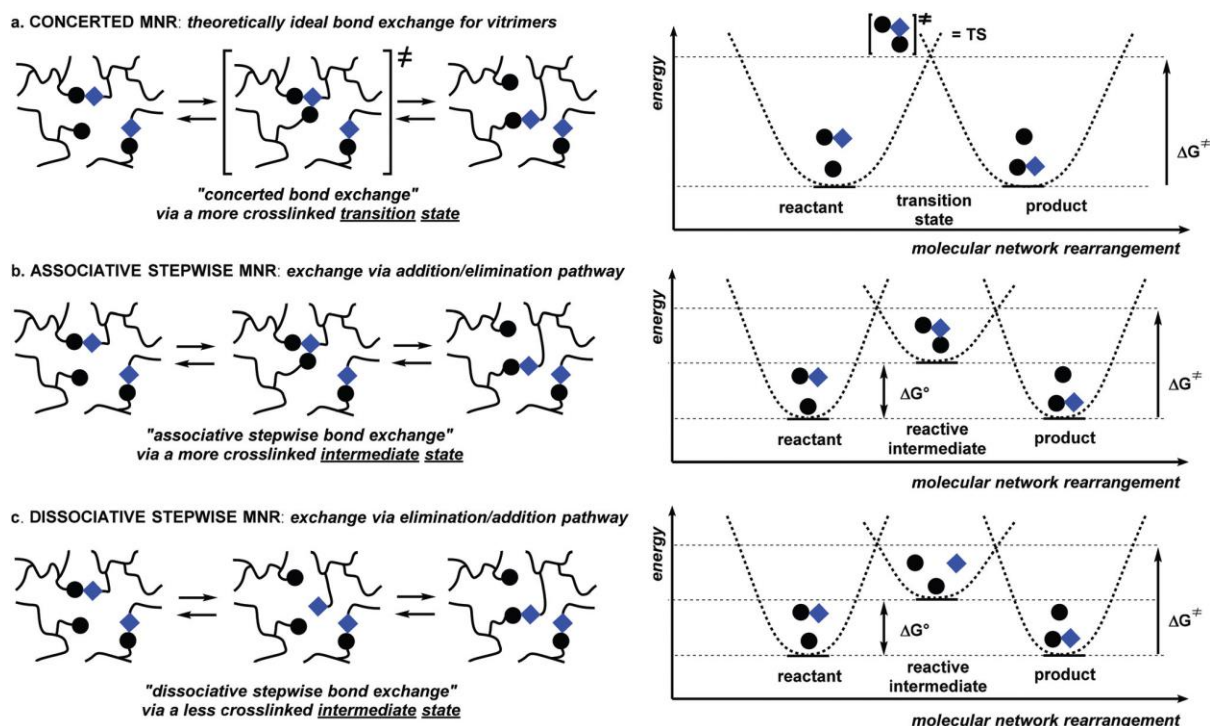


Figura 1.4: Diversi meccanismi di riarrangiamento molecolare e relativi profili energetici [25]

Pertanto, i vetrimeri sono a tutti gli effetti strutture polimeriche reticolate che presentano legami chimici dinamici in grado di riadattare la loro posizione, mantenendo allo stesso tempo costante la densità di reticolazione. A seguito del riscaldamento infatti, essi si comportano come un fluido viscoelastico, mostrando un andamento della viscosità di tipo Arrhenius (Figura 1.5), ma allo stesso tempo rimangono insolubili [6].

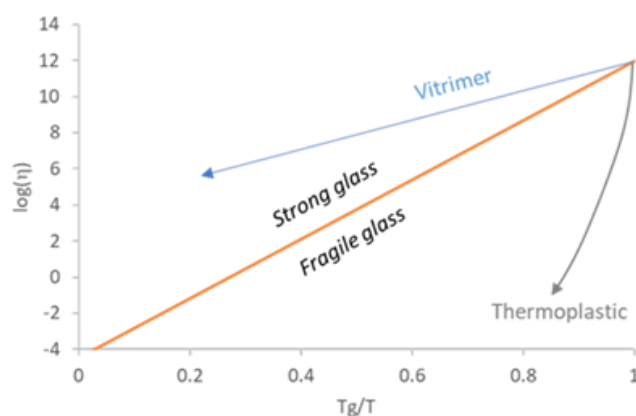


Figura 1.5: Andamento della viscosità in funzione della temperatura per un vetrimer, a confronto con un vetro inorganico e un termoplastico [6]

Il comportamento viscoelastico dei vetrimeri si può descrivere usando due temperature caratteristiche. In aggiunta alla temperatura di transizione vetrosa (T_g), si può introdurre la temperatura di transizione di congelamento della topologia (T_v). La T_v descrive la transizione da uno stato di materiale viscoelastico solido ad uno di materiale viscoelastico liquido, dove il tempo caratteristico per le reazioni

di scambio dei legami diventa minore del tempo caratteristico per la deformazione del materiale [7]. Per convenzione, la T_v viene scelta quando si raggiunge un valore di viscosità pari a 10^{12} Pa·s. Se la T_g è inferiore alla T_v , al riscaldamento, superata la T_g , il materiale si comporterà come un elastomero, dal momento che le reazioni di scambio sono così lente che la struttura può considerarsi fissa. Solo superando la T_v il materiale diverrà un liquido viscoelastico, mostrando il comportamento di tipo Arrhenius, la cui cinetica sarà controllata da quella di scambio (Figura 1.6a). Di contro, se la T_g è superiore alla T_v , una volta superata la T_v , il reticolo rimarrà comunque fisso, non perché la cinetica di scambio sia nulla, ma per via della mancanza di mobilità delle catene polimeriche al di sotto della T_g . Superando tale temperatura, dal momento che la velocità delle reazioni di scambio è già elevata, si osserva come la cinetica del processo di riarrangiamento sia controllata in un primo momento dalla diffusione, con andamento descritto dal modello di William-Landel-Ferry (WLF), e solo successivamente assuma l'andamento di tipo Arrhenius (Figura 1.6b) [7][9].

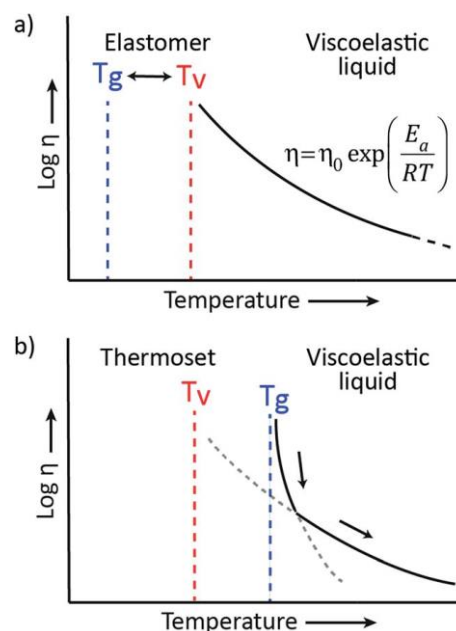


Figura 1.4: Andamento della viscosità con la temperatura per sistemi vetrimerici con (a) $T_g < T_v$ o (b) $T_g > T_v$ [7]

1.4.2 CANs dissociativi “vitrimers-like”

Recentemente è stato osservato come diversi sistemi basati su CANs a meccanismo dissociativo mostrino in realtà, durante esperimenti di rilassamento degli sforzi in temperatura, un andamento di tipo Arrhenius della viscosità, contrariamente a quanto predetto a livello teorico, rendendo queste strutture sostanzialmente indistinguibili dai vetrimeri propriamente detti all'atto pratico: esse sono così state battezzate “vitrimers-like” [26][28]. Dal momento che i vetrimeri, basati su meccanismo associativo, sono teoricamente associati proprio all'andamento Arrhenius della viscosità in temperatura, riscontrabile anche in molti sistemi dissociativi, alcuni lavori scientifici sostengono che sia superfluo mantenere questa differenziazione concettuale tra vetrimeri e strutture “vitrimers-like”, basata esclusivamente sulla natura associativa o dissociativa dei CANs [27].

L'unica caratteristica differente rispetto ai vetrimeri è che le strutture “vitri-mer-like” possono essere dissolte totalmente o parzialmente in un appropriato solvente, sebbene sia necessario selezionare la giusta combinazione tra solvente e temperatura, ed essi rimangano pur sempre non dissolubili nella maggior parte dei solventi [25]. Inoltre, la possibilità di dissolvere selettivamente questi materiali potrebbe renderli persino più sostenibili a livello di riciclabilità rispetto ai vetrimeri stessi.

1.4.3 Reazioni di transesterificazione dinamica

Diversi tipi di reazioni chimiche sono state sperimentate per ottenere l'effetto desiderato di una struttura polimerica reversibile, tra cui la transesterificazione, la transaminazione, la transcarbonazione, la transcarbamoilazione, reazioni di scambio immina-ammina, metatesi delle olefine, scambio disolfuro e molte altre (Figura 1.7). In questa occasione ci si concentrerà sulle reazioni di transesterificazione, che sono oltretutto quelle maggiormente studiate nell'ambito dei vetrimeri, coinvolgendo specie monomeriche con funzionalità alcoliche, acide, epossidiche ed esteri [6]. Esse possono essere catalizzate da un composto non chimicamente legato alle macromolecole, noto come catalizzatore esterno, con il compito di alterare la cinetica di scambio, riducendo la barriera energetica di un determinato step di reazione o introducendo meccanismi di reazione più agevoli [8].

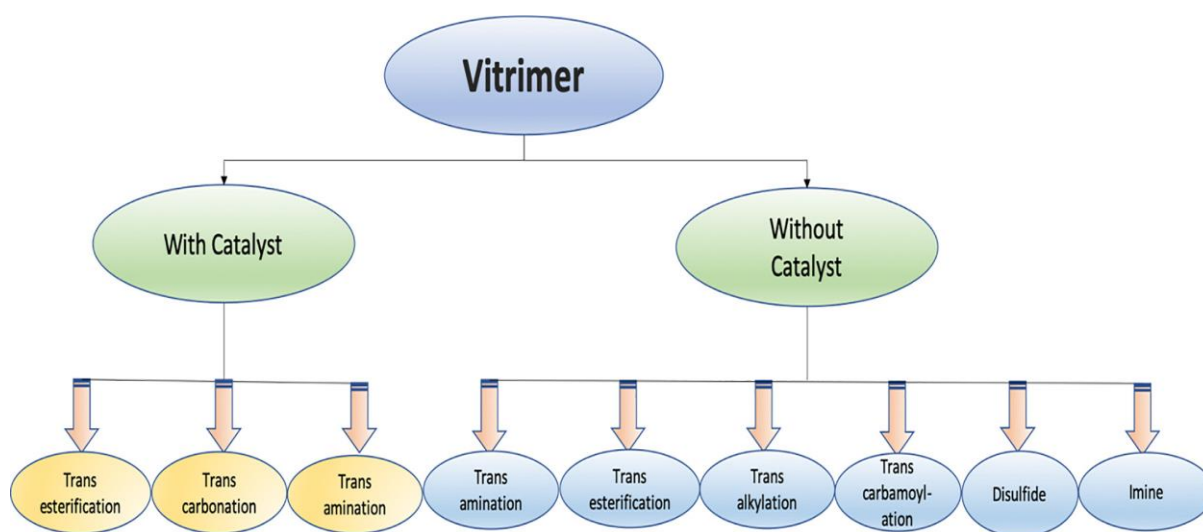


Figura 1.5: Possibili vie chimiche per ottenere un materiale vetrimerico [9]

La transesterificazione è una reazione chimica che comporta lo scambio di un estere con un alcol in presenza di diversi catalizzatori acido/base (Figura 1.8). I primi vetrimeri in senso stretto, ottenuti da Leibler e colleghi, erano basati proprio su questa reazione. Venne sintetizzata una resina epossidica elastomerica ottenuta da DGEBA e acidi tricarbossilici, con acetato di zinco $[Zn(Ac)_2]$ come catalizzatore di transesterificazione, a confronto con una resina epossidica rigida preparata con DGEBA e anidride glutarica con acetil acetato di zinco $[Zn(AcAc)_2]$ come catalizzatore. Si mostrò come, nei due casi, le energie di attivazione risultanti dal rilassamento degli sforzi fossero simili (rispettivamente

80 kJ/mol e 88 kJ/mol) [9]. Studi successivi rivelarono inoltre come l'incremento di concentrazione del catalizzatore aumentasse allo stesso tempo la cinetica di rilassamento [9].

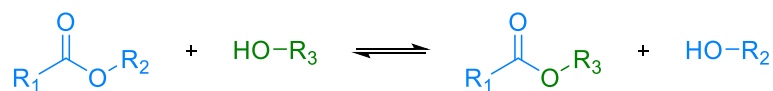


Figura 1.6: Reazione di transesterificazione tra funzione alcolica ed estere [6]

1.4.4 Vetrimeri a base di oli vegetali

Nonostante la peculiarità dei vetrimeri di poter essere riprocessati, resta importante valutare la provenienza della materia prima con cui il materiale viene sintetizzato. Al fine di ridurre l'apporto di monomeri provenienti da fonti fossili, i cosiddetti polimeri "biobased" sono materiali completamente o parzialmente derivati da biomasse, quali piante, funghi e diversi microrganismi. È inoltre possibile valutare la frazione di polimero derivato da fonti biologiche tramite il monitoraggio del contenuto dell'isotopo del carbonio C^{14} . Oltre a ridurre il consumo di risorse fossili, tali materiali aiutano a ridurre le emissioni di CO_2 e, in generale, riducono l'impatto ambientale. La produzione globale di polimeri "biobased" è infatti salita da 1.7 Mt/anno nel 2014 a circa 2.1 Mt/anno nel 2020, e ci si aspetta un incremento fino a 2.9 Mt/anno nel 2025 [12]. Sebbene i principali polimeri appartenenti a questa categoria siano termoplastici (alcuni esempi sono acetato di cellulosa, polimeri a base di amido, PLA, PBAT, PBS), negli ultimi decenni, anche se su scala più piccola, sono stati commercializzati anche resine termoindurenti "biobased", a base di oli vegetali o acidi grassi epossidati. In particolare, è possibile ottenere resine polimeriche del genere a partire da svariate fonti naturali (Figura 1.8) [10-12], che possono poi reagire chimicamente in modo da ottenere i gruppi funzionali d'interesse per mostrare il comportamento vetrimerico.

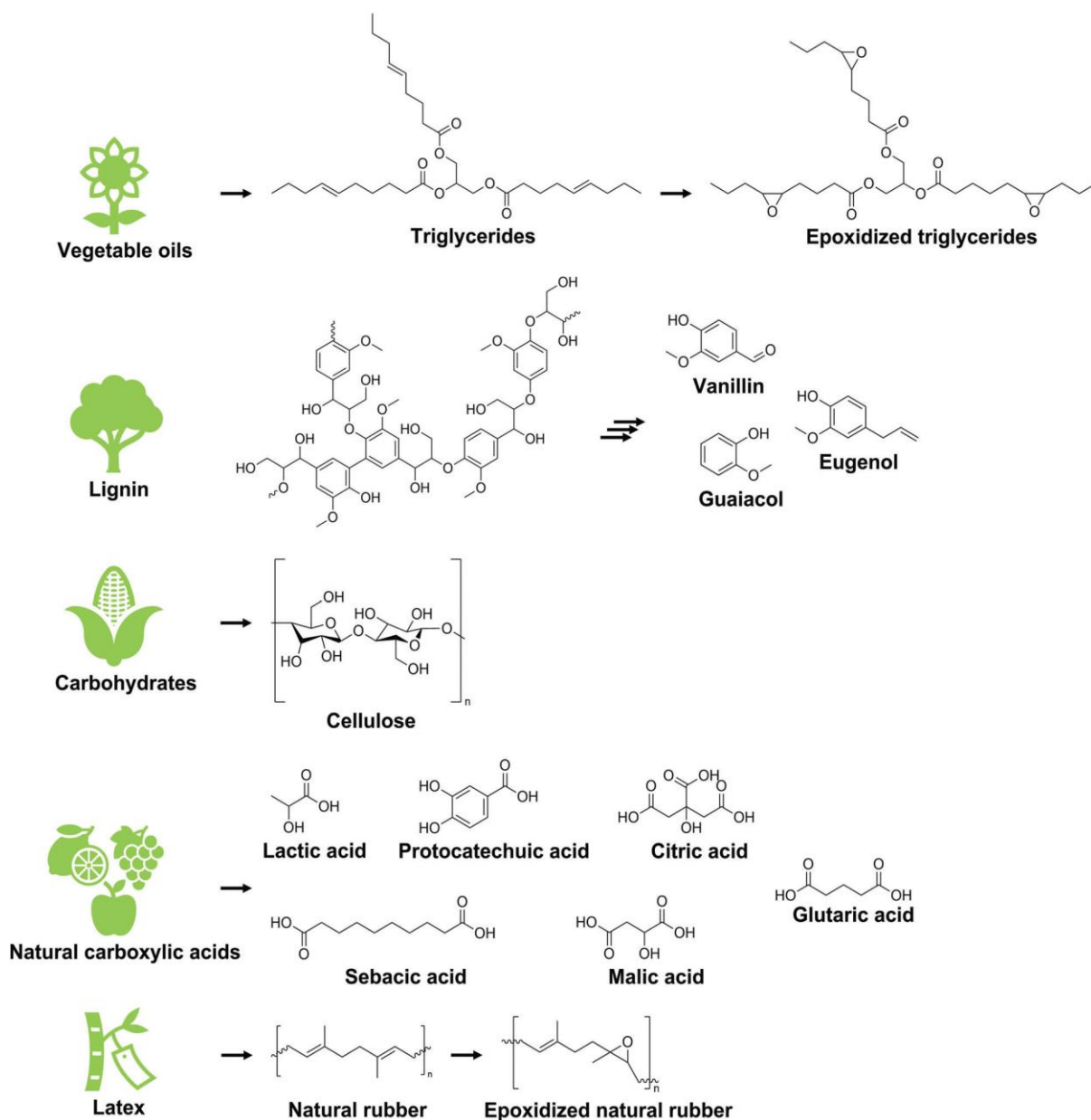


Figura 1.8: Strutture organiche comunemente utilizzate per la sintesi di vetrimeri per transesterificazione [10]

Nel presente lavoro di tesi si è scelto di impiegare l'olio di ricino come olio vegetale di partenza per sintetizzare la resina vetrimera. Esso può essere fatto reagire con perossido di idrogeno H_2O_2 (Figura 1.9) al fine di ottenere l'olio di ricino epossidato (ECO) con un metodo veloce ed efficiente [13]: infatti, l'olio di ricino naturale manca di gruppi reattivi per essere fotopolimerizzato. L'introduzione di gruppi epossidici rende invece possibile l'apertura degli anelli epossidici ad opera di sali di triarilsolfonio o diariliodonio. Attraverso il processo di fotolisi a seguito dell'esposizione alla radiazione UV, questi sali formano i cosiddetti superacidi [14], quali HPF_6 , $HAsF_6$, e $HSbF_6$, responsabili per l'iniziazione del processo di polimerizzazione.

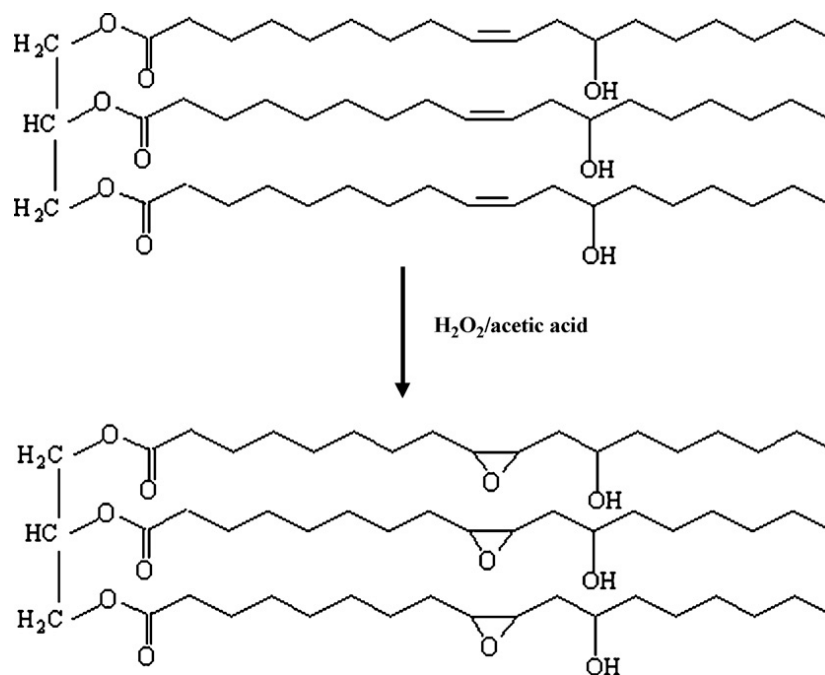


Figura 1.9: Epossidazione dell'olio di ricino

1.5 Scopo del lavoro di Tesi

Questo lavoro di tesi si propone come obiettivo quello di caratterizzare una resina vetrimica fotopolimerizzata a base di olio di ricino epossidato, utilizzando dibutil fosfato come catalizzatore di transesterificazione, additivata con nanotubi di carbonio in diverse concentrazioni. Si intende valutare l'impatto della presenza dei nanotubi sulla cinetica di fotoreticolazione, sulle proprietà meccaniche, viscoelastiche e vetrimiche del materiale, nonché il possibile conferimento da parte dei nanotubi di proprietà di conducibilità elettrica al vetrimero.

CAPITOLO 2: MATERIALI E METODI

2.1 Materiali

L'olio di ricino epossidato (ECO) impiegato per preparare tutte le formulazioni è stato acquistato da specifici venditori, mentre il fotoiniziatore, dei sali di triarilsolfonio esafluoro-antimoniato (THS, Figura 2.1), è stato acquistato da Sigma Aldrich, Milano, Italia.

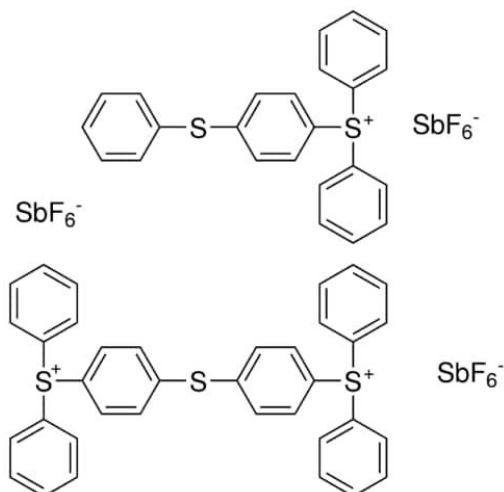


Figura 2.1: Struttura dei sali di triarilsolfonio esafluoro-antimoniato

Come catalizzatore di transesterificazione è stato utilizzato il dibutil fosfato (DP, Figura 2.2), acquistato da Sigma Aldrich, Milano, Italia.

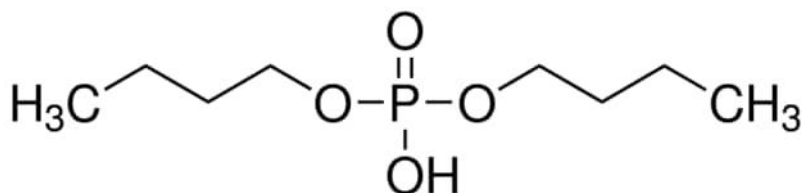


Figura 2.2: Struttura del dibutil fosfato

Infine sono stati utilizzati dei nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNTs, Figura 2.3), anch'essi acquistati da Sigma Aldrich, Milano, Italia.

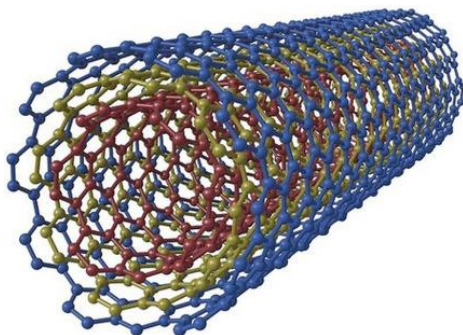


Figura 2.3: Rappresentazione grafica dei nanotubi di carbonio a parete multipla

2.2 Preparazione delle formulazioni

Sono state preparate 6 diverse formulazioni, ognuna caratterizzata da una diversa concentrazione di nanotubi di carbonio. Ciascuna veniva preparata a partire da una quantità presa come riferimento di ECO, che veniva riscaldato in forno o su piastra riscaldante a 50°C per 10 minuti, così da indurre una riduzione della viscosità dell'ECO, per facilitare la miscelazione coi reagenti e i nanotubi. Veniva successivamente aggiunto il fotoiniziatore cationico THS nella quantità di 2 phr, e il catalizzatore di transesterificazione DP nella quantità di 15 phr, proporzione che si è dimostrata essere ottimale ai fini della cinetica di rilassamento degli sforzi nelle prove vetrimeriche [15]. Successivamente, sono stati preparati i vari batch a diverso contenuto di MWCNTs, rispettivamente con 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1 e 1.25 phr di nanotubi. Dopo una fase iniziale di dispersione manuale dei reagenti e dei nanotubi nelle formulazioni, si è reso necessario applicare un metodo più elaborato per l'uniforme dispersione dei nanotubi, data la loro forte tendenza all'aggregazione.

2.2.1 Dispersione dei nanotubi di carbonio

Confrontando alcuni metodi sperimentali utilizzati per ottenere una buona dispersione dei MWCNTs in sistemi simili a quello preso in esame [16-19], si è ritenuto opportuno procedere come segue: la formulazione viene inizialmente disciolta in acetone, quindi viene omogeneizzata tramite uno step di dispersione all'IKA T ULTRA-TURRAX impostando la velocità di rotazione a 4 per circa 90 minuti. Durante questa operazione, la formulazione viene mantenuta a bassa temperatura grazie alla presenza di ghiaccio, così da evitare eccessive fluttuazioni termiche (Figura 2.4). Poi, il sistema viene sonicato a 50°C per 2 ore, in modo da evaporare completamente l'acetone (Figura 2.5), mantenendo un buon grado di dispersione dei MWCNTs. A seguito di questa procedura, si ottiene una dispersione soddisfacente dei nanotubi, visivamente osservabile grazie all'uniformità della colorazione nera e l'assenza di aggregati visibili.



Figura 2.4: Dispersione dei MWCNTs all'UltraTurrax



Figura 2.5: Bagno a ultrasuoni utilizzato per la sonicazione della formulazione

2.3 Metodi di caratterizzazione

Al fine di caratterizzare la resina vetrimica addizionata con nanotubi di carbonio, sono state inizialmente condotte alcune analisi volte alla determinazione del grado e della cinetica di reticolazione raggiunta dal materiale a diversa concentrazione di nanotubi, in particolare:

- Foto calorimetria a scansione differenziale (Foto DSC).
- Spettroscopia a infrarossi (FTIR);

In seguito sono stati preparati diversi campioni da sottoporre ad ulteriori analisi finalizzate alla valutazione delle proprietà termomeccaniche, termiche, di conducibilità elettrica e di comportamento vetrimico:

- Analisi dinamo-meccanica (DMTA): valutazione delle proprietà termomeccaniche del vetrimero al variare della concentrazione di nanotubi, quali T_g e modulo conservativo E' valutato a $(T_g+50^\circ\text{C})$;
- Prove di resistenza a trazione: misura della resistenza meccanica a trazione;
- Analisi termogravimetrica (TGA): valutazione della degradazione della resina;
- Prove di conducibilità elettrica: spettroscopia dielettrica;
- Prove vetrimiche di rilassamento degli sforzi: caratterizzazione del comportamento vetrimico.

2.3.1 Foto calorimetria a scansione differenziale (Foto-DSC)

Questa tecnica calorimetrica consente di misurare il calore prodotto o assorbito da un campione in seguito al verificarsi di processi chimici o fisici, grazie al confronto con un campione preso come riferimento, durante l'irraggiamento tramite luce UV del campione. Sono state eseguite 3 prove per

ciascuna delle formulazioni descritte al capitolo 2.2, tramite lo strumento Mettler Toledo DSC-1 e con una lampada a mercurio di tipo Lightningcure™ Hamamatsu LC8 (Figura 2.6) ad intensità massima circa pari a 100 mW/cm^2 , lunghezza d'onda 365 nm. Tuttavia, per evitare la presenza di un iniziale picco endotermico indesiderato, forse dovuto all'assorbimento della radiazione da parte dei nanotubi, soprattutto nelle formulazioni ad alta concentrazione di MWCNTs, è stato impiegato il 50% dell'intensità massima, pari così a 50 mW/cm^2 .



Figura 2.6: La DSC della Mettler Toledo e la lampada Hamamatsu LC8 impiegate per le prove di foto-DSC

La formulazione liquida, di massa variabile dai 7 ai 15 mg, veniva ospitata all'interno di un crogiolino di alluminio da $40 \mu\text{L}$, usando un crogiolino vuoto come riferimento. La temperatura durante la prova era quella ambiente, di circa 25°C , e ogni prova consisteva di due step consecutivi, ciascuno composto da 60 s a lampada spenta, seguito da 120 s di irraggiamento. Il secondo step veniva eseguito in modo da poter sottrarre alla prima curva di conversione il rumore di fondo dovuto ad eventuali fenomeni diversi dal processo di reticolazione. Il grafico risultante mostra l'andamento dell'entalpia espressa in W/g in funzione del tempo espresso in s.

2.3.2 Spettroscopia a infrarossi in trasmissione (FTIR)

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier è una tecnica basata sull'assorbimento della radiazione infrarossa da parte di un materiale molecolare: le molecole caratterizzate da un momento di dipolo sono infatti in grado di assorbire la radiazione, venendo così eccitate dal proprio stato fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato. La frequenza e l'intensità di ogni banda di assorbimento contribuiscono a formare lo spettro complessivo, che può così fornire informazioni dettagliate sulla natura chimica del materiale. Per quanto riguarda i composti epossidati, come l'ECO, risulta interessante osservare i picchi relativi alle energie vibrazionali dell'anello epossidico negli epossidi monosostituiti (840 cm^{-1}) [15][23] e nei cis-epossidi (775 cm^{-1}). Durante il processo di

reticolazione, che viene seguito in tempo reale mediante irraggiamento con lampada UV, si può così osservare la variazione di tali picchi, la cui riduzione d'intensità indica l'avvenimento del processo di reticolazione. La percentuale di conversione è stata poi calcolata come segue:

$$\text{Conversione (\%)} = \frac{\left(\frac{A_{fun}}{A_{rif}}\right)_{t=0} - \left(\frac{A_{fun}}{A_{rif}}\right)_t}{\left(\frac{A_{fun}}{A_{rif}}\right)_{t=0}} \cdot 100 \quad (1)$$

Dove A_{fun} è l'area del picco relativo al gruppo funzionale sotto esame, A_{rif} è l'area del picco di riferimento, mentre $t=0$ e t indicano rispettivamente i tempi di pre-reticolazione e post-reticolazione.

Dal punto di vista operativo, sono state preparate tutte le 6 diverse formulazioni, come illustrato nel capitolo 2.2. Ciascuna di esse è stata testata tramite FTIR, utilizzando lo spettrometro Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50 FTIR e il software OmnicTMSpectra, avvalendosi, per il processo di fotoreticolazione, di una lampada a mercurio di tipo Lightningcure™ Hamamatsu LC8 (lunghezza d'onda 365 nm), montata su un supporto all'interno della camera a infrarossi (Figura 2.7). Compatibilmente con l'analisi precedente (foto-DSC), l'intensità d'irraggiamento della lampada è stata regolata al 50%, ovvero circa 50 mW/cm².



Figura 2.7: La lampada Hamamatsu LC8 montata all'interno dello spettrometro Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50 FTIR

Un sottile strato di formulazione (approssimativamente 12 μm) veniva depositato su un supporto di silicio. Ogni formulazione è stata testata due volte, come segue: si otteneva inizialmente lo spettro della formulazione non reticolata, per poi accendere la lampada UV per 10 s, ed eseguire la successiva scansione; quindi, il campione veniva esposto ulteriormente per altri 10 s per due volte, poi per 30 s, e infine per 60 s, ottenendo ad ogni intervallo uno spettro. Complessivamente si ottenevano così 6 spettri distinti per ogni misurazione, il primo della resina non reticolata, e i seguenti della resina esposta alla

radiazione UV per 10 s, 20 s, 30 s, 60 s e 120 s. Gli spettri ottenuti mostrano l'assorbanza in percentuale, in funzione del numero d'onda, espresso in cm^{-1} .

2.3.3 Analisi dinamo meccanica (DMTA)

L'analisi dinamo-meccanica è una tecnica utilizzata per caratterizzare dal punto di vista viscoelastico i materiali polimerici, applicando ad un campione una sollecitazione ciclica con una certa frequenza e sottoponendolo ad una rampa termica. È possibile così misurare gli andamenti del modulo conservativo E' , rappresentante la componente elastica del materiale, e del modulo dissipativo E'' , identificativo invece della componente viscosa del polimero, in funzione della temperatura. Particolarmente rappresentativa del comportamento del materiale risulta poi essere la curva relativa al fattore di smorzamento, definito come $\tan \delta = E''/E'$, il cui punto di massimo si ha in corrispondenza della T_g del materiale.

Le prove sono state condotte mediante lo strumento Triton Technology con uno stress uniassiale in modalità tension mode, con una frequenza di 1 Hz, una rampa di riscaldamento di $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e utilizzando l'azoto per raffreddare la camera dello strumento fino a circa -20°C . I provini sono stati preparati utilizzando unicamente le formulazioni contenenti rispettivamente 0, 0.1, 0.25 e 0.5 phr di MWCNTs (capitolo 2.2), dal momento che contenuti superiori di nanotubi impedivano una efficace reticolazione dei provini. Infatti, conferendo una marcata colorazione nera anche a basse concentrazioni, i nanotubi assorbivano in maniera significativa la radiazione UV, impedendo la completa fotoreticolazione delle formulazioni a concentrazioni superiori. Per preparare i campioni da analizzare la formulazione veniva uniformemente distribuita su stampi rettangolari in silicone, dimensionati $0.5 \times 7.5 \times 17.5$ mm, quindi fotoreticolata mediante una lampada DYMAX® ECE 5000, mediante irraggiamento per 60 s ad una distanza di 10 cm dalla sorgente luminosa, pari a $130.941 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Sono state poi eseguite 3 prove per ciascuna formulazione.

2.3.4 Misure di resistenza a trazione

Queste prove meccaniche sono state utili principalmente alla determinazione del modulo elastico, della resistenza a trazione e dell'allungamento percentuale a rottura del materiale vetrimerico, ricavate dalla curva sforzo-deformazione ottenuta dalla prova. È stato utilizzato lo strumento MTS QTestTM/10 Elite della MTS System Corporation e come software TestWorks® 4, con capacità della cella di carico di 50 N, velocità di deformazione pari a $5 \text{ mm}/\text{min}$ e interruzione della prova alla rottura del provino. I provini erano sagomati ad "osso di cane", ottenuti anch'essi mediante uno stampo di silicone, con metodologia analoga a quanto presentato nel paragrafo 2.3.3; anche in questo caso, le uniche composizioni prese in considerazione sono state quelle contenenti 0, 0.1, 0.25 e 0.5 phr di MWCNTs, per i motivi sopra esposti. Il tratto utile del provino misurava 12.2 mm, mentre la sezione 0.8×1.8 mm.

Per una migliore attendibilità dei risultati sono state eseguite 4 prove per ciascuna formulazione presa in considerazione.

2.3.5 Prove di conducibilità elettrica

La valutazione delle proprietà elettriche del materiale viene effettuata tramite la spettroscopia dielettrica, una tecnica utile a misurare grandezze quali la permittività e la conducibilità elettrica, e la loro variazione in funzione della frequenza: infatti, il materiale viene polarizzato da un campo elettrico in corrente alternata tramite diversi meccanismi di polarizzazione, da cui deriva la dipendenza della permittività dalla frequenza della corrente applicata. Di fatto, queste prove misurano la permittività complessa ε^* su un ampio intervallo di frequenze; essa è definita come:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon + \frac{k}{j\varepsilon_0\omega} \quad (2)$$

Dove ε' ed ε'' sono rispettivamente la parte reale ed immaginaria di ε^* , ε la permittività relativa ($\varepsilon = \varepsilon'$), k la conducibilità elettrica, ε_0 la permittività nel vuoto, ω la frequenza angolare ($\omega = 2\pi f$, dove f è appunto la frequenza) e $j = (-1)^{1/2}$ [20].

I provini in questo caso sono stati preparati a partire dalle formulazioni con 0, 0.1, 0.25, 0.5 e 0.75 phr di MWCNTs, a partire da stampi in silicone con sezione circolare, diametro medio di 20 mm e spessore medio di 0.5 mm, e sono stati reticolati secondo le modalità descritte al paragrafo 2.3.3.

2.3.6 Prove di rilassamento degli sforzi

Le reazioni di scambio dei legami, caratterizzanti il comportamento vetrimerico del materiale, vengono attivate termicamente dal DP, che è in grado di catalizzare le reazioni di transesterificazione ad alta temperatura. L'avvenimento di tali reazioni, e la conseguente riduzione della viscosità in temperatura, può essere seguito misurando la riduzione dello sforzo necessario a mantenere il materiale ad una certa deformazione costante durante l'esperimento.

Si riporta lo studio eseguito sulla sola matrice non additivata con 15 phr di DP, che fornisce evidenza del comportamento vetrimerico della resina. Tale studio viene eseguito usando un reometro Physica MCR 50, con le modalità espone nel lavoro di Bergoglio Matteo *et al.* [15] preso come riferimento. L'andamento del modulo di rilassamento $G(t)$ viene studiato a diverse temperature, normalizzandolo sul suo valore iniziale G_{t0} :

$$G(t) = G_{t0}e^{(-\frac{t}{\tau})} \quad (3)$$

Dove τ rappresenta il tempo caratteristico di rilassamento vetrimerico, determinato come il tempo necessario al modulo di rilassamento per raggiungere il 37% ($1/e$) del suo valore iniziale. Dopodiché, i valori di τ ottenuti a diverse temperature vengono riportati sul grafico di Arrhenius, secondo la seguente relazione:

$$\tau = \frac{1}{A} \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4)$$

Dove A è un fattore di frequenza, E_A l'energia di attivazione, R la costante universale dei gas ideali e T la temperatura assoluta [29].

CAPITOLO 3: RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Caratterizzazione della cinetica di fotoreticolazione

I primi risultati presentati in questo capitolo riguardano lo studio del processo di reticolazione tramite FTIR. Riporto di seguito uno spettro a infrarossi esemplificativo del sistema d'interesse (Figura 3.1), mostrando come, all'aumentare del tempo di esposizione alla luce UV, si verifichi la riduzione dell'area sottesa ai due picchi relativi alle funzioni epossidiche (840 cm^{-1} e 775 cm^{-1}). Infatti, il processo di fotoreticolazione comporta la fotolisi del THS, i cui prodotti portano alla polimerizzazione cationica della resina, reagendo con i gruppi epossidici e riducendone di conseguenza la concentrazione.

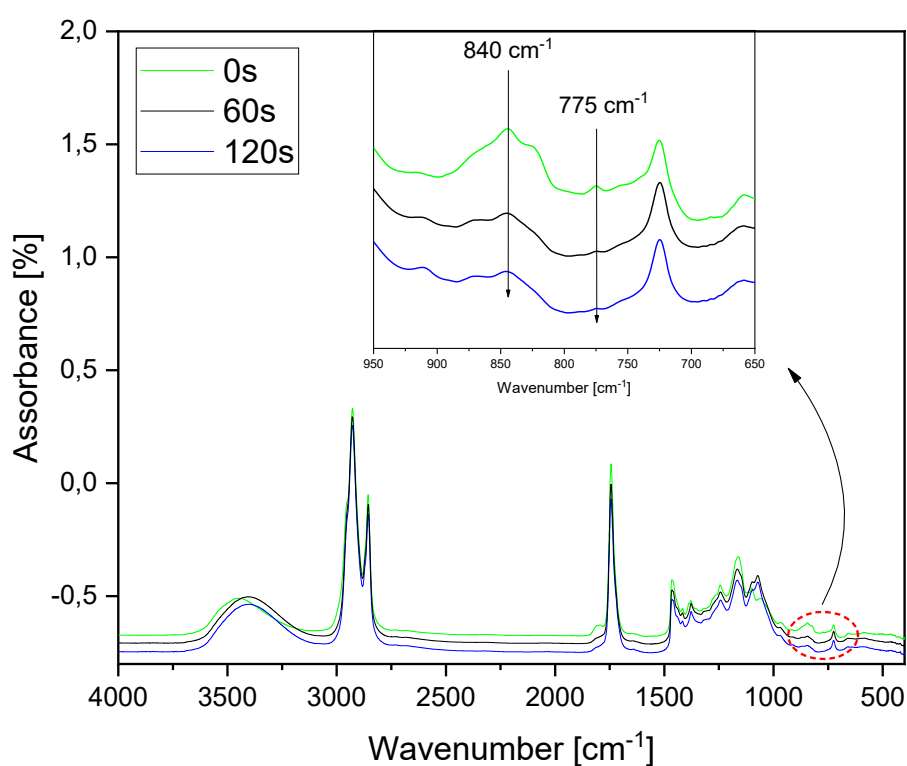


Figura 3.1: Spettri FTIR relativi alla formulazione contenente 0.25 phr di MWCNTs a diversi tempi di irraggiamento

Si procede quindi, per ciascuno dei due picchi presi in considerazione, calcolando la percentuale di conversione dopo 10 s, 20 s, 30 s, 60 s e 120 s tramite la (1), avendo ricavato il valore delle aree sottese ai picchi e prendendo come riferimento (A_{rif}) il picco caratteristico del legame C=O a 1745 cm^{-1} , la cui area subisce variazioni minime durante il processo. Tale calcolo viene svolto per tutte le formulazioni, due volte per ciascuna, in modo da ottenere valor medio e deviazione standard. I risultati ottenuti sono mostrati in Tabella 3.1 e Tabella 3.2, rispettivamente per il picco a 840 cm^{-1} e 775 cm^{-1} .

	CSO_0CNT	CSO_0.1CNT	CSO_0.25CNT	CSO_0.5CNT	CSO_1CNT	CSO_1.25CNT
	Conversion	Conversion	Conversion	Conversion	Conversion	Conversion
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
t = 10 s	44,4 ± 17,6	23,6 ± 4,7	18,7 ± 2,4	28,0 ± 3,1	15,2 ± 0,0	19,9 ± 3,3
t = 20 s	53,2 ± 9,3	39,1 ± 3,7	36,8 ± 10,3	42,0 ± 2,2	28,0 ± 0,0	34,1 ± 2,8
t = 30 s	59,1 ± 4,1	46,1 ± 2,4	43,4 ± 9,1	48,6 ± 2,1	35,5 ± 0,5	41,7 ± 3,4
t = 60 s	62,8 ± 2,0	52,3 ± 3,5	53,0 ± 6,3	56,3 ± 0,4	44,0 ± 1,1	49,4 ± 4,2
t = 120 s	67,4 ± 0,1	58,6 ± 5,4	63,1 ± 4,0	61,9 ± 0,8	52,7 ± 2,4	57,3 ± 5,0

Tabella 3.1: Percentuali di conversione delle varie formulazioni per il picco a 840 cm⁻¹

	CSO_0CNT	CSO_0.1CNT	CSO_0.25CNT	CSO_0.5CNT	CSO_1CNT	CSO_1.25CNT
	Conversion	Conversion	Conversion	Conversion	Conversion	Conversion
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
t = 10 s	64,9 ± 17,6	46,2 ± 16,0	32,6 ± 3,4	47,2 ± 9,2	29,0 ± 0,7	27,1 ± 5,4
t = 20 s	77,5 ± 13,7	68,7 ± 12,6	61,7 ± 0,4	64,3 ± 13,9	47,0 ± 1,4	48,9 ± 10,4
t = 30 s	84,0 ± 10,8	82,8 ± 11,9	69,1 ± 1,2	75,7 ± 15,9	62,3 ± 2,5	54,9 ± 8,1
t = 60 s	89,5 ± 8,2	87,7 ± 8,7	86,7 ± 5,6	84,0 ± 13,1	67,7 ± 7,6	69,4 ± 11,8
t = 120 s	94,7 ± 6,0	93,1 ± 5,0	92,4 ± 2,2	89,6 ± 9,5	85,0 ± 3,8	79,6 ± 8,8

Tabella 3.2: Percentuali di conversione delle varie formulazioni per il picco a 775 cm⁻¹

I dati sono poi stati riportati su grafici aventi in ascissa il tempo di irraggiamento, e in ordinata la percentuale di conversione, come si osserva in Figura 3.2 e Figura 3.3.

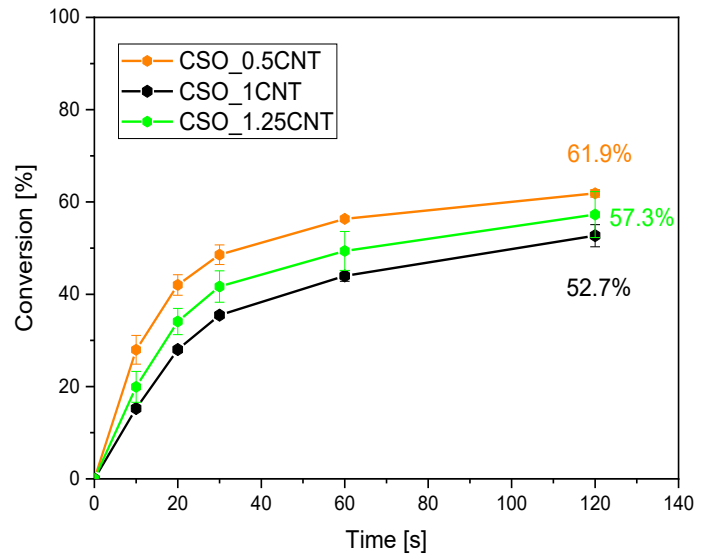
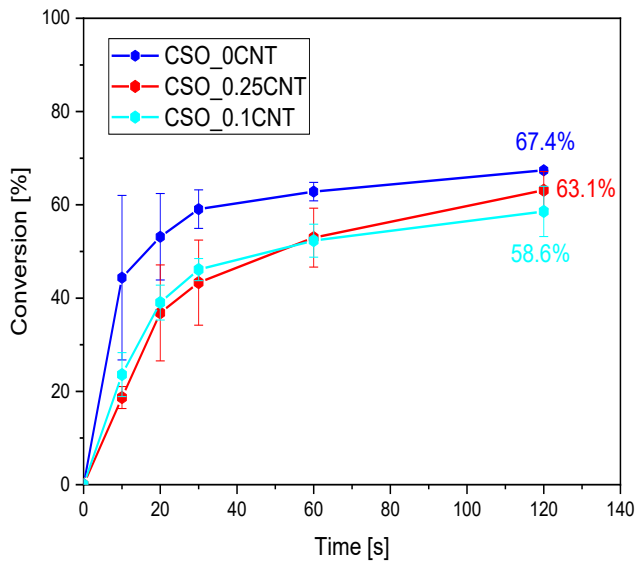


Figura 3.2: Curve di conversione per le formulazioni a 840 cm-1

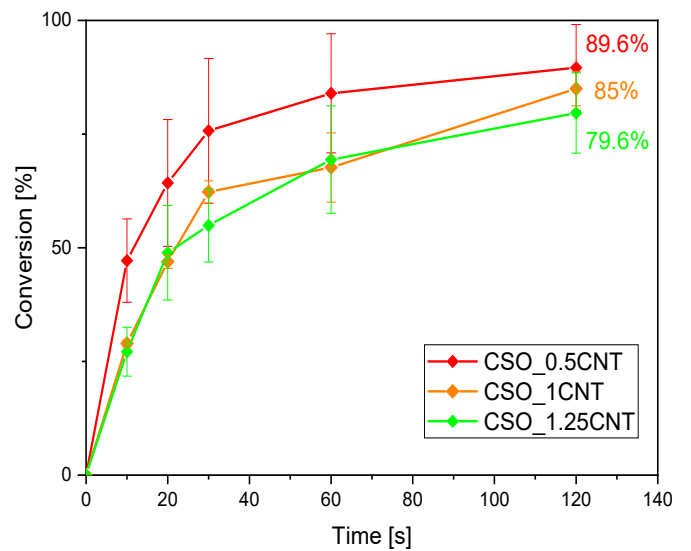
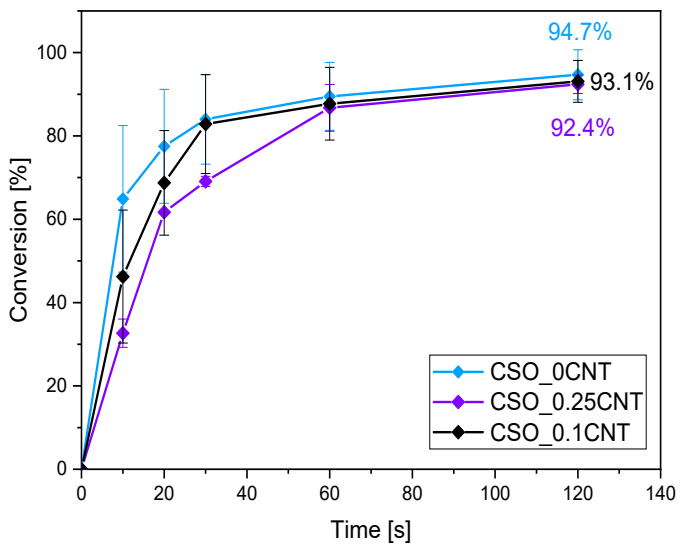


Figura 3.3: Curve di conversione per le formulazioni a 775 cm-1

In entrambi i casi, è evidente come all'aumentare della concentrazione di nanotubi diminuisca la percentuale di conversione finale. Dal momento che il picco a 840 cm^{-1} mostrava conversioni relativamente basse, soprattutto nel caso della resina tal quale, si è ritenuto opportuno fare riferimento anche al picco a 775 cm^{-1} , caratteristico dei sistemi epossidici [24]. La resina tal quale raggiunge infatti, nel caso del picco a 775 cm^{-1} , una conversione molto elevata del 94.7%, dal momento che essa è trasparente, e la radiazione UV può agevolmente penetrare all'interno del sottile monostrato di formulazione. La presenza dei nanotubi d'altro canto, che conferiscono sin dalle basse concentrazioni una marcata colorazione nera, ostacola la propagazione della radiazione all'interno del materiale, tramite processi di assorbimento della luce UV. I nanotubi di carbonio assorbono infatti ad ampio spettro su tutta la radiazione UV, comportamento attribuibile ai plasmoni di risonanza presenti nella nuvola elettronica libera degli elettroni π dei CNTs [21-22].

Una seconda indagine è stata eseguita tramite l'analisi foto-DSC, utile a determinare il calore di reticolazione del picco esotermico e alcune grandezze, come il tempo necessario a raggiungere il massimo della curva t_{peak} , legate alla cinetica del processo; i dati, mediati su tre campioni per formulazione, sono riportati in Tabella 3.3 mentre le curve in Figura 3.4.

sample	Integral (J/g)	Time to peak (s)
CSO_0CNT	$229,9 \pm 12,0$	$11,6 \pm 0,6$
CSO_0.1CNT	$228,4 \pm 4,7$	$10,4 \pm 1,2$
CSO_0.25CNT	$226,5 \pm 18,9$	$12,8 \pm 1,2$
CSO_0.5CNT	$199,9 \pm 17,2$	$15,0 \pm 0$
CSO_1CNT	$177,8 \pm 20,1$	$16,4 \pm 0,3$
CSO_1.25CNT	$147,0 \pm 32,2$	$12,6 \pm 2,5$

Tabella 3.3: Calore di reticolazione e t_{peak} delle varie formulazioni

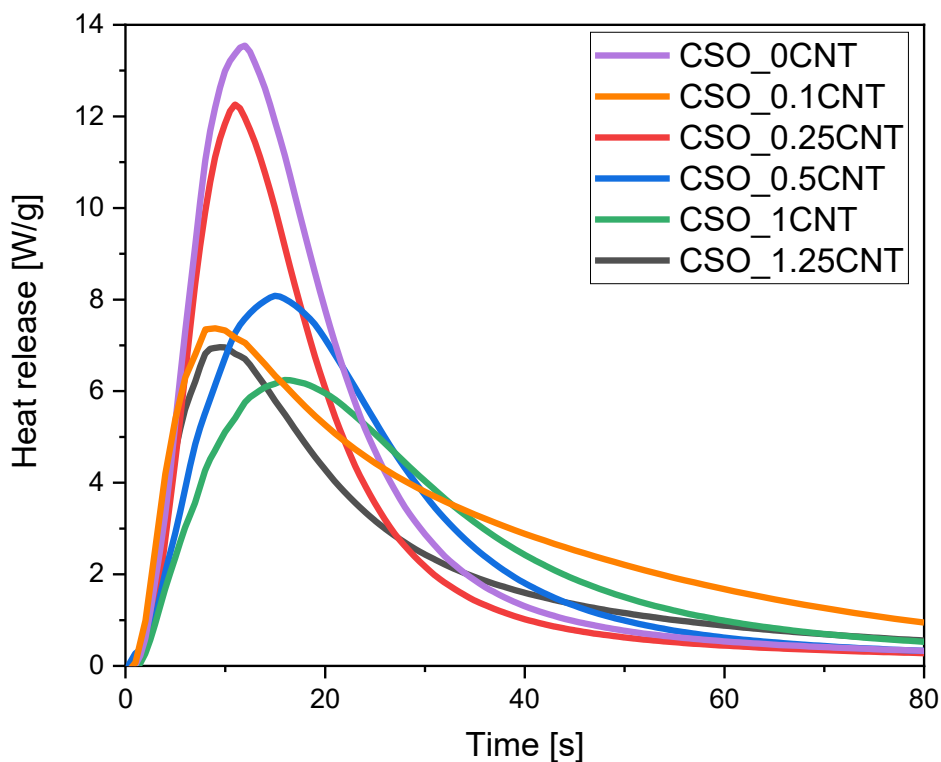


Figura 3.4: Curve dell'entalpia di reticolazione in funzione del tempo

Dalla Tabella 3.3 si nota nuovamente come all'aumentare della concentrazione di MWCNTs si osservi la riduzione dell'integrale di reticolazione, ricavato dall'area sottesa da ciascun picco, a sua volta direttamente correlato all'energia liberata a seguito dell'apertura degli anelli epossidici durante tale processo. Similmente a quanto visto in precedenza, questo è il diretto effetto dell'interazione dei nanotubi con la luce UV. Il valore del t_{peak} mostra invece un aumento in funzione del contenuto di nanotubi, quest'ultimo probabilmente legato all'incremento di viscosità della formulazione dovuto all'aggiunta dei CNTs: in tal senso, le catene polimeriche diverrebbero meno mobili e più ostacolate nel reagire, e questo risulterebbe in un rallentamento della cinetica del processo.

3.2 Caratterizzazioni termomeccaniche e meccaniche

Le successive analisi riguardano le varie formulazioni vettrimeriche dopo la fotoreticolazione, al fine di caratterizzarne le proprietà viscoelastiche e di resistenza meccanica.

3.2.1 Proprietà termomeccaniche

L'analisi meccanica dinamica DMTA è stata impiegata per valutare il comportamento viscoelastico del vettrimero, seguendo gli andamenti di modulo conservativo E' , modulo dissipativo E'' e $\tan \delta$, come mostrato nei grafici riportati in Figura 3.5, Figura 3.6, Figura 3.7, Figura 3.8.

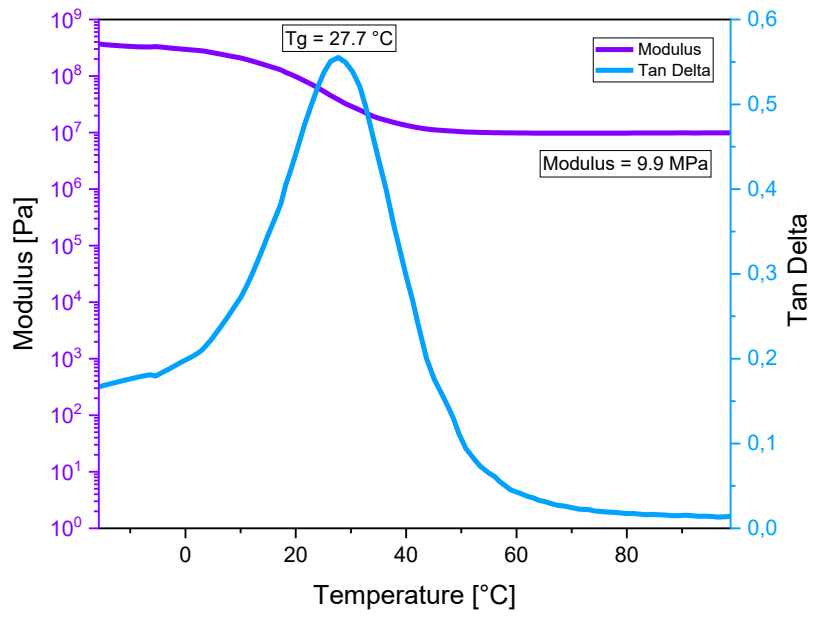


Figura 3.5: Curve DMTA per un campione con 0 phr di CNTs

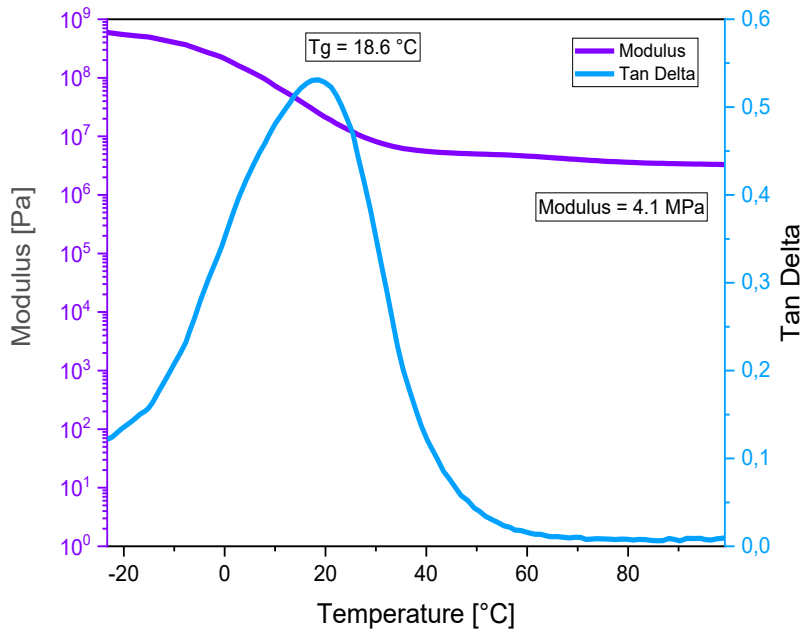


Figura 3.6: Curve DMTA per un campione con 0.1 phr di CNT

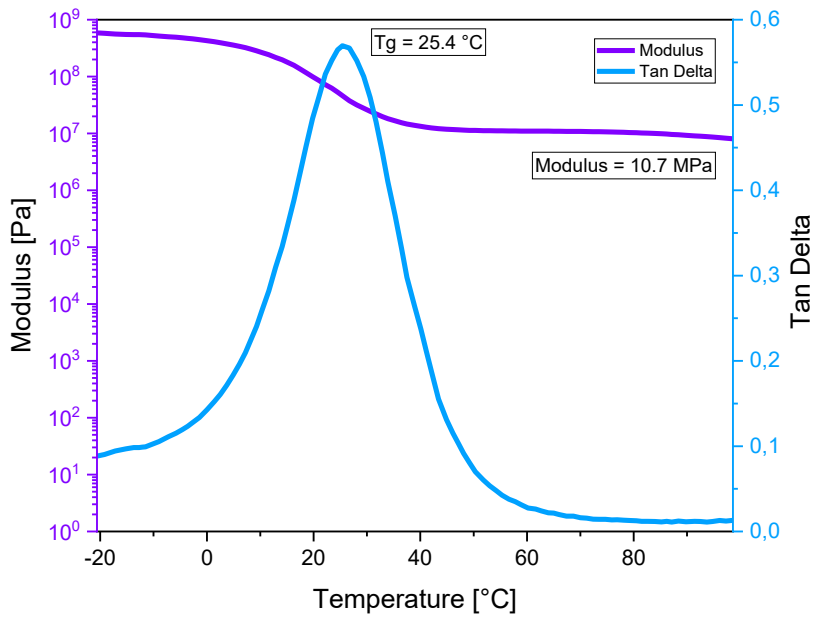


Figura 3.7: Curve DMTA per un campione con 0.25 phr di CNT

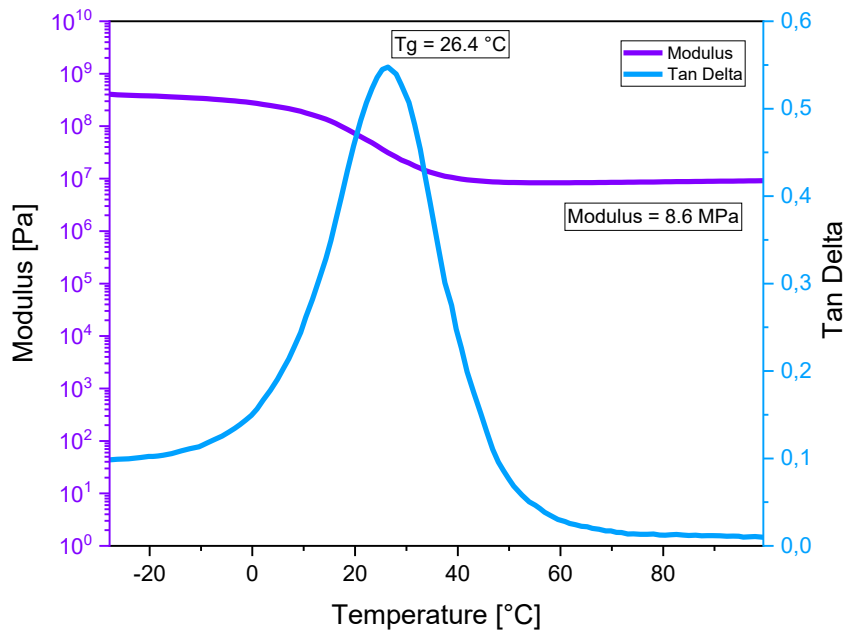


Figura 3.8: Curve DMTA per un campione con 0.5 phr di CNT

Le T_g relative ai vari campioni e i rispettivi valori di modulo conservativo misurati a 50°C sopra la T_g , quando E' raggiunge la zona di plateau gommoso, sono invece riportate di seguito, nella Tabella 3.4.

Sample	T _g (°C)	Modulus @ T _g + 50°C (MPa)
CSO_0CNT	29 ± 1	7,83 ± 2,31
CSO_0.1CNT	18 ± 2	3 ± 1,69
CSO_0.25CNT	24 ± 1	8,37 ± 2,12
CSO_0.5CNT	26 ± 1	8,42 ± 0,27

Tabella 3.4: T_g e valori di modulo conservativo misurati a T_g+ 50°C delle varie formulazioni

Si osserva come in un primo momento l'aggiunta di CNTs abbatta le proprietà termomeccaniche del materiale, riducendo significativamente sia la T_g che il modulo: questo potrebbe essere spiegato considerando la riduzione della frazione di materiale che reticola nel processo (come mostrato anche dalle precedenti analisi al paragrafo 3.1), e la conseguente riduzione della densità di reticolazione rispetto alla resina tal quale ad opera dei nanotubi. Tuttavia, incrementando la concentrazione di CNTs, si osserva un aumento della T_g rispetto ai provini con 0.1 phr di nanotubi, e un aumento del modulo, che passa da 7.83 MPa della resina non additivata a 8.42 MPa con 0.5 phr di nanotubi. Questo andamento è probabilmente dovuto all'effetto di rinforzo sortito dai CNTs, che agiscono come carica rinforzante irrigidendo il materiale e migliorandone le performance termomeccaniche; si hanno pertanto due effetti contrastanti legati alla presenza di nanotubi nel vetrimero e, ad elevate concentrazioni di CNTs, il contributo legato all'irrigidimento prevale su quello legato alla riduzione della densità di reticolazione.

3.2.2 Resistenza a trazione

I risultati delle prove di trazione sono riassunti in Figura 3.9 e nella Tabella 3.5, contenente i valori del modulo di Young E, della resistenza a trazione σ_{ts} e dell'allungamento percentuale a rottura A% dei vari campioni; ogni valore è stato ricavato dall'analisi delle curve di trazione e mediato su 4 diversi provini per ciascuna concentrazione di CNTs.

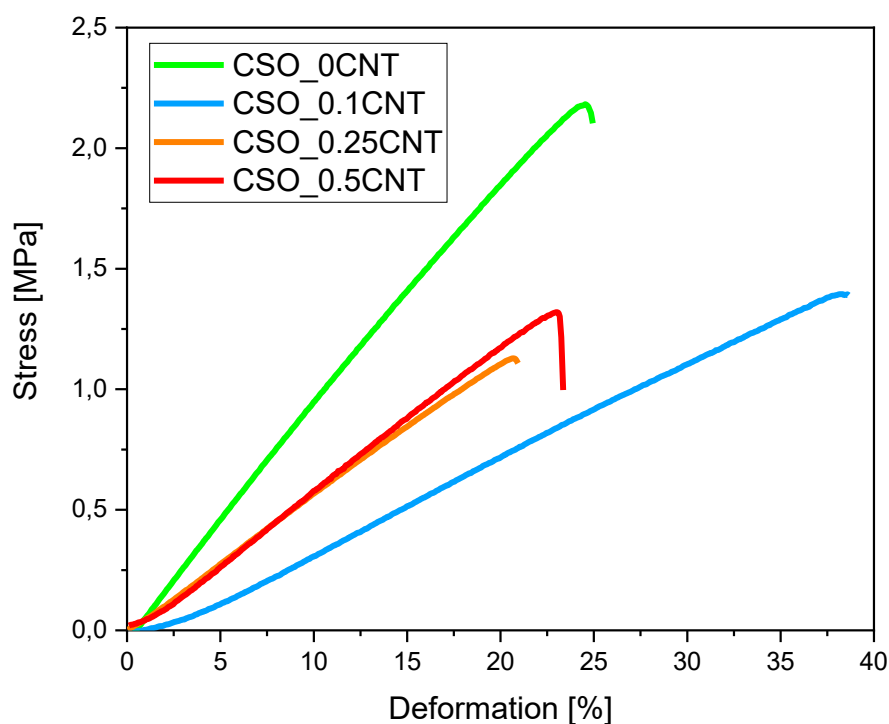


Figura 3.9: Curve sforzo-deformazione per 4 provini a diverse concentrazioni di CNTs

	CSO_0CNT	CSO_0.1CNT	CSO_0.25CNT	CSO_0.5CNT
Elastic Modulus (MPa)	7,72 ± 1,87	3,59 ± 0,95	5,43 ± 1,38	5,59 ± 0,34
Tensile Strength (MPa)	1,62 ± 0,60	0,90 ± 0,28	0,96 ± 0,26	1,06 ± 0,18
Elongation (%)	23,15 ± 3,27	27,98 ± 6,54	19,63 ± 1,46	20,99 ± 1,92

Tabella 3.5: Valori di E , σ_{ts} e $A\%$ per diverse concentrazioni di CNTs

Osservando le curve di trazione, è evidente come tutti i provini si rompano immediatamente dopo il tratto lineare elastico, indicando un comportamento tendenzialmente fragile, con assenza di deformazioni plastiche. Si nota poi come, rispetto ai provini non additivati, l'aggiunta di 0.1 phr di

nanotubi comporta una riduzione delle performance meccaniche, abbassando la rigidezza e la resistenza a trazione, ma incrementando leggermente l'allungamento a rottura (notare però l'elevato valore della deviazione standard). Ancora una volta, questo è un possibile effetto dell'aggiunta dei nanotubi, legato alla riduzione della frazione di materiale convertito durante la fase di fotoreticolazione, come visto anche nell'analisi DMTA. D'altro canto, l'aggiunta successiva di nanotubi causa un graduale incremento del modulo di Young, così come l'aumento della resistenza a trazione: infatti, si dimostra nuovamente come a concentrazioni più elevate la funzione rinforzante dei nanotubi prevalga. Allo stesso tempo, a tali concentrazioni il materiale risulta però ulteriormente infragilito, come evidenziato dalla leggera riduzione dell'allungamento percentuale a rottura.

3.3 Conducibilità elettrica

I risultati delle prove di spettroscopia dielettrica eseguite vengono riportati in Figura 3.10, riportando sinteticamente l'andamento delle curve di conduttività in funzione della frequenza.

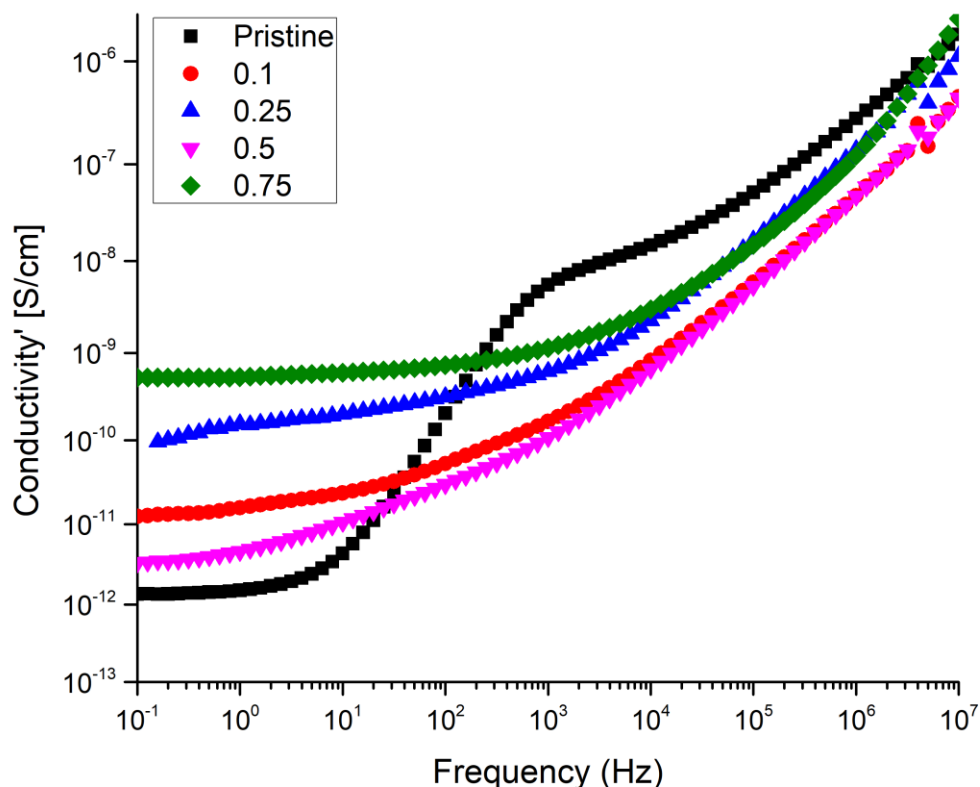


Figura 3.10: Andamenti della conduttività in S/cm in funzione della frequenza espressa in Hz per le varie formulazioni

Risulta interessante osservare l'incremento della conduttività alle basse frequenze, indotta dall'incremento della concentrazione di CNTs, che passa da valori nell'ordine dei 10⁻¹² S/cm per la resina tal quale a valori prossimi ai 10⁻⁹ S/cm per il caso della resina contenente 0.75 phr di CNT. Inoltre

si può vedere come, già a partire dall'aggiunta di 0.1 phr, appaia un plateau a basse frequenze, corrispondente al conferimento di una migliore conducibilità elettrica in corrente continua [30]. Questo comportamento è visibile, in questo tipo di materiali, subito al di sopra della soglia di percolazione: in questo caso, probabilmente la soglia di percolazione è inferiore allo 0.1 phr, in quanto il plateau appare immediatamente dopo la prima aggiunta di nanotubi. Di fatto, altri studi inerenti sistemi analoghi hanno effettivamente mostrato la bassa concentrazione di MWCNTs necessaria a raggiungere la soglia di percolazione [30-31]. Si noti inoltre la presenza di un picco a 10^3 Hz nell'andamento del fattore di dissipazione per quanto riguarda il campione senza CNTs (Figura 3.11), legato alla presenza di fenomeni di migrazione di carica a lungo raggio. Tuttavia, la presenza dei nanotubi, che incrementano la conducibilità del materiale, ostacola tale fenomeno, come evidenzia l'assenza di tali picchi nei grafici successivi.

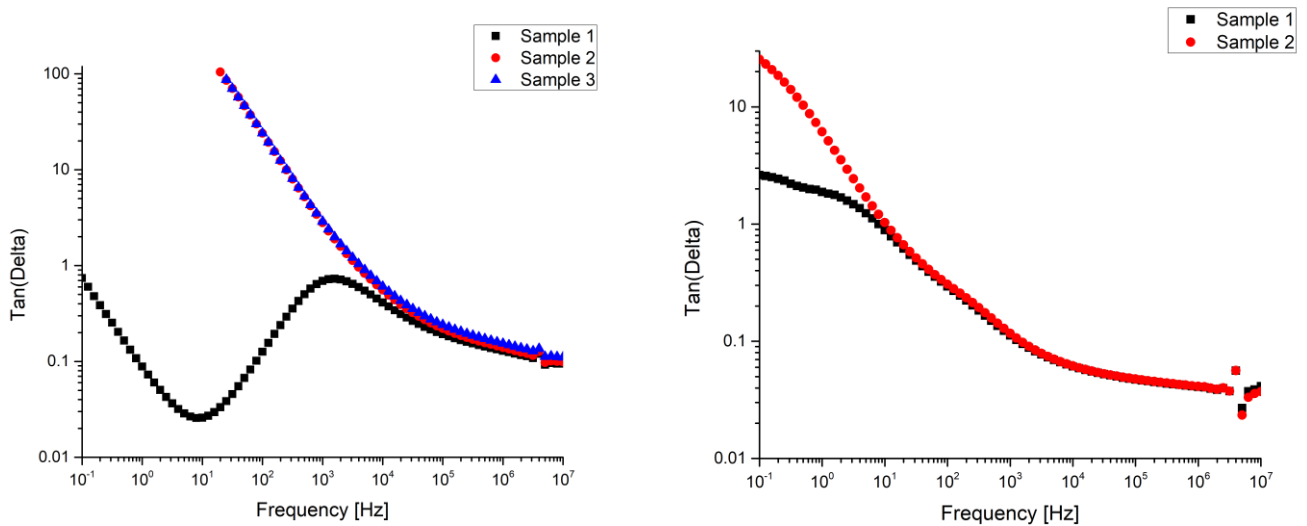


Figura 3.11: Curve relative all'andamento del fattore di dissipazione $\tan\delta$ in funzione della frequenza per: a sinistra i campioni senza CNTs e a destra campioni contenenti lo 0.1 phr di CNTs

Bisogna però infine puntualizzare come il discostamento dei valori della $\tan\delta$ all'interno dei campioni appartenenti ad uno stesso batch riveli purtroppo la scarsa riproducibilità dei risultati: questo effetto potrebbe essere dovuto alla presenza di eterogeneità o alla imperfetta dispersione dei CNTs.

3.4 Analisi del comportamento vetrimerico

La scelta della quantità di catalizzatore di transesterificazione è stata operata tenendo in considerazione il risultato ottenuto da Bergoglio Matteo *et al.* [15], dove è stato mostrato come 15 phr di DP risultino in una cinetica di transesterificazione più veloce rispetto alle concentrazioni minori e in un fitting lineare dei dati nel grafico di Arrhenius, che conferma come, in tutto l'intervallo di temperatura preso in esame, la cinetica delle reazioni di scambio prevalga su quella di rilassamento delle catene (Figura 3.12).

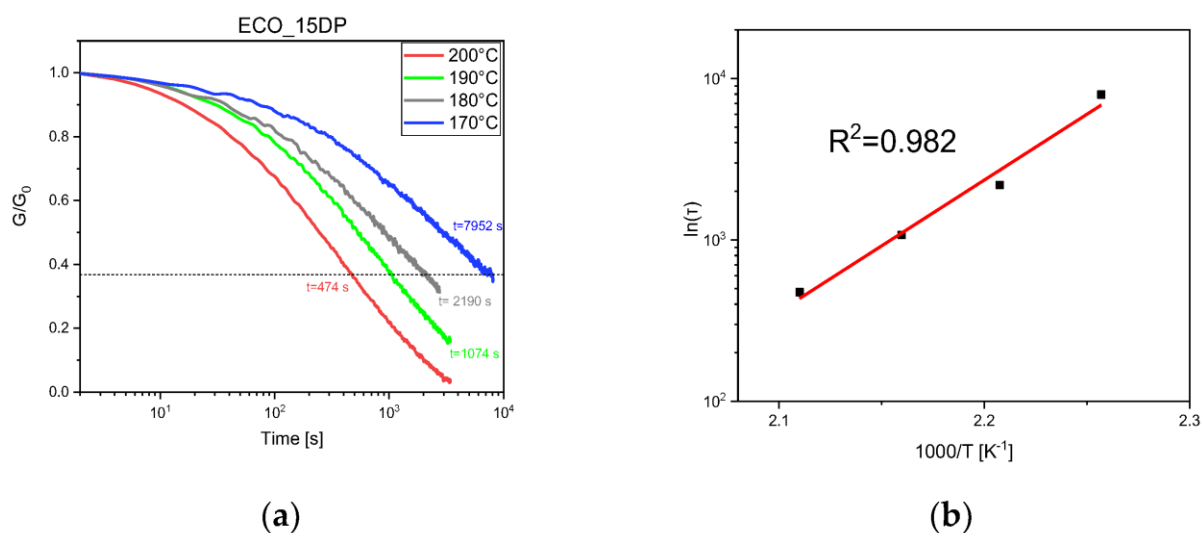


Figura 3.12: Andamento del modulo di rilassamento (a) e grafico di Arrhenius (b) per la matrice di ECO con 15 phr di DP

Si osserva come a partire da 170°C la matrice scenda effettivamente al di sotto della soglia di riferimento del 37% del modulo di rilassamento iniziale, con una cinetica sempre più veloce all'aumentare della temperatura.

CAPITOLO 4: CONCLUSIONI

Questo progetto di tesi si è focalizzato sullo studio di un innovativo materiale vetrimerico biosostenibile a base di olio di ricino epossidato, con aggiunta di nanotubi di carbonio a parete multipla, i cui effetti sono stati indagati tramite le prove sperimentali eseguite. In prima istanza, lo studio della fotoreticolazione mediante FTIR e foto-DSC ha rivelato come la presenza incrementale di nanotubi riduca progressivamente la percentuale di materiale convertito nel processo rispetto alla resina tal quale, portando alla conseguente riduzione della densità di reticolazione. Tale fenomeno si spiega considerando la forte tendenza dei nanotubi ad assorbire la radiazione UV ad ampio spettro. La presenza dei nanotubi riduce poi anche la mobilità delle catene polimeriche, come si evince osservando il t_{peak} delle varie formulazioni, risultante dalla foto-DSC.

Le caratterizzazioni successive, DMTA e prove di trazione, hanno mostrato concretamente il risultato della presenza della carica all'interno di provini preparati ad hoc. La DMTA ha subito rivelato due effetti che agiscono in direzioni contrastanti, legati alla presenza dei nanotubi: da una parte, l'effetto di riduzione della densità di reticolazione già osservato in precedenza, che si manifesta con l'improvviso calo della T_g del materiale, dai 29°C della resina tal quale ai 18°C della resina additivata con 0.1 phr di nanotubi; d'altra parte, l'effetto dei nanotubi come carica di rinforzo, che si rispecchia nella risalita della T_g a seguito dell'ulteriore incremento della concentrazione dei nanotubi, associato anche all'aumento del modulo conservativo nella zona di plateau gommoso, che passa da 7.83 MPa nella resina non additivata a 8.42 MPa nella resina con 0.5 phr di nanotubi.

Questo comportamento viene poi confermato anche dalle misure di resistenza a trazione, che, evidenziando la natura fragile del materiale vetrimerico in esame, mostrano un calo iniziale del modulo di Young e della resistenza a trazione per i provini con 0.1 phr di nanotubi, per poi mostrare un incremento di tali parametri con l'aggiunta ulteriore della carica. Si può pertanto concludere che l'effetto di rinforzo prevalga su quello di riduzione delle proprietà meccaniche e termomeccaniche, almeno per elevati contenuti di nanotubi: risulta tuttavia molto difficoltoso ottenere provini consistenti meccanicamente a seguito della fotoreticolazione impiegando concentrazioni superiori a 0.5 phr, a causa dell'intensificazione dei fenomeni di assorbimento della radiazione UV per concentrazioni maggiori, che risultano nell'eccessiva presenza di formulazione non reagita a fine processo. Si nota in ultimo una leggera riduzione dell'allungamento percentuale a rottura dovuto alla presenza dei nanotubi, che resta tuttavia pressochè costante all'aumentare della concentrazione degli stessi.

I test di spettroscopia dielettrica hanno rivelato l'impatto dei CNTs sulla matrice, che modificano il comportamento del materiale durante la prova, incrementandone la conduttività alle basse frequenze. I campioni richiederebbero in ogni caso una indagine più approfondita e accurata, dal momento che gli andamenti del fattore di dissipazione lasciano ad intendere la scarsa riproducibilità delle prove. Le prove di rilassamento degli sforzi riportate hanno messo in luce le comprovate proprietà vetrimeriche del

materiale, sebbene risulti necessario, per studi futuri, studiare i fenomeni di rilassamento della matrice includendovi anche i nanotubi.

In conclusione, è stato mostrato come il materiale vetrimerico oggetto di questa tesi, additivato con nanotubi di carbonio, possa rivelarsi un punto di partenza per ulteriori ricerche finalizzate alle sue possibili applicazioni funzionali, considerato il suo grande potenziale come materiale “biobased” e riciclabile.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Dorel Feldman, "Polymer History", *Designed Monomers and Polymers*, 11:1, pp 1-15, 2008. DOI: 10.1163/156855508X292383
- [2] Jiancheng Luo, Zoriana Demchuk, Xiao Zhao, Tomonori Saito, Ming Tian, Alexei P. Sokolov, Peng-Fei Cao, "Elastic vitrimers: Beyond thermoplastic and thermoset elastomers", *Matter*, Volume 5, Issue 5, 2022, pp 1391-1422, ISSN 2590-2385, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.04.007>.
- [3] Hay JN, O'Gara P., "Recent developments in thermoset curing methods" *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*. 2006, 220(3), pp 187-195. DOI:10.1243/09544100JAERO35
- [4] Sangermano, M., Roppolo, I., Chiappone, A., "New Horizons in Cationic Photopolymerization." *Polymers* 2018, 10, 136. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym10020136>
- [5] K.L. Chong, J.C. Lai, R.A. Rahman, N. Adrus, Z.H. Al-Saffar, A. Hassan, T.H. Lim, M.U. Wahit, "A review on recent approaches to sustainable bio-based epoxy vitrimer from epoxidized vegetable oils", *Industrial Crops and Products*, Volume 189, 2022, 115857, ISSN 0926-6690, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115857>.
- [6] Gamardella F., De la Flor S., Ramis X., Serra A., "Towards the Recyclability of Thermosetting Polymers", Tarragona, 2020
- [7] Denissen, W., J. M. Winne, and F. E. Du Prez, "Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity, Chem.", *Sci* 7.1 (2016): pp 30-38.
- [8] Guerre, Marc, et al., "Vitrimers: directing chemical reactivity to control material properties." *Chemical science* 11.19 (2020): pp 4855-4870.
- [9] Krishnakumar, Balaji, et al., "Vitrimers: Associative dynamic covalent adaptive networks in thermoset polymers." *Chemical Engineering Journal* 385 (2020): 123820.
- [10] Kumar, Ashwani, and Luke A. Connal., "Biobased Transesterification Vitrimers." *Macromolecular Rapid Communications* 44.7 (2023): 2200892.
- [11] Vidil, Thomas, and Audrey Llevot., "Fully Biobased Vitrimers: Future Direction toward Sustainable Cross-Linked Polymers." *Macromolecular Chemistry and Physics* 223.13 (2022): 2100494.
- [12] Lucherelli, M. A., Duval, A., & Avérous, L., "Biobased vitrimers: Towards sustainable and adaptable performing polymer materials." *Progress in Polymer Science*, 127, (2022), 101515.
- [13] Chakrapani, S.; Crivello, J.V. "Synthesis and Photoinitiated Cationic Polymerization of Epoxidized Castor Oil and Its Derivatives." *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 1998, 35, pp 1–20.

- [14] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, and J. Sommer, "Superacids", John Wiley, New York, 1985, pp 10.
- [15] Bergoglio Matteo, et al., "Sustainable Bio-Based UV-Cured Epoxy Vitrimer from Castor Oil." *Polymers* 15.4 (2023): 1024.
- [16] Bansal, Suneev Anil, et al., "Small percentage reinforcement of carbon nanotubes (CNTs) in epoxy (bisphenol-A) for enhanced mechanical performance." *Materials Today: Proceedings* 61 (2022): pp 275-279.
- [17] Tangthana-umrung, Kanokporn, Xiaomeng Zhang, and Matthieu Gresil., "Synergistic toughening on hybrid epoxy nanocomposites by introducing engineering thermoplastic and carbon-based nanomaterials." *Polymer* 245 (2022): 124703.
- [18] Earp, Brian, et al., "Electrical behavior of CNT epoxy composites under in-situ simulated space environments." *Composites Part B: Engineering* 219 (2021): 108874.
- [19] Tzouma, Evanthia, Alkiviadis S. Paipetis, and Nektaria-Marianthi Barkoula., "Stress Relaxation Behavior and Electrically Activated Dynamic Exchange in Carbon Nanotube-Modified Epoxy Vitrimers." *ACS Applied Polymer Materials* 5.1 (2022): pp 172-181.
- [20] Asami, Koji., "Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy." *Progress in polymer science* 27.8 (2002): pp 1617-1659.
- [21] Xiao, Jun, et al., "Carbon nanotubes as light absorbers in digital light processing three-dimensional printing of SiCN ceramics from preceramic polysilazane." *Ceramics International* 46.11 (2020): pp 19393-19400.
- [22] G.A. Rance, D.H. Marsh, R.J. Nicholas, A.N. Khlobystov, "UV-vis absorption spectroscopy of carbon nanotubes: relationship between the π -electron plasmon and nanotube diameter.", *Chem. Phys. Lett.* 493 (1-3) (2010), pp 19-23.
- [23] Çaylı, G.; Gürbüz, D.; Çınarlı, A., "Characterization and Polymerization of Epoxidized Methacrylated Castor Oil." *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2019, 121, 1700189.
- [24] Yao, Jiangwei, Haihua Zhan, and Zhuanyong Zou., "Preparation and curing behaviour of epoxy based film for moderate temperature prepreg." *Polymers and Polymer Composites*, 25.8 (2017): pp 621-626.
- [25] Winne, Johan M., Ludwik Leibler, and Filip E. Du Prez., "Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective." *Polymer Chemistry*, 10.45 (2019): pp 6091-6108.

- [26] Chakma, P.; Morley, C. N.; Sparks, J. L.; Konkolewicz, D., "Exploring How Vitriimer-like Properties Can Be Achieved from dissociative Exchange in Anilinium Salts.", *Macromolecules*, 2020, 53(4), pp 1233–1244.
- [27] Elling, Benjamin R., and William R. Dichtel., "Reprocessable cross-linked polymer networks: are associative exchange mechanisms desirable?.", *ACS Central Science* 6.9 (2020), pp 1488-1496.
- [28] Hayashi, M., "Implantation of Recyclability and Healability into Cross-Linked Commercial Polymers by Applying the Vitriimer Concept.", *Polymers* 2020, 12, 1322, DOI:10.3390/polym12061322
- [29] Hubbard, Amber M., et al. "Vitriimer transition temperature identification: coupling various thermomechanical methodologies." *ACS Applied Polymer Materials* 3.4 (2021): pp 1756-1766.
- [30] Nuzhnyy, D., et al. "Broad-band conductivity and dielectric spectroscopy of composites of multiwalled carbon nanotubes and poly (ethylene terephthalate) around their low percolation threshold." *Nanotechnology* 24.5 (2013): 055707.
- [31] Bellucci, Stefano, et al. "Broadband dielectric spectroscopy of composites filled with various carbon materials." *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 63.6 (2015): pp 2024-2031.
- [32] Dyre, Jeppe C., and Thomas B. Schröder. "Universality of ac conduction in disordered solids." *Reviews of Modern Physics* 72.3 (2000): 873.