

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di laurea magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di laurea magistrale

Compositi conduttivi a matrice polimerica contenenti filler carboniosi



Relatore

Prof. Claudio Francesco Badini

Corelatore

Andrea Caradonna

Candidato

Giuseppe Sardano

Sommario

| | |
|---|----|
| Introduzione..... | 6 |
| I nanotubi di carbonio | 16 |
| Proprietà meccaniche | 19 |
| Proprietà termiche..... | 21 |
| Proprietà elettriche | 23 |
| Tecniche di sintesi..... | 26 |
| La grafite | 27 |
| Proprietà meccaniche | 30 |
| Proprietà termiche..... | 32 |
| Proprietà elettriche | 33 |
| Modificazioni della grafite..... | 35 |
| I compositi a matrice polimerica contenenti filler carboniosi | 40 |
| Compositi polimero + Carbon Black..... | 43 |
| Compositi polimero + Grafite o GNPs | 44 |
| Proprietà elettriche | 45 |
| Proprietà meccaniche..... | 46 |
| Proprietà termiche..... | 47 |
| Tecniche di produzione | 48 |
| Compositi polimero + Nanotubi di carbonio..... | 49 |
| Tecniche di dispersione..... | 49 |
| Funzionalizzazione dei CNT..... | 53 |
| Proprietà meccaniche..... | 55 |
| Proprietà elettriche | 56 |
| Proprietà termiche..... | 58 |
| Compositi polimero + Nanotubi di carbonio + Grafite..... | 60 |
| Proprietà elettriche | 61 |
| Proprietà termiche..... | 62 |
| Parte sperimentale | 64 |
| Materiali e Apparecchiature | 64 |
| Materiali..... | 64 |
| Apparecchiature | 66 |

| | |
|--|-----|
| Metodi di fabbricazione dei materiali compositi | 70 |
| Risultati | 73 |
| Composito resina epossidica + CNTs | 73 |
| Proprietà elettriche | 73 |
| Proprietà termiche | 75 |
| Microstruttura (SEM) | 76 |
| Composito resina Epossidica + Grafite | 80 |
| Proprietà elettriche | 80 |
| Proprietà termiche | 81 |
| Microstruttura (SEM) | 82 |
| Composito con resina Epossidica + CNTs + Grafite | 84 |
| Proprietà elettriche | 84 |
| Proprietà termiche | 88 |
| Microstruttura (SEM) | 91 |
| Risultati a confronto | 94 |
| Conducibilità elettrica | 94 |
| Conducibilità termica | 96 |
| Conclusioni | 98 |
| Bibliografia | 100 |
| Ringraziamenti | 104 |

Introduzione

Negli ultimi anni si è assistito allo sviluppo di nuovi materiali che hanno introdotto significative innovazioni in numerosi campi, che spaziano dall'accademico all'industriale.

Tali materiali devono la loro importanza alle loro straordinarie proprietà, che li rendono spendibili in applicazioni ritenute impossibili fino a qualche decennio fa.

Tra questi materiali si annoverano i materiali compositi, ovvero materiali nati dalla combinazione di due materiali convenzionali, e che presentano proprietà altrimenti impossibili da ottenere (1).

In genere i materiali compositi nascono dall'unione di una fase principale (detta matrice, che può essere polimerica, ceramica o metallica) e una fase secondaria (che può assumere la forma di fibre, particelle, whiskers ecc.).

L'attività sperimentale descritta in questa tesi si è focalizzata sui nanocompositi a matrice polimerica, cioè compositi a matrice polimerica con fillers di dimensioni nanometriche.

Le proprietà di un materiale polimerico si modificano radicalmente in seguito all'aggiunta di riempitivi di tipo carbonioso. In primis, vi è un notevole incremento della conducibilità elettrica.

Di norma, infatti, i polimeri non sono adatti al trasporto di corrente. Il passaggio di elettricità attraverso un oggetto massivo in materiale polimerico è pressoché nullo, al punto da considerare tale categoria di materiali '*isolanti*'.

Tale comportamento trova la sua spiegazione nelle teorie quantomeccaniche.

Secondo il principio di esclusione di Pauli, ogni livello energetico è in grado di ospitare fino a un massimo di due elettroni, aventi spin opposto (pertanto è impossibile avere più di due elettroni con la stessa energia).

Quando due atomi si avvicinano al punto da formare legami stabili, i livelli energetici si dividono in livelli a più alta e a più bassa energia, in modo da poter ospitare tutti gli elettroni e rispettare così il principio di Pauli.

Man mano che altri atomi vanno ad aggiungersi al solido, la differenza di energia tra i nuovi livelli formati diventa sempre più ridotta, fino a poter essere considerata nulla. Si crea così un sistema di livelli energetici così numerosi e vicini tra loro da formare un continuum a cui è stato dato il nome di *banda di energia* (2).

Per potersi muovere e quindi generare un flusso di corrente, i portatori di carica devono poter aumentare la loro energia, cioè disporre di bande di energia superiori in cui andarsi a collocare.

Risulta pertanto che la struttura degli stati energetici ha un peso determinante nella definizione delle proprietà elettriche e ottiche di un dato materiale.

In particolare, i portatori di carica possono andare a collocarsi in stati a energia superiore se c'è sovrapposizione tra la banda in cui si trovano (detta 'di valenza') e quella libera a più alta energia (detta 'di conduzione').

La differenza di energia tra queste due bande prende il nome di *energy gap* (che da qui in poi indicheremo con E_g) e assume diversi valori a seconda del tipo di materiale con cui stiamo lavorando (2). Di seguito riportiamo i valori assunti da tale gap nelle diverse classi di materiali.

- $E_g \text{ metalli} = 0 \text{ eV}$
- $0.1 \text{ eV} < E_g \text{ semiconduttori} < 4 \text{ eV}$
- $E_g \text{ isolanti} > 4 \text{ eV}$

Vediamo quindi come il valore di E_g di un polimero è molto più elevato di quello di metalli e semiconduttori.

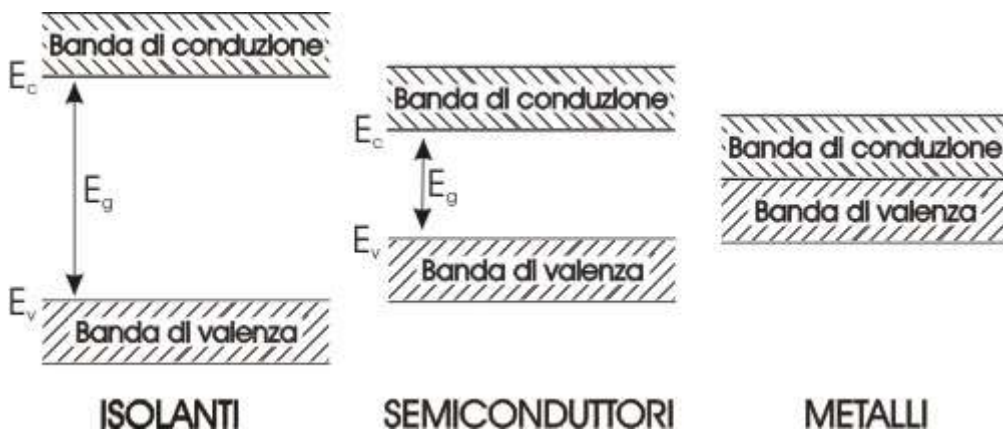


Figura 1: Energy gaps a confronto per materiali isolanti, semiconduttori e metalli (3)

Questo elevato valore energetico impedisce agli elettroni di muoversi all'interno di un sistema polimerico, e quindi, data l'impossibilità di muoversi dei portatori di carica, determina la natura isolante del materiale.

Oltre a non essere in grado di condurre elettricità, i polimeri non sono nemmeno in grado di filtrare e/o neutralizzare onde elettromagnetiche. Vi è inoltre la tendenza a formare cariche elettrostatiche che possono sfociare in

scintillazioni (molto pericolose se il polimero è a contatto diretto con sostanze infiammabili e/o esplosive).

Eventuali polimeri conduttori troverebbero numerose applicazioni nell'industria grazie alle loro proprietà. Un polimero in grado di condurre elettricità, infatti, verrebbe ampiamente utilizzato in virtù della sua minore densità, e della sua maggior lavorabilità rispetto ad un metallo.

Per questi e altri motivi, negli ultimi anni l'industria ha investito molto nella ricerca e nello sviluppo di polimeri conduttori innovativi.

Esistono due metodi principali per permettere ad un polimero di condurre elettricità.

Il primo prevede l'introduzione di agenti droganti che vanno a modificare la struttura delle macromolecole.

Questo metodo è però applicabile solo nel caso di polimeri dotati di strutture coniugate, cioè in cui si ha un'alternanza di legami semplici e doppi (anche gli anelli aromatici sono da considerarsi strutture coniugate).

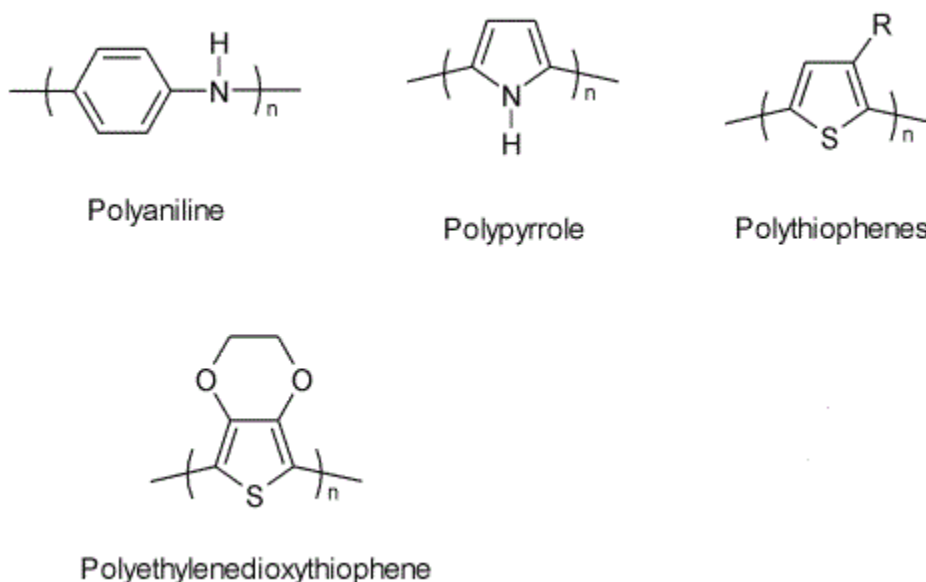


Figura 2: Esempi di polimeri sottoponibili a drogaggio (4)

In base al tipo di agente drogante, possiamo avere la formazione di un eccesso di cariche positive o negative. In ogni caso, quando viene applicata una differenza di potenziale, gli elettroni sono in grado di muoversi lungo la struttura modificata, con generazione di corrente.

Il processo che vede la creazione di queste macromolecole prende il nome di *polimerizzazione elettrochimica*, e può essere applicata a numerosi tipi di molecole.

Uno di queste è il monomero pirrolo, che in soluzione acquosa di acetonitrile contenente tetraetilammonio tetrafluoroborato, viene elettropolimerizzato in una cella elettrochimica con due elettrodi. In questo modo si ottiene un film di polipirrolo con ioni BF_4^- depositato sulla superficie di un elettrodo in platino (4).

Esistono diversi elementi droganti. Alcuni generano un'ossidazione del polimero, altri una riduzione. Riportiamo in tabella un elenco dei polimeri e degli agenti droganti che possono essere utilizzati, e la conducibilità che assumono dopo il trattamento.

| Polimero | Agenti droganti | Conducibilità elettrica [S/cm] |
|-----------------|--|---------------------------------------|
| Poliacetilene | I_2 , Br_2Li , Na, AsF_5 | 10^4 |
| Polipirrolo | BF_4^- , ClO_4^- | 500 - 7500 |
| Polianilina | HCl | 200 |
| Polifurano | BF_4^- , ClO_4^- | 100 |
| Polifenilene | AsF_5 , Li, K | 1000 |

Tabella 1: Conducibilità elettrica di alcuni polimeri dopo il drogaggio (4)

Il secondo metodo prevede invece l'aggiunta di speciali riempitivi. Si va così a creare un materiale composito a matrice polimerica e filler conduttivo. Il principio alla base di questa aggiunta è che il filler sia in grado di creare un reticolo continuo (cioè un network) attraverso cui gli elettroni possano muoversi liberamente, e quindi generare corrente.

Affinché si abbia la formazione di tale network, però, la concentrazione del filler dev'essere superiore ad un certo valore, chiamato "*soglia di percolazione*". Si è infatti osservato che oltre una concentrazione critica di filler la conducibilità elettrica del materiale può aumentare fino a 12 ordini di grandezza, trasformando il materiale da isolante a conduttore.

Sotto la soglia di percolazione, gli elettroni non sono in grado di muoversi liberamente e le proprietà elettriche sono dominate dalla matrice.

Alcuni esempi di filler utilizzati sono le polveri metalliche (le più usate sono quelle di Al, Ni e Fe), la grafite, le fibre di carbonio e il carbon black.

Tuttavia, per raggiungere la soglia di percolazione con questi materiali, è necessario aggiungerne grandi quantità (che possono variare dal 10% al 50% in peso), con effetti non sempre positivi sulle altre proprietà del composito.

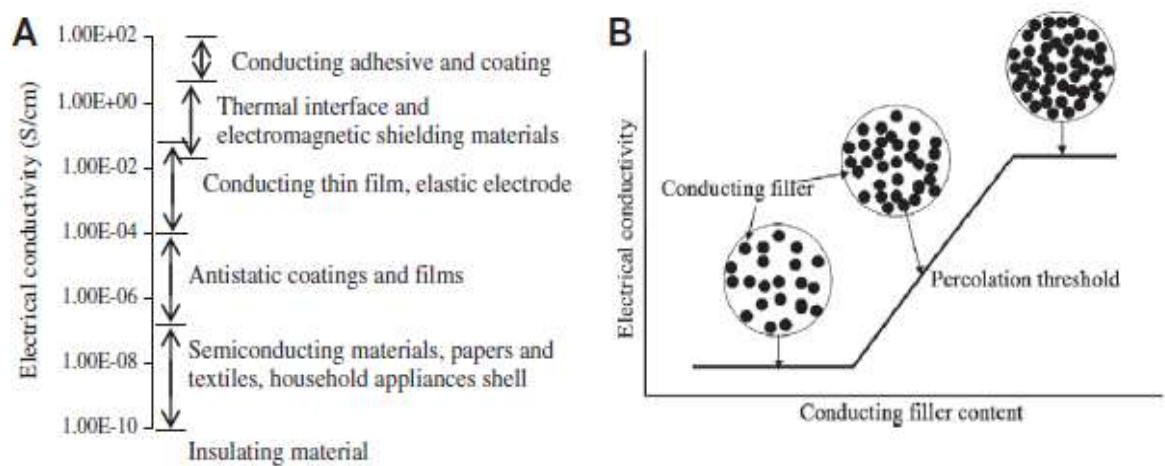


Figura 3: A: campi di applicazione del materiale in funzione della sua conducibilità elettrica B: andamento generico della conducibilità elettrica in funzione della quantità di filler (12)

L'aggiunta eccessiva di filler può infatti far insorgere diversi problemi, tra i quali l'aumento di peso. Grandi quantità di filler (in particolar modo se si parla di polveri metalliche) portano ad un elevato aumento della densità e quindi del peso di un volume fissato di polimero.

Altro svantaggio è il decadimento di alcune delle proprietà meccaniche. Un polimero caricato, infatti, vede ridursi la sua resistenza all'impatto e la propria duttilità, ed è quindi importante avere cura di non usare questi materiali in applicazioni che richiedono elevati valori di queste caratteristiche.

Tuttavia se da un lato si ha una riduzione della resistenza all'impatto e della duttilità, dall'altro si può osservare un aumento del modulo di Young (che nel grafico sforzo-deformazione è riconducibile alla pendenza del tratto lineare).

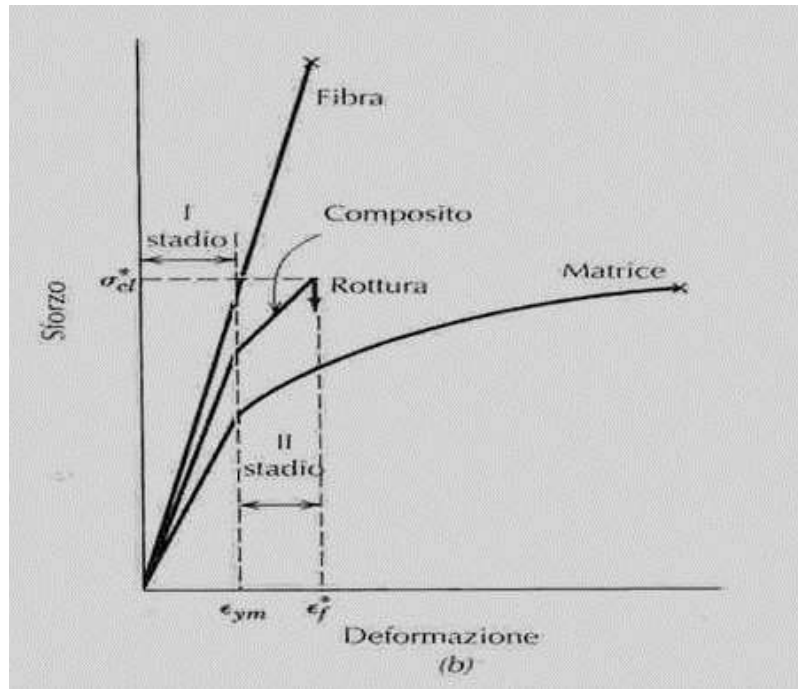


Figura 4: Curve di sforzo-deformazione a confronto per matrice, fibra e composito (fibre + matrice) (1)

Questi nuovi materiali trovano applicazione in numerosi campi e il loro potenziale ha suscitato grande interesse tanto in ambito accademico quanto in quello industriale, pertanto negli ultimi anni sono stati fatti grandi investimenti sul loro sviluppo.

In Figura sono riassunte le principali applicazioni in cui è richiesto l'uso di polimeri conduttori.

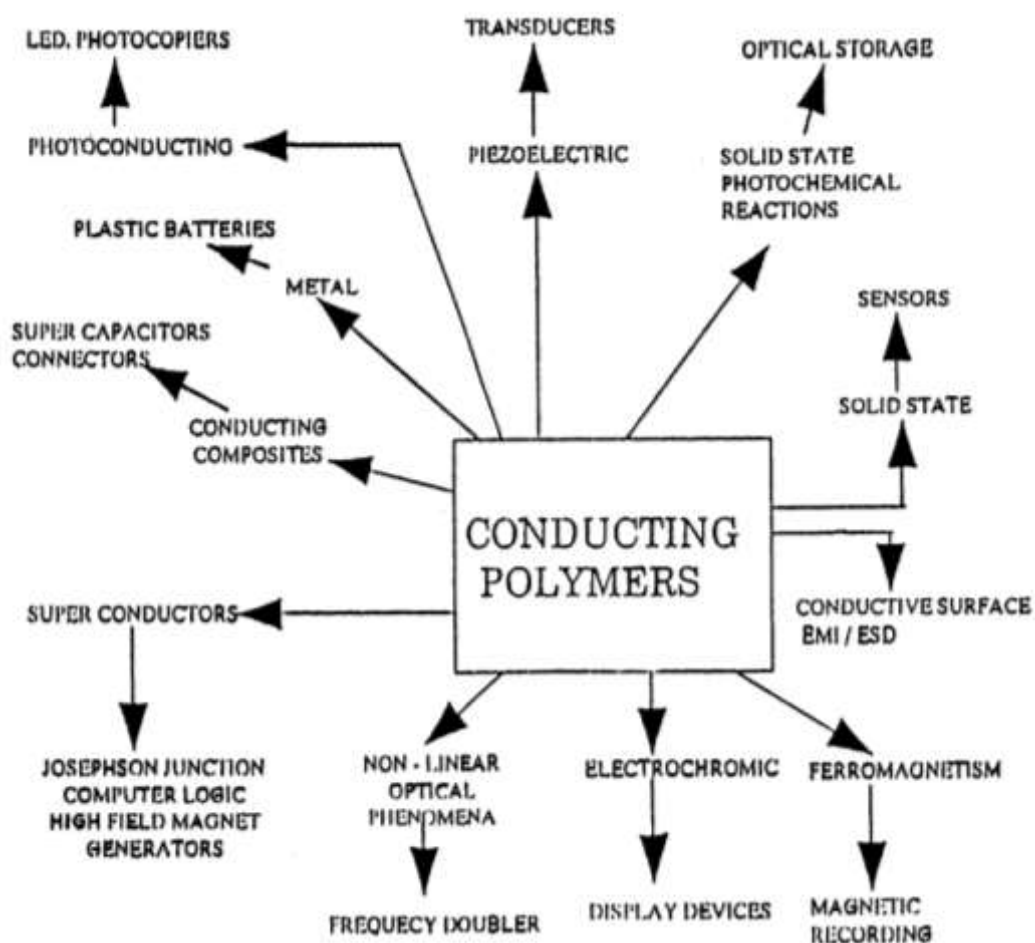


Figura 5: Mappa delle applicazioni dei polimeri conduttori

Tuttavia, in un polimero, non sono solo le proprietà elettriche e meccaniche a modificarsi dopo l'aggiunta di fillers. Anche le proprietà termiche vedono una netta modificazione. In particolare i valori di conducibilità termica, ovvero l'attitudine di un determinato materiale a trasmettere il calore, ne escono visibilmente aumentati.

I polimeri, infatti, oltre ad essere cattivi conduttori di elettricità, sono anche scarsi conduttori di calore.

Il trasporto di calore coinvolge trasferimenti di energia da un punto ad un altro del solido. Tale trasporto può essere compiuto da diversi tipi di *carriers*. In genere, nei gas avviene ad opera delle molecole, mentre nei solidi ad opera dei fononi, ovvero dei modi di vibrazione quantizzati che si osservano in un reticolo cristallino rigido.

La conducibilità termica è una delle principali proprietà con cui si caratterizzano le proprietà termiche di un materiale. Essa è una stima del calore che un materiale è in grado di trasmettere, e per i polimeri è di solito calcolata con l'equazione di Debye:

$$\lambda = \frac{C_p v l}{3}$$

In cui:

C_p è il calore specifico per unità di volume

v è velocità media dei fononi

l è il cammino libero medio di un fonone

Dato che i polimeri sono in genere amorfi, la struttura del solido è piena di difetti che impediscono ai fononi di compiere lunghi percorsi, quindi avremo un cammino libero medio molto basso e una conducibilità termica altrettanto ridotta.

Nella **Tabella 2** riportiamo i valori di conducibilità termica per alcuni dei polimeri più largamente utilizzati.

| Polimero | Conducibilità termica [W/mK] |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| Polietilene a bassa densità (LDPE) | 0.30 |
| Polietilene ad alta densità (HDPE) | 0.44 |
| Polimetilmetacrilato (PMMA) | 0.21 |
| Polistirene (PS) | 0.14 |
| Nylon-66 | 0.26 |
| Politetrafluoroetilene (PTFE) | 0.27 |
| Resina epossidica | 0.19 |
| Polivinilcloruro (PVC) | 0.19 |
| Policarbonato (PC) | 0.20 |
| Polietereterchetone (PEEK) | 0.25 |
| Polisolfone (PSU) | 0.22 |

Tabella 2: Conducibilità termiche di alcuni polimeri a 25 gradi Celsius (5).

Per migliorare la conducibilità termica, quindi, si rende necessario aggiungere una certa quantità di filler, andando così a creare, esattamente come nel caso precedente, un materiale composito.

In base al tipo di rinforzante usato, possiamo ottenere un miglioramento più o meno marcato della conducibilità termica, ma, come già accennato in precedenza, anche una modifica di altre proprietà.

L'uso di riempitivi carboniosi, come la grafite e i nanotubi di carbonio, è di gran lunga più conveniente. Essi infatti non solo possiedono una conducibilità termica migliore della maggior parte dei riempitivi metallici, ma presentano anche una densità di gran lunga inferiore ed è quindi possibile

usarne grandi quantità senza preoccuparsi di aumentare il peso del prodotto finale.

La conducibilità termica risulta influenzata da un gran numero di fattori, come la purezza, la cristallinità, le dimensioni e la forma dei riempitivi.

Per esempio i nanotubi di carbonio possiedono una morfologia a fibra e le loro proprietà non risultano essere le stesse lungo tutte le direzioni (siamo cioè in presenza di un materiale anisotropo). La conducibilità termica, ad esempio, risulta essere molto più elevata lungo l'asse principale rispetto alla direzione perpendicolare.

Un problema non indifferente nella creazione di questi materiali è l'elevata quantità di filler richiesta per ottenere le proprietà desiderate. In certi casi, infatti, è necessario usare una quantità di filler superiore al 30% in volume per sfruttare il polimero come conduttore di calore nelle varie applicazioni. Quantità così elevate di filler non sono facili da incorporare all'interno della matrice.

Quando il polimero si trova ancora allo stato fluido e viene caricato con il filler, questo aumenta la sua viscosità. Ma mentre per piccole percentuali in peso (come lo 0.1% di nanotubi o il 10% di grafite) tale fluido è ancora lavorabile, lo stesso non si può dire quando il carico raggiunge valori più elevati (come l'1% di nanotubi e il 40% di grafite).

Riportiamo in tabella un breve elenco di alcuni filler (sia carboniosi che metallici e ceramici) e la loro conducibilità termica a 25°C.

| <i>Filler</i> | <i>Conducibilità termica [W/mK]</i> |
|----------------------|--|
| Grafite | 100-400 |
| Nanotubi di carbonio | 2000-6000 |
| Carbon black | 6-174 |
| Argento | 450 |
| Oro | 345 |
| Rame | 483 |
| Nitrato di alluminio | 200 |
| Nitrato di boro | 250-300 |
| Ossido di alluminio | 20-29 |

Tabella 3: Conducibilità termiche di alcuni riempitivi a 25 gradi Celsius (6)

In questa sede in particolare, discuteremo dello sviluppo e della sintesi di nanocompositi a matrice epossidica a cui sono stati aggiunti nanotubi di carbonio allo scopo di ottenere una resina in grado di condurre sia calore che elettricità. Tuttavia, dato l'elevato costo dei nanotubi ed il loro potenziale inquinante, si è deciso di ricorrere alla grafite come possibile sostituto, con l'obiettivo di ottenere gli stessi risultati.

Infine, come terza possibile soluzione, si è deciso di ricorrere a combinazioni di nanotubi e grafite allo scopo di abbassare la soglia di percolazione.

La dispersione dei filler carboniosi all'interno di una matrice polimerica può essere ottenuta tramite diversi metodi: processi a ultrasuoni, con un dissolver disk o semplicemente per miscelazione manuale.

La nostra scelta è caduta sul Three Rolls Mill, che con l'applicazione di sforzi di taglio elevati è in grado di garantire il risultato desiderato.

I nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio (il cui acronimo è CNTs, ovvero Carbon NanoTubes) sono stati scoperti dal fisico giapponese Sumio Iijima, che li ha presentati al mondo con un articolo pubblicato nel 1991 (7).

Iijima è stato in grado di ottenere questi materiali a partire dalla modifica del processo di sintesi dei fullereni, che sono sfere cave a base di carbonio in cui gli atomi si dispongono per formare esagoni e pentagoni.

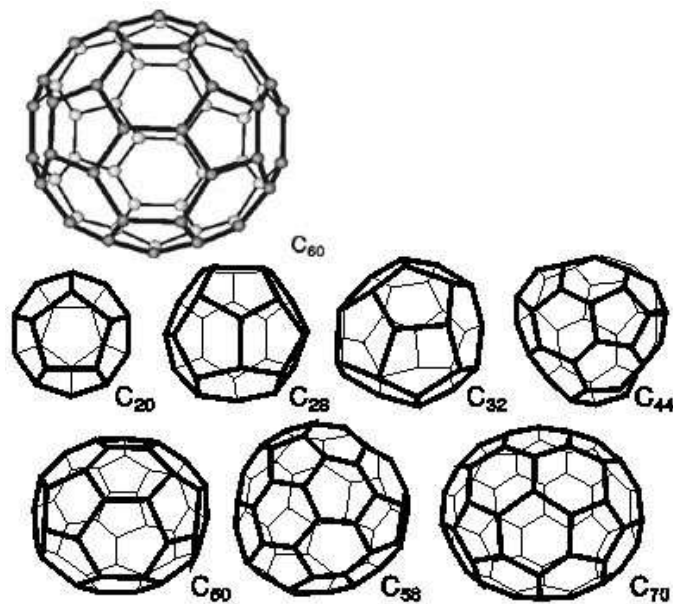


Figura 6: Rappresentazione di fullereni di varie dimensioni

Il lavoro di Iijima è stato successivamente confermato dagli studi di Ebbesen ed Ajayan, che sono stati in grado di sintetizzare grandi quantità di questo materiale (8).

I nanotubi sono strutture assimilabili a dei piani di grafene (ovvero strati di carbonio monoatomico con struttura a nido d'ape) arrotolati su loro stessi e con le estremità chiuse da dei semi-fullereni.

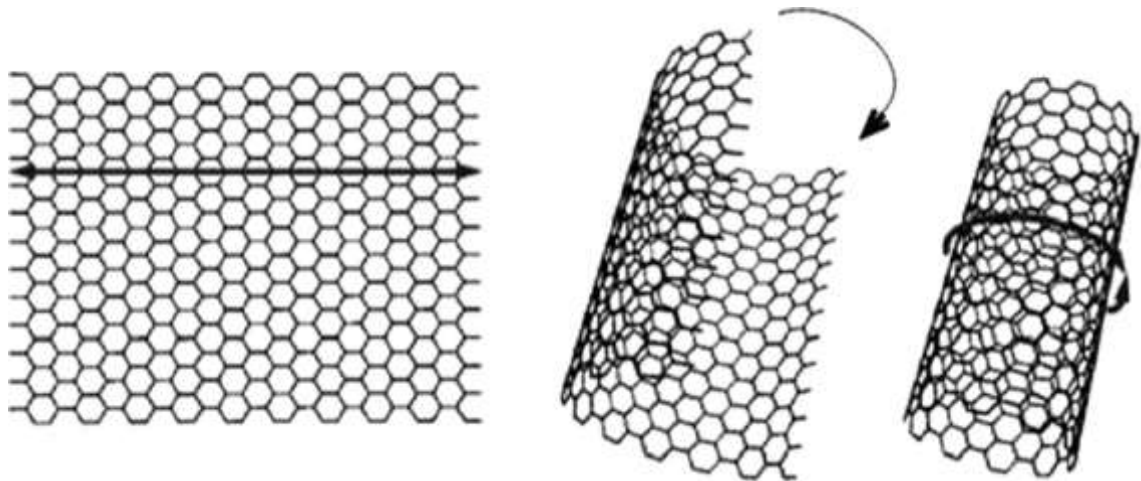


Figura 7: Rappresentazione schematica di come sarebbe possibile ottenere un nanotubo di carbonio (a destra) a partire da un foglio di grafene (a sinistra) (9)

I CNTs si presentano in genere due possibili configurazioni: i *single-walled*, in cui il CNT è formato da un singolo foglio di grafene arrotolato su sé stesso, e i *multi-walled*, in cui si hanno due o più fogli di grafene arrotolati coassialmente.

In Figura viene riportata una raffigurazione di questi due tipi di CNTs, e viene fornita anche una stima delle loro dimensioni.

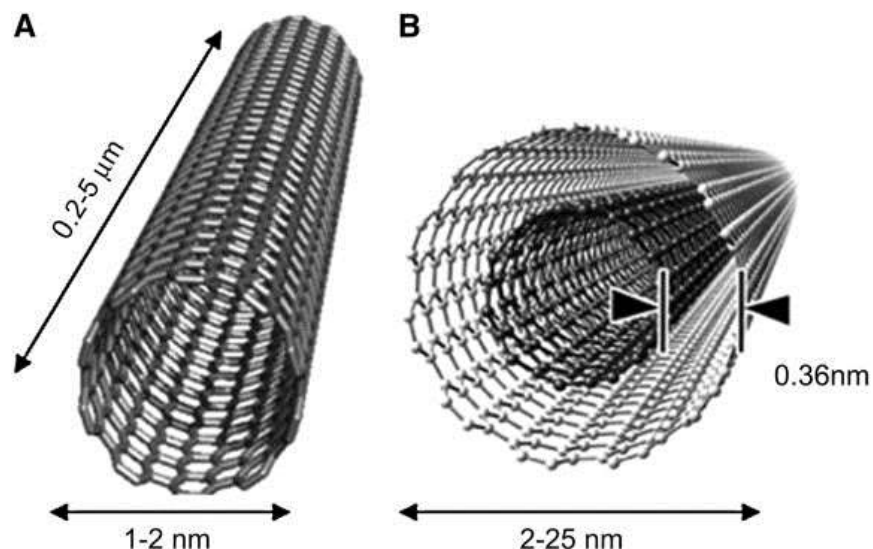


Figura 8: Rappresentazione di un nanotubo single-walled (A) e multi-walled (B) (10)

I CNT presentano tre forme chirali, dette rispettivamente: *armchair*, *zigzag* e *chiral*. La chiralità è definita da un vettore, detto *vettore chirale*, che assume la seguente forma:

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$$

Dove \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 sono le unità vettoriali del reticolo esagonale, mentre n e m sono dei numeri interi da cui dipende la forma chirale.

Infatti:

- $n = m \rightarrow$ forma **armchair**
- $n = 0$ oppure $m = 0 \rightarrow$ forma **zig zag**
- Qualunque altro caso \rightarrow forma **chiral**

Riportiamo in Figura una raffigurazione delle tre forme chirali dei CNTs.

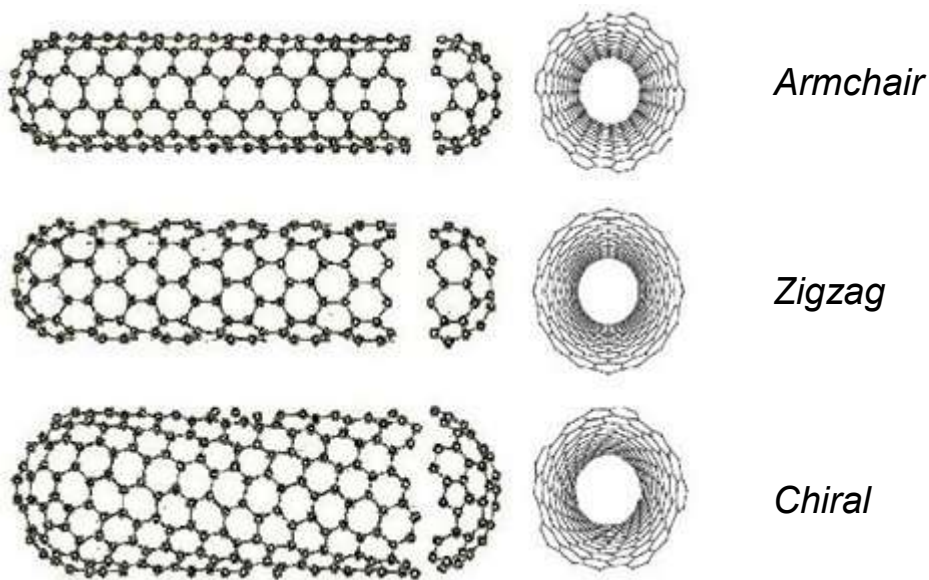


Figura 9: Rappresentazione delle tre forme chirali assumibili dai nanotubi di carbonio (11)

La forma chirale che si viene a formare ha grande importanza dal punto di vista delle proprietà. In base alla forma che il nanotubo assume, otteniamo una struttura a bande diversa, con energy gap diversi e quindi proprietà diverse.

Infatti, nel caso in cui gli indici dell'equazione vettoriale soddisfino la condizione: $|n - m| \neq 3p$, dove p è un numero intero, si ottiene una struttura con un gap energetico di circa 1,5 eV (abbiamo pertanto a che fare con un semiconduttore).

Nel caso invece di nanotubi in cui $n = m$ (quindi forma chirale *armchair*), il band gap è molto più piccolo e i nanotubi si comportano come materiali metallici (12).

Proprietà meccaniche

Altra proprietà interessante dei nanotubi è la loro elevata resistenza meccanica, dovuta ai legami covalenti che si formano tra gli atomi.

Ogni atomo di carbonio possiede un'ibridizzazione di tipo sp^2 che gli permette di creare tre legami covalenti e di instaurare un legame doppio con un altro atomo di carbonio. L'energia di tale tipo di legame si aggira intorno ai 680kJ/mol (valore molto alto, considerato che il legame singolo $C - C$ ha un'energia di appena 370 kJ/mol) (13), rendendo i CNTs tra i materiali più rigidi sulla Terra.

Fino a qualche anno fa sarebbe stato impossibile determinare sperimentalmente le caratteristiche meccaniche dei nanotubi. Tuttavia, grazie alle attuali tecnologie, si è stati in grado di condurre esperimenti che hanno permesso di ottenere stime più che soddisfacenti.

Uno di questi prevede l'uso di microscopi a scansione di sonda (SPM: Scanning Probe Microscopy), mentre altri hanno consentito di risalire alle proprietà dei CNTs dalla misura dell'ampiezza delle loro vibrazioni termiche. Grazie a queste prove sperimentali, si è stimato che un singolo nanotubo può arrivare ad avere un modulo di Young pari a $1,2TPa$ e una resistenza a trazione di $200GPa$ (14).

Anche i modi di frattura e deformazione dei CNTs presentano aspetti interessanti. La struttura cava dei CNTs e la geometria esagonale con cui si dispongono gli atomi, li rendono in grado di sopportare carichi elevati, senza andare incontro a frattura fragile, deformazione plastica o rottura dei legami. Prima di avere rottura dei legami, i CNTs sono in grado di allungarsi fino al 40%.

Questi elevati valori di resistenza meccanica rendono i nanotubi incredibilmente capaci di sopportare stress meccanici.



Figura 10: Due modi di deformazione dei CNTs che mettono in evidenza la loro elevata natura elastica (15)

Tale elasticità è stata dimostrata anche grazie all'uso del TEM (Transmission Electron Microscopy), grazie a cui è stato possibile osservare in maniera diretta i modi di deformazione che i nanotubi possono presentare quando sottoposti a stress di tipo meccanico.

Nelle Figure sotto sono riportate le foto ottenute al TEM di alcuni di questi modi di deformazione.

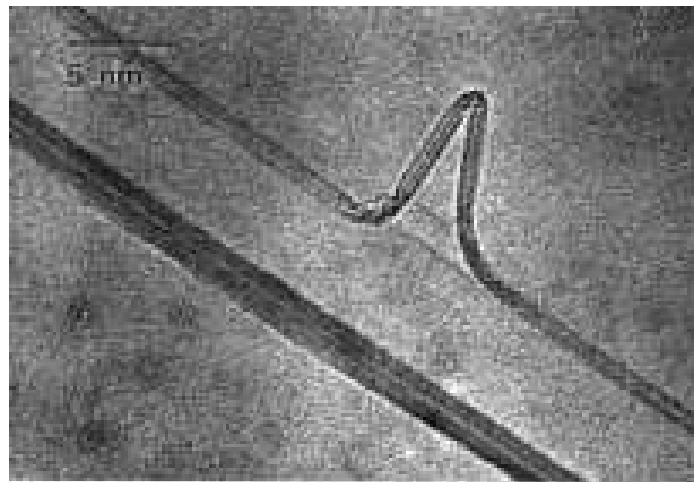


Figura 11: CNTs inarcati in seguito a stress di compressione (15)

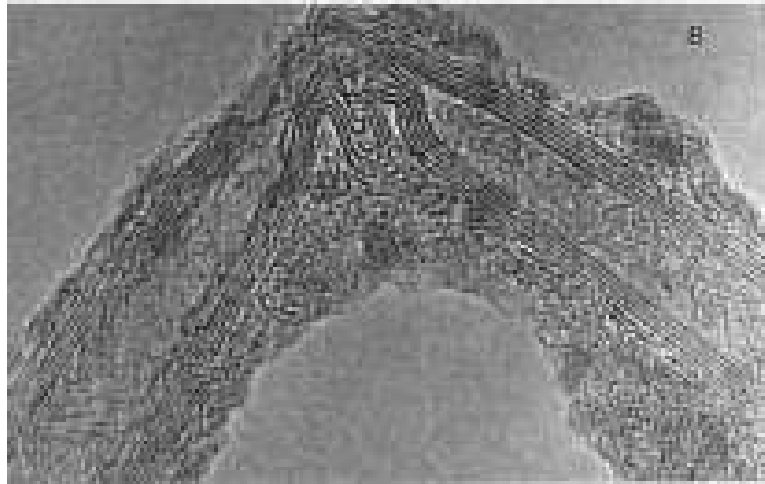


Figura 12: Deformazione di strati di materiale a seguito dell'inarcamento di un singolo CNTs (15)

Proprietà termiche

Anche dal punto di vista termico, i nanotubi possiedono eccezionali proprietà. Sfortunatamente, però, la maggior parte dei valori possono essere ottenuti solo con calcoli e tecniche di simulazione, dal momento che attualmente le misure su corpi di dimensioni nanometriche sono ancora molto difficili.

Tra le proprietà termiche più importanti, vi è la conducibilità termica, che è molto elevata sebbene i valori ottenuti possiedano una discreta dispersione. Questi infatti oscillano tra i 2000 e i 6000 W/mK.

Come le proprietà elettriche, anche quelle termiche dipendono da numerosi fattori.

Uno di questi, è il numero di tubi coassiali. Lavorare con CNTs *single* o *multi-walled* può influenzare significativamente i valori ottenuti.

Yu C. e il suo team sono riusciti a ottenere una stima della conducibilità termica di un nanotubo di carbonio a parete singola usando un microdispositivo su cui è stato fatto crescere il singolo nanotubo per CVD (Chemical Vapour Deposition), ovvero una deposizione chimica da fase vapore (16). La conducibilità è stata stimata sopra i 2000 W/mK e si è osservato come questa aumentasse con l'innalzamento della temperatura.

A causa della forte tendenza dei nanotubi ad aggrovigliarsi, però, le misure sono state condotte sugli aggregati.

Altro importante risultato è quello ottenuto da Liu Q. e il suo team, che grazie all'analisi degli spettri Raman, sono riusciti a effettuare un confronto tra la conducibilità termica dei nanotubi a parete singola e multipla (17). Per i

primi, infatti, si sono trovati valori di 2400 W/mK, contro gli appena 1400 W/mK dei secondi. Questi risultati si possono spiegare con la diffusione, da parte dei fononi, tra un tubo e quello coassiale.

Inoltre, i nanotubi a parete singola possiedono un maggior numero di modi vibrazionali dei fononi e una minor densità di difetti, il che contribuisce ad un ulteriore aumento della loro conducibilità termica.

Altro parametro fondamentale per la conducibilità termica, è la forma chirale del nanotubo.

Come accennato in precedenza, nanotubi aventi la forma *armchair*, possiedono un gap energetico abbastanza ridotto. Oltre a garantire una buona conducibilità elettrica, questo contribuisce anche ad una migliore conducibilità termica, in quanto più è basso l'energy gap, maggiore mobilità avranno i fononi (18).

Anche le dimensioni del nanotubo, in particolare lunghezza e diametro, hanno un peso altrettanto significativo sulla conducibilità termica.

In Figura riportiamo un grafico in scala bilogarithmica in cui viene mostrato come la conducibilità termica dei nanotubi cresca di pari passo con la loro lunghezza. Ad influenzare la conducibilità, vi sono anche gli indici chirali, sebbene questi abbiano un'influenza molto meno marcata per nanotubi con lunghezze superiori ai 50 nm (19).

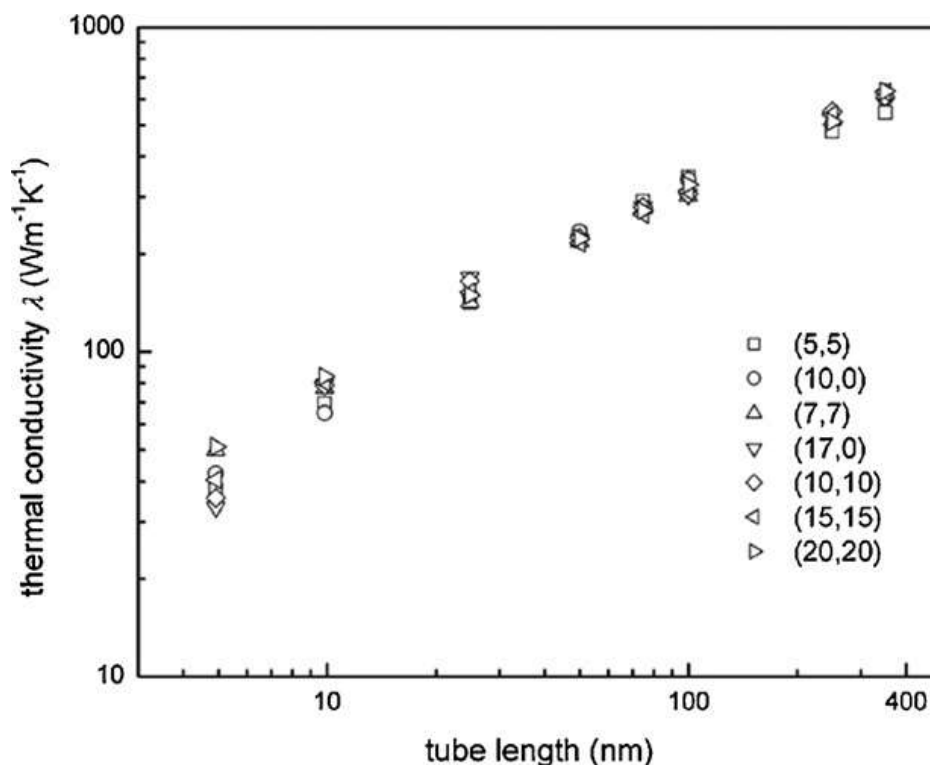


Figura 13: Conducibilità in funzione della lunghezza di nanotubi

Proprietà elettriche

Le proprietà elettriche dei nanotubi, in primis la conducibilità elettrica, sono sicuramente tra quelle di maggior interesse. La conducibilità elettrica può infatti assumere valori parecchio elevati, che vanno dai 10^2 - 10^6 S/cm per i nanotubi a parete singola, ai 10^3 - 10^5 S/cm per quelli a parete multipla.

Al contrario dei nanotubi, gli altri materiali carboniosi assumono valori molto minori. Per esempio il diamante ha una conducibilità elettrica di appena 10^{-2} - 10^{-15} S/cm, e i fullereni di 10^{-5} S/cm (12).

L'elevata mobilità degli elettroni sulla superficie dei nanotubi trova giustificazione nel tipo di legame che viene a formarsi tra un atomo di carbonio e l'altro.

Dalla meccanica quantistica sappiamo che ogni atomo possiede una serie di *orbitali atomici*, a cui sono associate funzioni d'onda che descrivono il comportamento dei singoli elettroni all'interno dell'atomo. Quando due o più atomi vanno a legarsi tra loro per formare una molecola, gli orbitali atomici si combinano tra loro per formare i cosiddetti *orbitali molecolari*, che in maniera analoga agli orbitali atomici, descrivono il comportamento degli elettroni all'interno di una molecola.

La combinazione degli orbitali atomici può portare alla formazione di diversi tipi di orbitali molecolari. Questi si dividono in due macrocategorie: gli orbitali di legame e quelli di antilegame, tra cui i primi possiedono una maggior stabilità dei secondi (sono cioè a minor energia).

Gli orbitali di legame e antilegame si possono suddividere a loro volta in altre due categorie: gli orbitali σ e gli orbitali π .

I primi si dispongono lungo l'asse che lega i due atomi, garantendo un forte legame molecolare. Gli elettroni all'interno di questi orbitali non hanno grande libertà di movimento e sono i maggiori responsabili della stabilità della molecola.

I secondi si trovano invece sopra e sotto l'asse che lega i due atomi. A differenza degli elettroni di tipo σ , questi hanno molta più mobilità ma il loro contributo alla stabilità della molecola è molto inferiore.

Riportiamo in figura come gli orbitali atomici di carbonio e ossigeno si combinano per formare gli orbitali molecolari del monossido di carbonio.

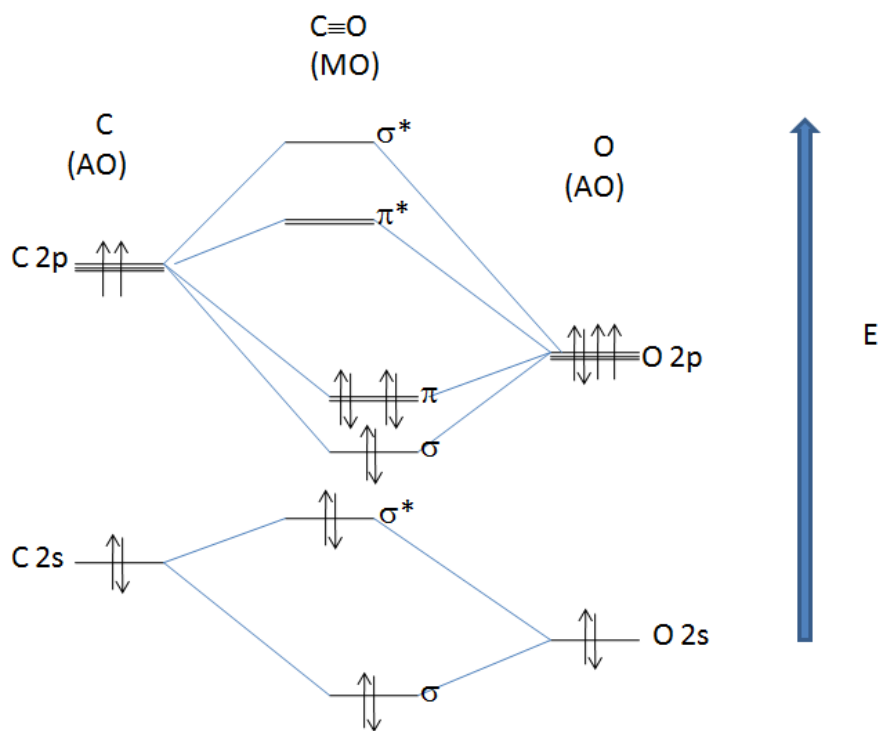


Figura 14: Esempio di come gli orbitali atomici si combinano per formare degli orbitali molecolari (20)

Nel caso in cui a legarsi sono due atomi di carbonio ibridizzati sp^2 , si viene a formare una molecola di etilene. Tra i due atomi si ha un doppio legame e la formazione di orbitali di tipo σ e orbitali di tipo π .

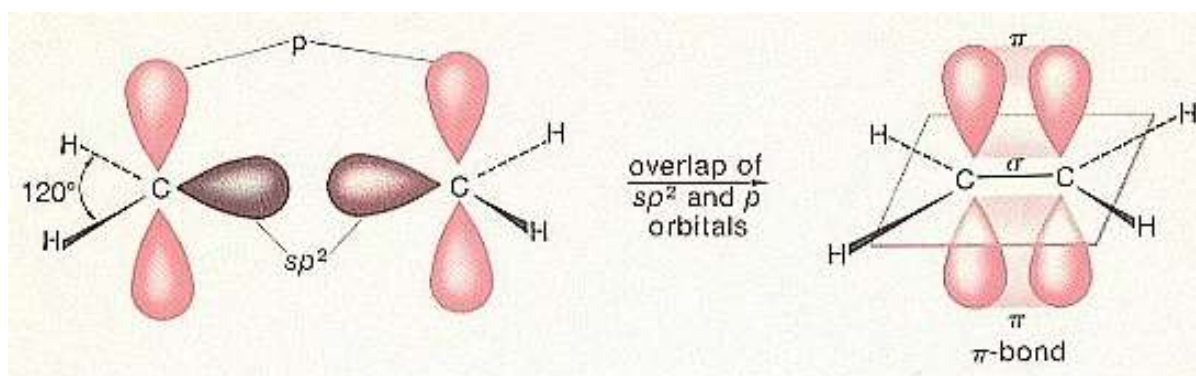


Figura 15: Formazione degli orbitali σ e π in una molecola di etilene (20)

Il caso descritto è tuttavia il più semplice: quello con soli due atomi di carbonio. Se il sistema è costituito da più atomi, come nel caso della

molecola di benzene, in cui a legarsi sono 6 atomi di carbonio, gli orbitali π tenderanno a 'fondersi' così come viene rappresentato in figura.

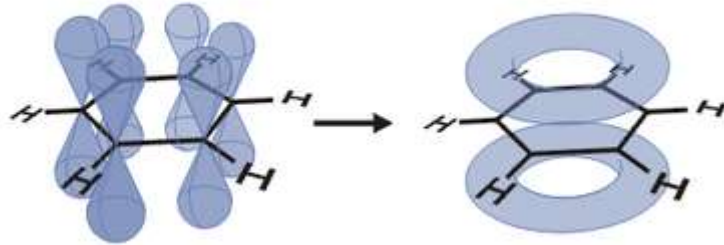


Figura 16: Formazione degli orbitali molecolari in una molecola di benzene (21)

Gli elettroni π , in questo tipo di composti, vanno a delocalizzarsi su tutta la molecola, portando alla formazione di orbitali toroidali che vanno a posizionarsi sia sopra che sotto la molecola.

Le molecole con questo tipo di orbitali possiedono caratteristiche completamente diverse dai normali composti alchilici, sia che possiedano legami semplici, sia che possiedano legami doppi. E in virtù dell'odore pungente delle prime sostanze scoperte appartenenti a questa categoria, a queste molecole è stato dato il nome di *composti aromatici*.

Il nuovo sistema di orbitali che viene a formarsi nei composti aromatici, consente una mobilità ancora maggiore degli elettroni, rispetto a quanto accade nei normali orbitali π , e tale mobilità aumenta tanto più quanto più il sistema è esteso.

Considerando i CNTs, quindi, abbiamo a che fare con un esteso sistema di anelli aromatici e di conseguenza un esteso sistema di elettroni π che garantiscono una buona conducibilità.

Più avanti, trattando del grafene, approfondiremo più nel dettaglio gli aspetti quantomeccanici che caratterizzano l'elevata mobilità degli elettroni in questo tipo di sistemi (difatti non dobbiamo dimenticare che i nanotubi di carbonio altro non sono che fogli di grafene arrotolati su loro stessi).

Oltre all'estensione dei sistemi aromatici, però, vi sono altri fattori che influenzano la conducibilità elettrica dei nanotubi, come la chiralità e il diametro del tubo.

T. W. Ebbesen e il suo team hanno infatti dimostrato come la conducibilità elettrica vari significativamente da tubo a tubo (22). Tramite misure a quattro punti su dei CNT multi-walled depositati con tecnica litografica su un substrato di tungsteno, questi autori hanno registrato una conducibilità dell'ordine dei 10^7 - 10^8 S/m.

Altro parametro ad influire sulla conducibilità è inoltre la purezza del nanotubo. La presenza di imperfezioni e agenti contaminanti, infatti, costituisce un ostacolo al moto degli elettroni, con conseguente riduzione della conducibilità elettrica.

Tecniche di sintesi

Esistono numerosi metodi per la sintesi dei nanotubi. Nel seguito sono brevemente descritti solo i più usati.

Scarica ad arco

Si crea una scarica di plasma caldo tra due elettrodi di grafite, che sono collegati ad una sorgente di potenza (con correnti sui 100 A e tensioni sui 20 V). Si lavora in presenza di Elio o di un altro gas inerte, la cui pressione influisce sulla resa del processo.

Questo è stato il metodo usato da Iijima per la sintesi dei primi CNTs.

Ablazione laser

In questo metodo la sorgente di carbonio è un pezzo di grafite drogata con piccole quantità di Co e Ni. Su questo elemento viene inviato un impulso da un laser al Nd:YAG, che vaporizza il carbonio e lo fa condensare su un altro supporto.

È un metodo costoso, in quanto è richiesta una gran quantità di potenza.

CVD: Chemical Vapour Deposition

In questo caso la formazione di CNTs si ottiene in seguito alla decomposizione di idrocarburi gassosi, come metano, etilene, ecc. Si lavora ad alte temperature (tra i 500 e i 1000 gradi Celsius) e si usano nanoparticelle metalliche come catalizzatori (come Fe, Co e Ni).

Il substrato su cui vanno a depositarsi i prodotti di decomposizione dei gas è in genere in silicio poroso.

Di recente la ricerca ha sviluppato nuove varianti di questa tecnica, come il PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), in cui la deposizione è assistita da un flusso di plasma.

La grafite

La parola *grafite* deriva dal greco γραφειτη e significa letteralmente 'scrivere'. E' un materiale noto fin dall'antica Grecia, dove veniva usato, oltre che per scrivere, anche come ornamento.

E' un materiale molto comune, ed è possibile trovarne grandi giacimenti in numerose parti del mondo, tra cui gli Stati Uniti, il Regno Unito, la Russia e la Corea.

La grafite rappresenta una delle forme allotropiche più comuni del carbonio, ed è stato uno dei primi materiali ad essere studiati per mezzo della diffrazione dei raggi-x. La sua struttura esagonale, assimilabile a quella di diversi piani di grafene impilati gli uni sugli altri, è stata proposta per la prima volta da Hull A. nel 1917, ed è stata successivamente confermata da Hassel O. e Mark H. nel 1924.

In questa struttura, gli atomi di carbonio presentano il minor stato energetico a pressione e temperatura ambiente, ed in un singolo piano, ogni atomo di carbonio ha ibridazione del tipo sp^2 ed è legato ad altri tre atomi per mezzo di forti legami covalenti.

Si ottiene così un reticolo esagonale (simile a quella di una cella a nido d'ape), in cui si ha un gran numero di elettroni π che si trovano sopra e sotto il piano. Tale sistema di elettroni ha la capacità di rendere la grafite estremamente conduttiva sia elettricamente che termicamente.

I diversi piani sono impilati tra loro in maniera sfalsata, secondo un ordine del tipo ABAB, e sono tenuti assieme da legami deboli di tipo van der Waals. Il debole legame che tiene assieme i piani grafitici, consente a questi di slittare con molta facilità gli uni sugli altri. Questa proprietà in particolare rende la grafite un ottimo lubrificante.

In Figura è rappresentato un modello della struttura e delle dimensioni della grafite.

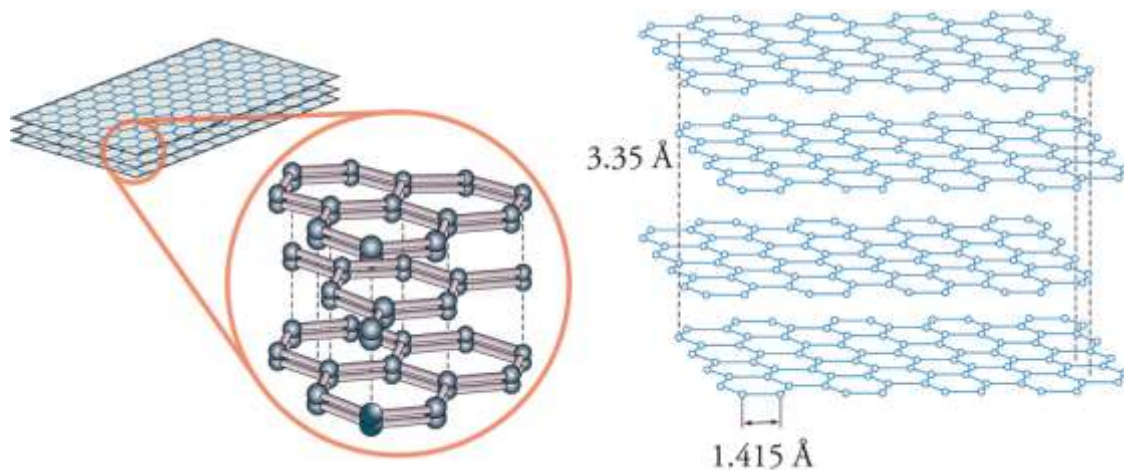


Figura 17: Struttura a strati della grafite, in cui gli atomi di carbonio ibridizzati sp^2 sono legati tra loro secondo una struttura esagonale (23)

La struttura cristallina della grafite non è però sempre perfetta. Al contrario, la presenza di difetti è abbastanza comune e ve ne esistono di diversi tipi. Tra questi vi sono le dislocazioni, ovvero difetti estesi normalmente presenti all'interno di una struttura cristallina. Le dislocazioni sono classificate come difetti di tipo lineare e si dividono in due tipi: a spigolo e a vite.

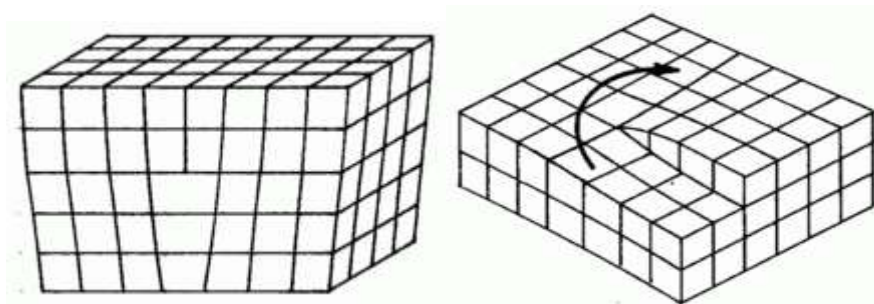


Figura 18: A destra la raffigurazione di una dislocazione a vite. A sinistra una dislocazione a spigolo (24)

Grenall A. fu il primo a studiare il moto delle dislocazioni all'interno della grafite naturale, ma sebbene questi studi risalgano al 1958, si è dovuto attendere l'avvento dei moderni microscopi elettronici per ottenere risultati più dettagliati.

Questo tipo di difetto può essere generato in diversi modi. Due di questi vedono l'inserimento di un piano interstiziale o la formazione di una vacanza.

Quando si parla di interstiziale, si fa riferimento ad un semipiano che va ad aggiungersi nella normale sequenza ripetitiva della struttura. Nel caso della grafite, la normale sequenza ABAB già menzionata sopra, con l'inserimento di un piano interstiziale, si modificherà in ABCAB.

Altro modo in cui si può ottenere un difetto di linea è la formazione di vacanze all'interno della struttura. L'alternanza periodica dei piani può subire infatti delle interruzioni. Sempre considerando la struttura del tipo ABAB della grafite, la formazione di vacanze porterà ad avere un'alternanza dei piani del tipo ABAABA. Nel caso di una vacanza, per avere la formazione della linea di dislocazione è però necessario che si abbia il collasso del reticolo grafiteo. Affinché questo avvenga, il raggio minimo del difetto dev'essere di circa 110×10^{-8} cm (stima fornita da T. Tsuzuku).

In Figura riportiamo una rappresentazione di questi due tipi di difetti.

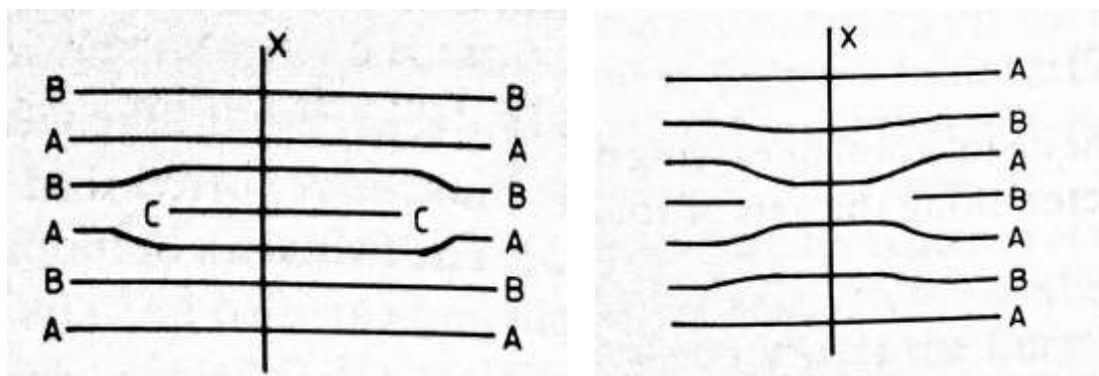


Figura 19: Rappresentazione di due possibili modi difetti di linea. A sinistra l'inserimento di un semipiano; a destra la formazione di una vacanza (25)

Altri tipi di difetti di particolare interesse sono quelli di tipo puntuale, ovvero le vacanze, gli atomi interstiziali, il cui comportamento è regolato dalle loro energie ed entropie di formazione.

In Figura riportiamo una loro raffigurazione schematica.

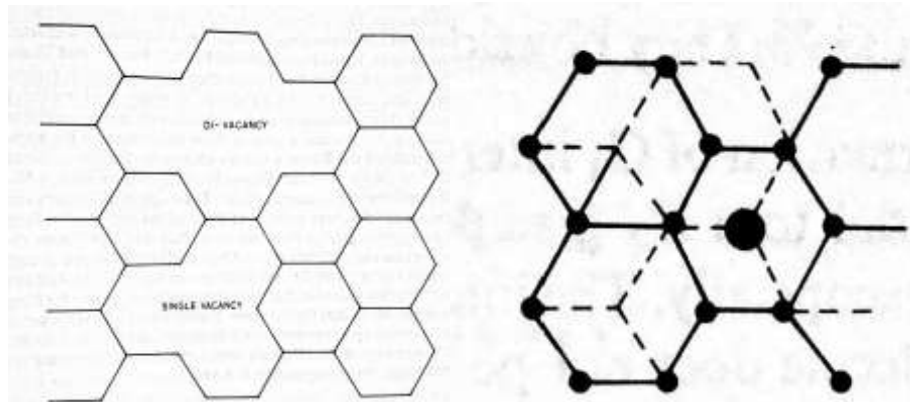


Figura 20: Due dei principali difetti puntuali della grafite. A sinistra una vacanza singola e doppia; a destra un atomo interstiziale (25)

Proprietà meccaniche

La grafite si distingue in particolar modo per le sue particolari proprietà meccaniche. La differenza tra le forze di legame inter e intraplanari è infatti molto marcata a causa dei diversi tipi di legami presenti. Come già accennato, mentre lungo il piano gli atomi sono legati tra loro da forti legami covalenti, i singoli piani sono tenuti assieme da deboli forze di Van der Waals.

Per avere un'idea dell'elevata energia di legame tra gli atomi sul piano, basti pensare che il modulo elastico lungo questa direzione è paragonabile a quello del diamante. Entrambi, infatti, possiedono un modulo elastico che si aggira attorno ai 1000GPa (2) (26).

Caratteristici delle proprietà meccaniche sono poi i grafici sforzo-deformazione. Gli studi fatti sulle forme di queste curve sono numerosi. Tuttavia riportiamo in figura quelli ottenuti da Losty H.W. e Orchard J.S. per un campione di grafite sottoposto a trazione.

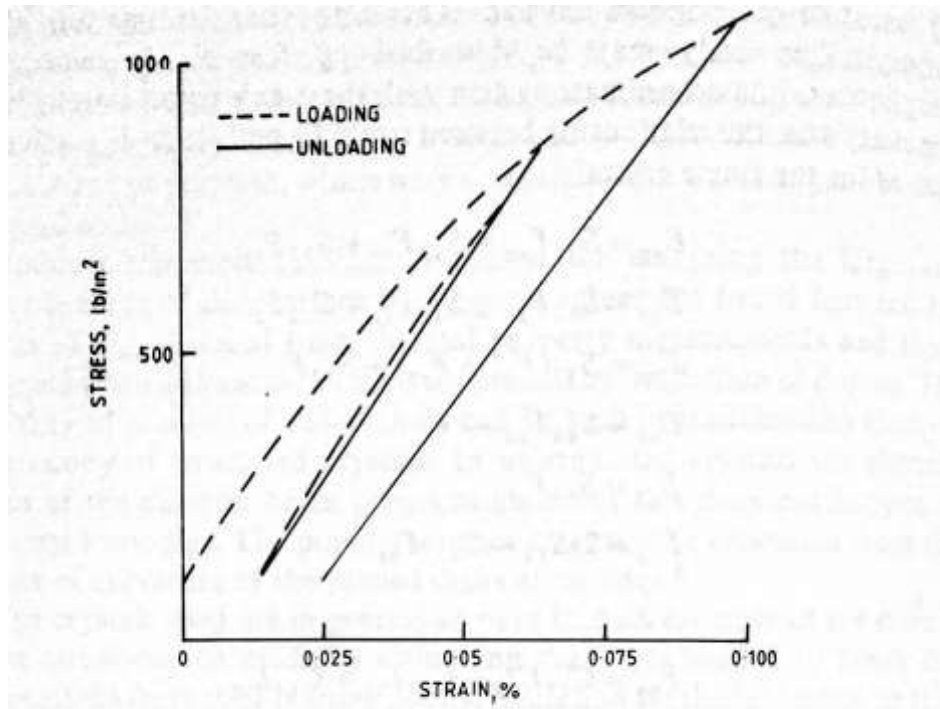


Figura 21: Curva sforzo deformazione per carico e scarico di un campione di grafite (25)

Dall'analisi di questi risultati è possibile trarre delle conclusioni per quanto riguarda il rapporto di Poisson, e cioè che: il rapporto mostra una notevole differenza se questo viene misurato lungo la direzione radiale o trasversale di un piano di grafite

Ad influenzare le proprietà elastiche vi è poi la temperatura, anche se tale comportamento è notevolmente complicato. Infatti, mentre a basse T il modulo diminuisce con l'aumentare della temperatura (che è quello che ci si aspetterebbe dalle previsioni della termodinamica), a partire da circa 20-25°C aumenta con la temperatura fino a raggiungere un massimo una volta raggiunti i 2000°C. A temperature superiori riprende a diminuire con l'aumento della temperatura.

Dall'analisi della figura sopra è possibile osservare come all'inizio la relazione sforzo-deformazione non sia reversibile, ma che al contrario, una volta caricato e successivamente scaricato il campione, si osservi la formazione di un ciclo di isteresi. Una delle interpretazioni più accreditate per la giustificazione di questo fenomeno è che in seguito allo sforzo i piani grafiteici diano scorrimento e/o frattura, impedendo così un completo ritorno alle condizioni iniziali.

Proprietà termiche

Per risalire alle proprietà termiche di un dato materiale, è possibile analizzare gli spettri prodotti dalle vibrazioni del suo reticolo. Tuttavia, essendo la grafite un materiale particolarmente anisotropo, i risultati di tali analisi devieranno in maniera significativa rispetto ai modelli generalmente impiegati. Tuttavia, proprio da queste deviazioni, è possibile risalire a importanti informazioni che riguardano il reticolo di questo materiale.

La proprietà che più interessa in questo caso è la conducibilità termica.

Per un materiale anisotropo e con reticolo esagonale come la grafite, è necessario tener conto della direzione lungo cui vogliamo eseguire la misura. Una stima della dipendenza della conducibilità termica può essere ottenuta mediante la formula:

$$K(\varphi) = K_{\parallel} * \cos^2(\varphi) + K_{\perp} * \sin^2(\varphi)$$

Dove:

$K(\varphi)$ è il coefficiente di conducibilità termica ad un certo angolo φ rispetto al piano esagonale

K_{\parallel} è il coefficiente di conducibilità termica lungo la direzione parallela al piano esagonale

K_{\perp} è il coefficiente di conducibilità termica lungo la direzione perpendicolare al piano esagonale

Le tecniche per la misura della conducibilità termica si possono dividere principalmente in tre famiglie. La prima include tutte quelle misure che riguardano campioni altamente orientati come i cristalli naturali di grafite, grafite pirolitica, whiskers ecc. La seconda categoria interessa invece campioni con orientazione inferiore (sebbene a volte la distinzione non sia del tutto chiara). E infine la terza categoria è riconducibile ad entrambe le prime due famiglie ma con i campioni in cui sono stati introdotti dei difetti di proposito, come atomi sostituzionali o vacanze.

Smith A.W. e Rasor N.S. in particolare hanno condotto delle misure su un singolo cristallo di grafite naturale per il quale hanno ottenuto un valore massimo di 28 W/cmK a circa 80°K. Sotto questa temperatura la conducibilità termica diminuisce rapidamente.

Altri risultati interessanti sono quelli ottenuti per grafite perfettamente pirolitica.

Tutti questi risultati si riferiscono a misure fatte lungo la direzione parallela al piano della grafite.

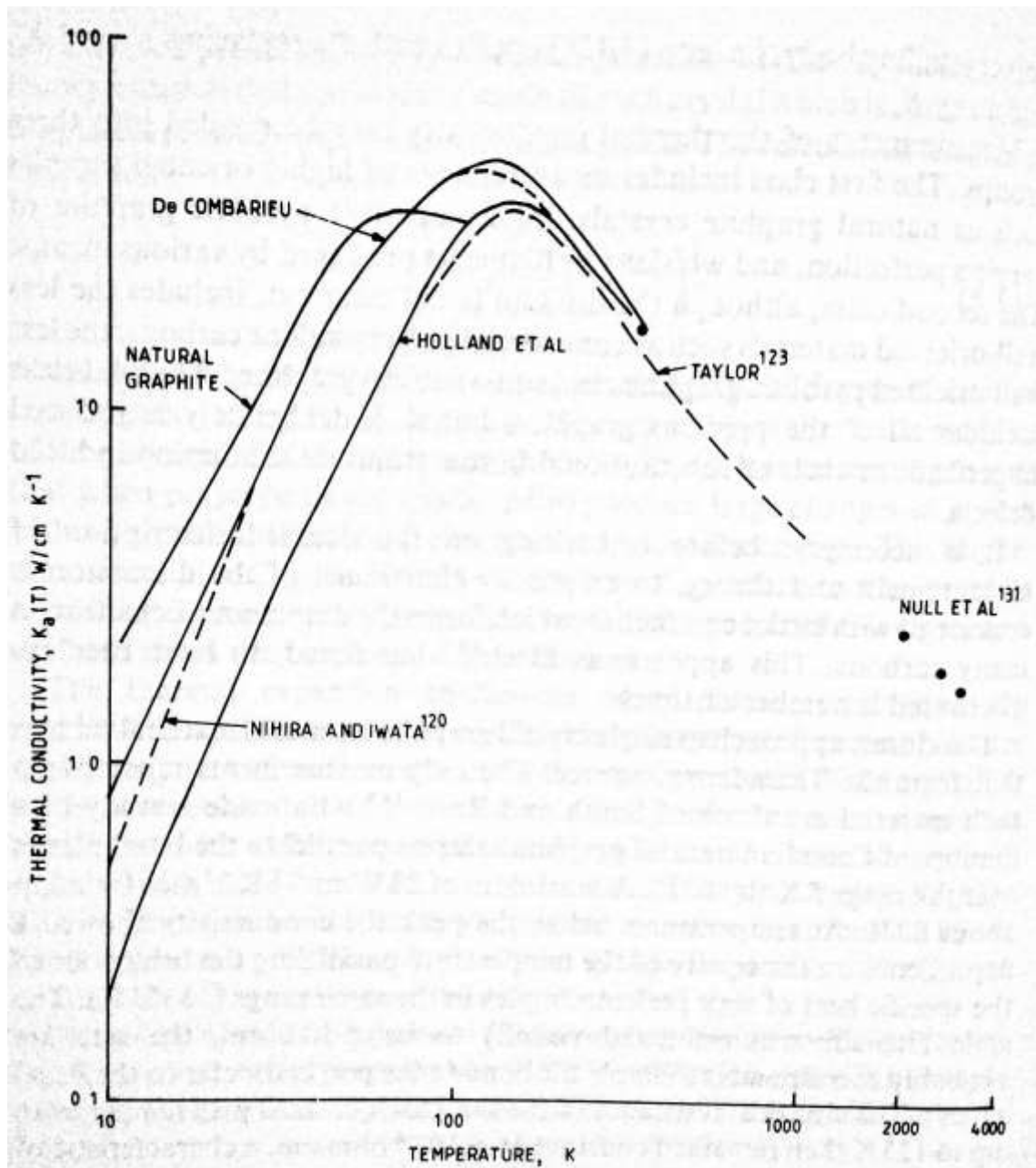


Figura 22: Andamento della conducibilità termica in funzione della temperatura per grafite naturale e pirolitica (25)

Proprietà elettriche

In maniera analoga alla conducibilità termica, anche la resistività elettrica assume valori diversi a seconda della direzione che viene considerata. Infatti:

$$\rho(\varphi) = \rho_{\parallel} * \cos^2(\varphi) + \rho_{\perp} * \sin^2(\varphi)$$

A temperatura ambiente, le misure della resistività lungo la direzione parallela al piano di grafite hanno fornito valori dell'ordine di $4-8 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, mentre lungo la direzione perpendicolare si sono trovati valori dalle 100 alle 1000 volte superiori.

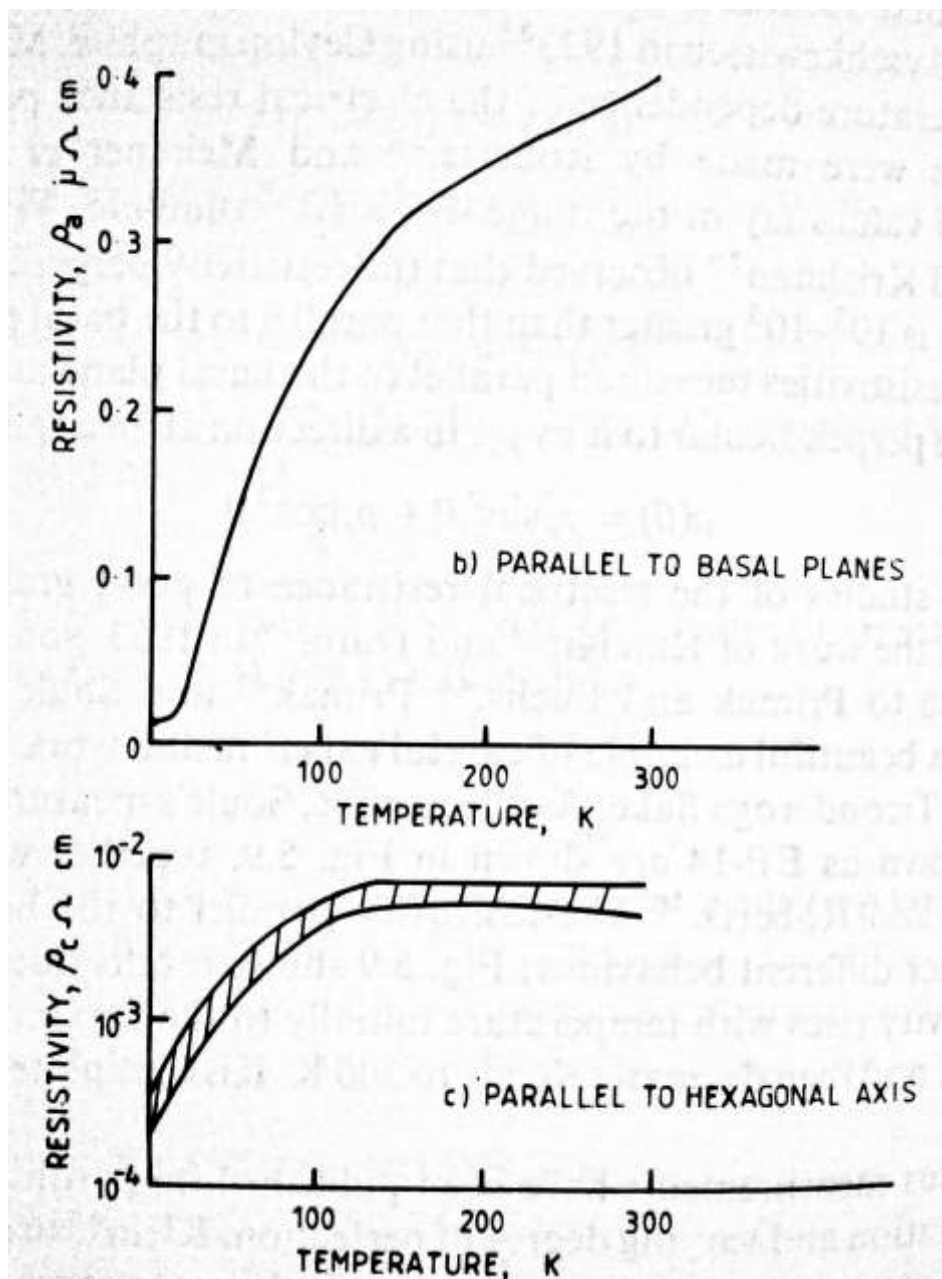


Figura 23: Andamento della resistività elettrica in funzione della temperatura lungo la direzione parallela (sopra) e perpendicolare (sotto) al piano della grafite (25)

Modificazioni della grafite

A differenza di altri materiali, come le argille a base di silice, la grafite è elettricamente neutra; non possiede cioè gruppi ionici sulla sua superficie. Questa mancanza le impedisce di ospitare tra i suoi strati terzi corpi, come monomeri.

Tuttavia, è possibile ottenere diverse forme di grafite attraverso particolari lavorazioni.

Ossido di grafite

L'ossido di grafite, o acido grafítico, è una particolare forma della grafite in cui sono stati introdotti gruppi polari sulla sua superficie in modo da aumentare lo spazio tra i diversi piani esagonali.

Esistono diverse tecniche per la produzione di questo composto.

La prima risale al 1859, in cui la grafite venne fatta reagire con clorato di potassio e acido nitrico fumante (27). A causa della pericolosità di questa tecnica, però, il suo utilizzo non ha trovato molto favore all'interno della comunità scientifica.

La tecnica successiva risale invece al 1958; essa oltre a risultare più rapida e sicura della precedente, è anche in grado di fornire ossido di grafite di migliore qualità.

Tale metodo, sviluppato da Hummers W.S. e Offeman R.E., prevede di far reagire la grafite con acido solforico anidro, nitrato di sodio e permanganato di potassio. Tale tecnica è per lo più usata anche oggi (28).

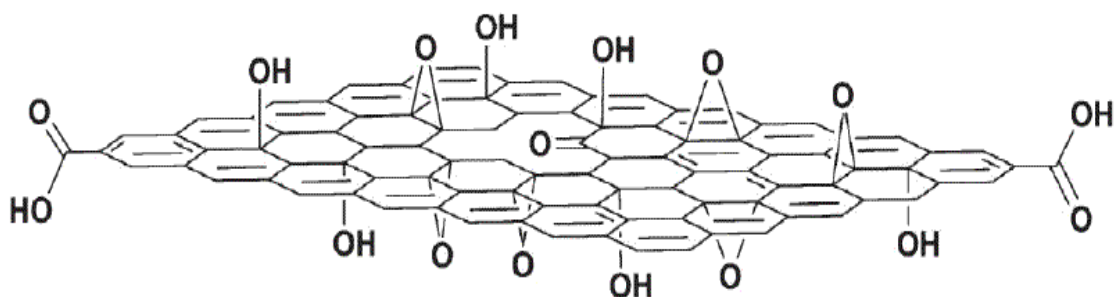


Figura 24: Rappresentazione dell'ossido di grafite. Notare la presenza di gruppi epossidici, idrossilici, carbonilici e carbossilici

L'ossido di grafite, di per sé, è un materiale isolante, ma esso si rivela molto importante nella produzione di nanoplatelets di grafite.

Composti di grafite intercalata

Questa ulteriore forma della grafite è un particolare composto in cui i vari piani della grafite sono intercalati tra loro da diversi tipi di specie chimiche, che possono essere sia elettrone-donatori che elettrone-accettori.

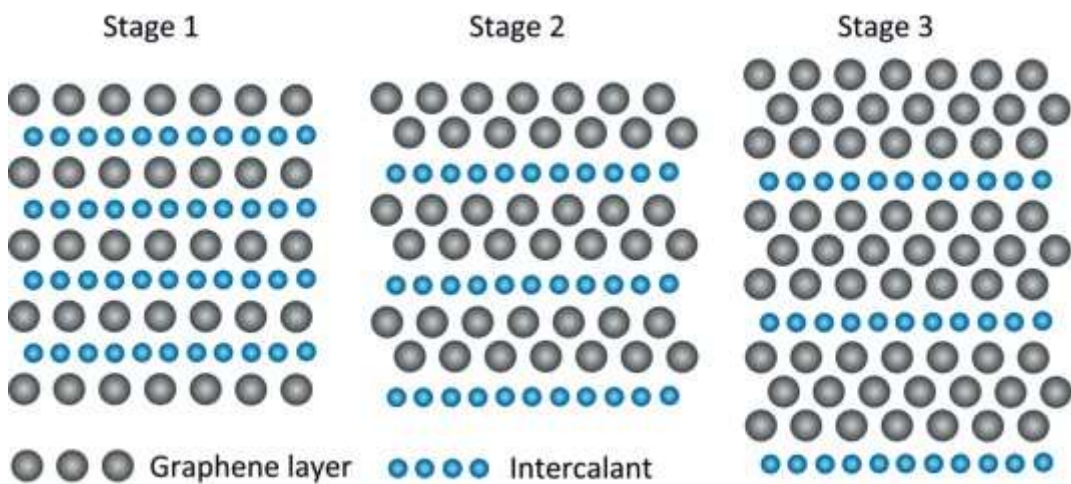
Alla prima categoria appartengono i metalli alcalini come potassio, sodio ecc. mentre alla seconda appartengono gli alogeni e gli acidi.

Un esempio molto interessante è costituito dal bisolfato di grafite, che può essere ottenuto tramite la seguente reazione (29).



Dove n indica il numero di strati di grafene che separano strati intercalati adiacenti. Difatti, in base al tipo di reazione che si è avuta, si possono avere diversi piani, prima che si ripresenti il composto intercalante (30).

Nella figura sotto è rappresentato uno schema di questa situazione.



Questi particolari composti possono essere anche utilizzati per la produzione di nanoplatelets di grafite.

Uno dei processi più utilizzati è quello che prevede l'uso di potassio e etanolo.

Inizialmente, si ha la formazione dei composti intercalati facendo reagire polveri di grafite con potassio sotto vuoto. Successivamente si fa reagire il tutto con etanolo, che si combina con il potassio tra gli strati di grafite per formare etossido di potassio e gas idrogeno. Quest'ultimo, in particolare,

aiuta l'esfoliazione della grafite, permettendo così di ottenere nanoplatelets che hanno un numero variabile tra i 25 e i 55 strati di grafene. Tuttavia, questa tecnica di produzione richiede l'uso di particolari accorgimenti, in quanto il potassio è una sostanza altamente reattiva (31).

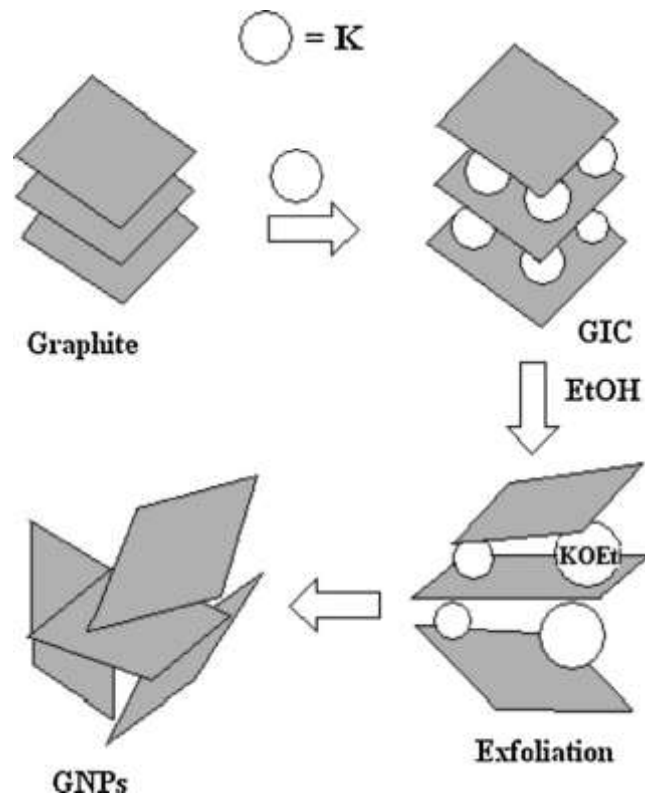


Figura 25: Preparazione di nanoplatelets di grafene usando un composto intercalato

Grafite espansa

Quando un composto a grafite intercalata viene sottoposto ad un forte aumento di temperatura o all'esposizione a radiazioni, si ha una netta espansione lungo l'asse perpendicolare ai piani grafenici.

Questa espansione porta alla formazione di una struttura vermicolare a fisarmonica, nota come *grafite espansa*.

La grafite espansa è composta da blocchi grafitici con spessore che varia, in genere, dai 100 ai 400 nm. La sua struttura è simile a quella dei silicati stratificati e possiede una buona affinità con i composti organici e i polimeri.

A livello industriale, essa è prodotta a partire da grafite che viene trattata con acido solforico. Si ottiene così un composto intercalato che viene sottoposto ad un forte shock termico che porta alla formazione della grafite espansa.

È poi possibile ridurre le dimensioni della grafite espansa disperdendola in un solvente e sottoponendola all'azione di ultrasuoni.

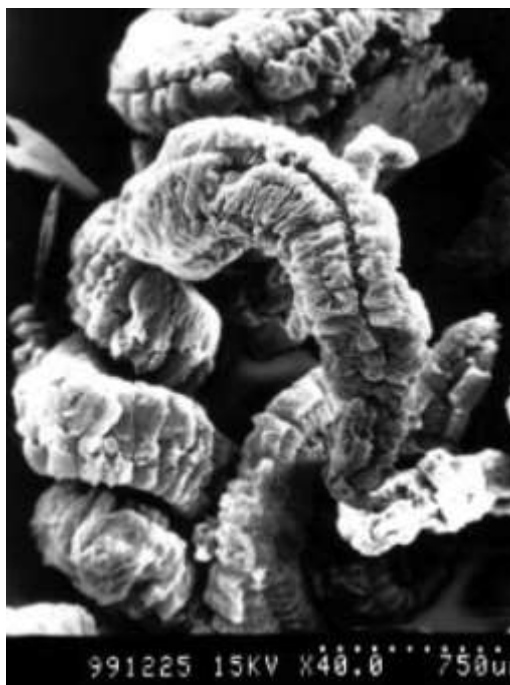


Figura 26: Immagine della grafite espansa ottenuta al SEM (32)

Grafene

In seguito ad opportuni trattamenti, è possibile separare e isolare i singoli piani della grafite. Questi singoli piani prendono il nome di *grafene* e rappresentano l'ultima frontiera nel campo dei materiali carboniosi.

Uno dei primi metodi di produzione del grafene è il cosiddetto *scotch tape*. Esso consiste nel prendere un blocco di grafite pirolitica altamente orientata (HOPG: Highly Orientated Pyrolytic Graphite) e sottoporla ripetutamente a esfoliazione per mezzo di un nastro adesivo.

Le lamine così ottenute vengono successivamente lavate in acetone e trasferite su un substrato di silice, dove potranno poi essere analizzate con tutta una serie di tecniche che ne evidenzieranno sia la morfologia che le proprietà intrinseche.

Altra tecnica interessante è quella dell'esfoliazione chimica, in cui l'ottenimento dei singoli fogli di grafene si realizza attraverso l'immersione della grafite in una soluzione di sostanze ossidanti.

I solventi più utilizzati per questa procedura sono: acido acetico, acido solforico e acqua ossigenata. In particolare, si è osservato che l'acido solforico concentrato rappresenta il candidato ideale.

Immergendo la grafite in questa soluzione acida, si ha interazione tra la grafite e tali molecole, che vanno a posizionarsi tra i vari piani della grafite. Si ottengono così dei composti intercalati (33).

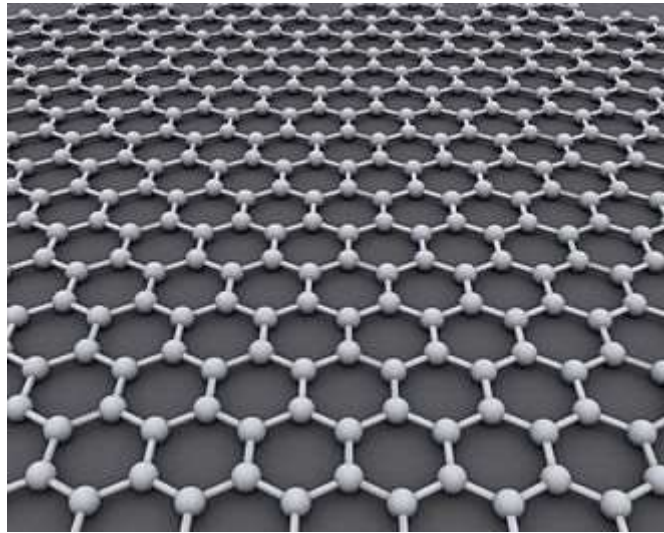


Figura 27:Raffigurazione ideale di uno strato di grafene

I compositi a matrice polimerica contenenti filler carboniosi

Una delle maggiori sfide della scienza dei materiali è la creazione di compositi con elevate prestazioni termiche ed elettriche, nonché con un basso peso ed elevata resistenza agli agenti esterni.

Come già accennato, un composito è uno speciale materiale basato sulla combinazione di almeno due materiali convenzionali, la cui unione genera proprietà altrimenti impossibili da ottenere.

Tali materiali possono appartenere a diverse categorie.

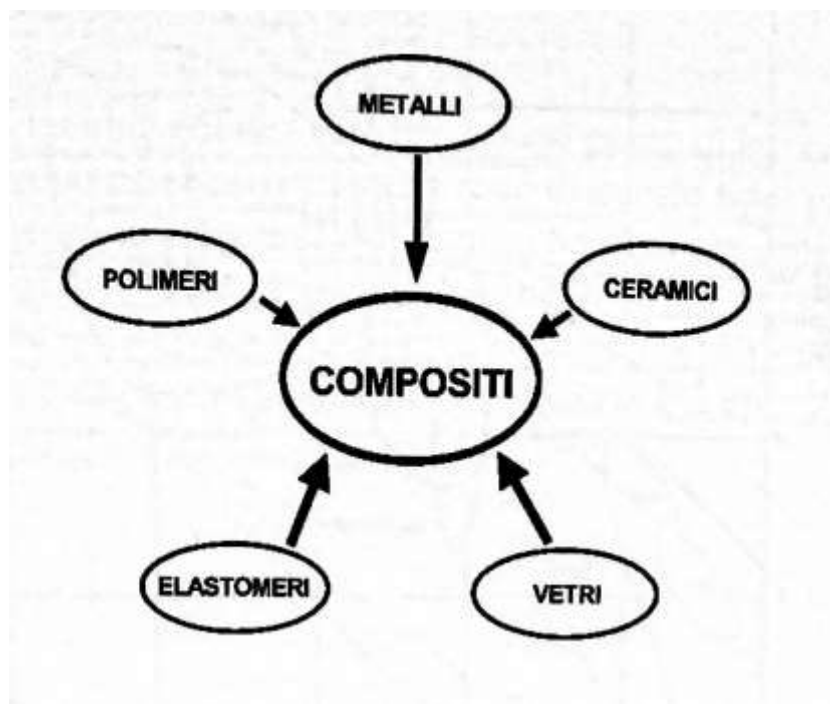


Figura 28: Schema delle classi di materiali usati per la produzione di materiali compositi (1)

In un composito, sono due le fasi generalmente individuabili: la matrice e il rinforzante.

La matrice è la cosiddetta 'fase principale', quella che occupa la maggior parte del volume. Il filler è invece la seconda fase, che viene dispersa nella matrice e le conferisce le proprietà desiderate.

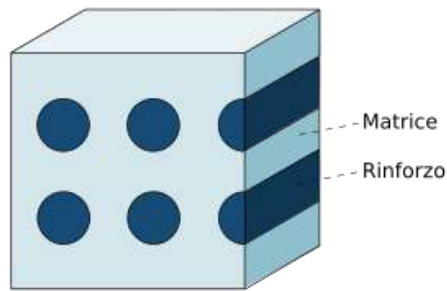


Figura 29: Rappresentazione schematica di un materiale composito

Le matrici, in genere, si classificano in tre categorie principali: metalliche, ceramiche e polimeriche.

La categoria dei fillers, è invece molto più ampia. Questi possono infatti presentarsi in diverse forme e dimensioni, per ciascuna delle quali si ottengono effetti diversi, una volta che il filler è stato disperso nella matrice. Principalmente i fillers si dividono in fibre e particelle, ma una particolare menzione meritano anche feltri, tessuti e whiskers.

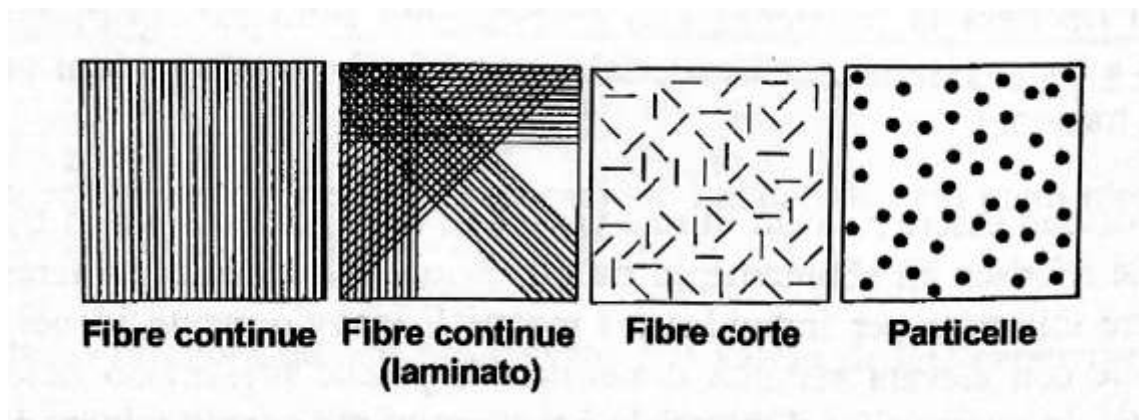


Figura 30: Morfologia dei fillers usati per i compositi (1)

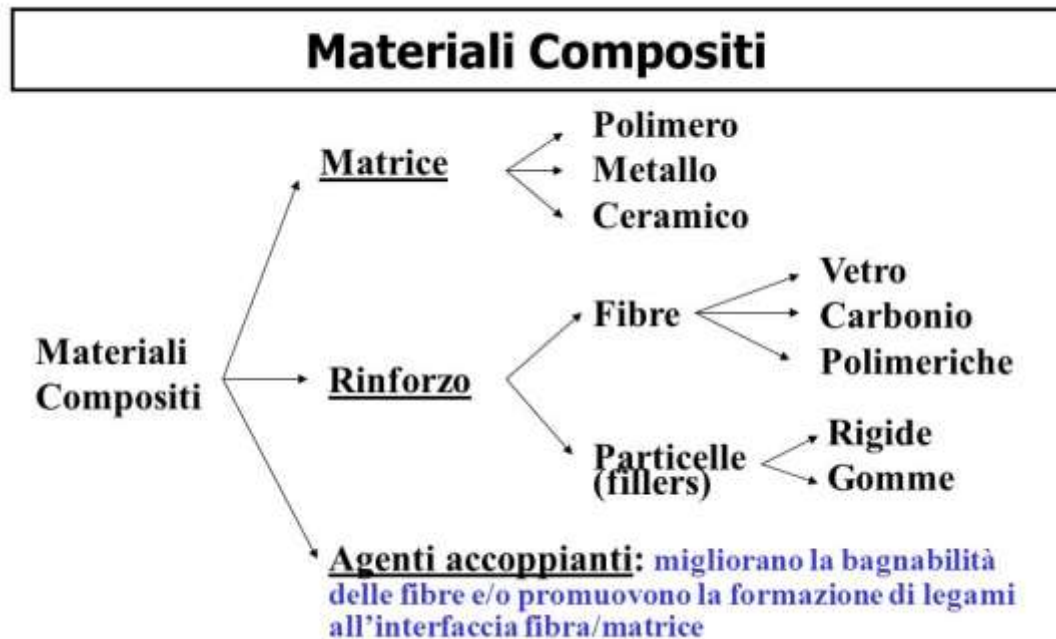
In alcuni casi è facile che il filler si integri all'interno della matrice, si ha cioè un buon contatto tra i due elementi. Ma in altri casi non è detto che questo avvenga.

Matrice e rinforzante, in questo caso, è come se esistessero come elementi a sé stanti e le proprietà finali del composito non sono quelle che ci si aspetterebbe.

Per avere una buona interazione matrice-rinforzante può rivelarsi necessario ricorrere ai cosiddetti 'agenti accoppianti'. Tali agenti hanno lo scopo di

rendere il filler ‘bagnabile’ dalla matrice, in modo tale che si abbia la massima adesione tra i due. Come infatti sappiamo dalla teoria della tensione superficiale, tanto più un liquido bagna un solido, tanto più è elevata la forza adesiva che li tiene assieme.

Nella Figura sotto illustriamo un breve schema riassuntivo concernente la classificazione dei materiali compositi.



Un'ulteriore classificazione può essere fatta in base alle dimensioni del rinforzante.

Quando usiamo agenti rinforzanti con almeno una delle dimensioni dell'ordine di grandezza del micrometro abbiamo a che fare con i microcompositi, che rappresentano una buona fetta della famiglia dei compositi.

Questi materiali sono caratterizzati da una buona stabilità termica e un'elevata resistenza meccanica, e possiedono sovente un'elevata durezza. Tuttavia la scarsa resistenza alla frattura e all'impatto di molti compositi con rinforzante discontinuo hanno spinto la ricerca ad ideare ulteriori alternative, che hanno portato allo sviluppo dei cosiddetti *nanocompositi*.

I nanocompositi sono caratterizzati dalla presenza di un filler di dimensioni nanometriche, in cui cioè almeno una delle dimensioni rientra nell'intervallo dimensionale tra 1 e 100 nanometri.

Le ridotte dimensioni del filler garantiscono un'elevata superficie di contatto con la matrice e quindi una maggior sinergia tra i due. Tuttavia, sempre

queste ridotte dimensioni sono d'ostacolo ad una dispersione uniforme, rendendo così necessario adottare complicate procedure di preparazione.

Ne risulta che per ogni composito, specie se si intende adottare una matrice di tipo polimerico, è indispensabile ricorrere ad una tecnica di dispersione studiata ad hoc.

Tra i primi fillers nanometrici ad essere usati, vi sono alcune classi di minerali inorganici.

Tra i più usati ricordiamo:

- Talco
- Caolino
- Wollastonite
- Carbonato di calcio

Successivamente si è passati all'uso di nanoclays, in particolare di montmorillonite e idrotalcite, per via delle loro proprietà superiori.

I compositi con tali rinforzanti hanno trovato ampie applicazioni nel campo dell'automotive, dell'aerospazio e nell'industria dell'elettronica.

Tuttavia, l'uso di fillers minerali porta alla formazione di compositi con una scarsa conducibilità sia elettrica che termica.

Per tale ragione si è pensato di ricorrere a riempitivi di tipo organico, che sono tra l'altro più facili da riciclare e possiedono una densità inferiore.

Compositi polimero + Carbon Black

Per molti anni, il filler organico più utilizzato è stato il *Carbon Black* (CB), anche noto come *Nerofumo* oppure *Nero di carbonio*.

Questo materiale è costituito quasi per intero da carbonio elementare puro e deriva dalla combustione incompleta di prodotti petroliferi come il catrame di carbon fossile.



Figura 31: Polvere di Carbon Black

Il CB è sostanzialmente costituito da piani di carbonio non paralleli che si combinano tra loro per formare particelle sferiche, che a loro volta si aggregano per formare delle più complesse strutture a grappolo.

Questi grappoli, infine, possono unirsi tra loro per formare agglomerati di dimensioni maggiori.

Tali aggregati, durante la fase di miscelazione, tendono a disgregarsi, riducendo così le loro dimensioni, ma a causa delle forze di van der Waals e delle ridotte distanze inter-aggregato, si ha comunque un'estesa superficie di contatto.

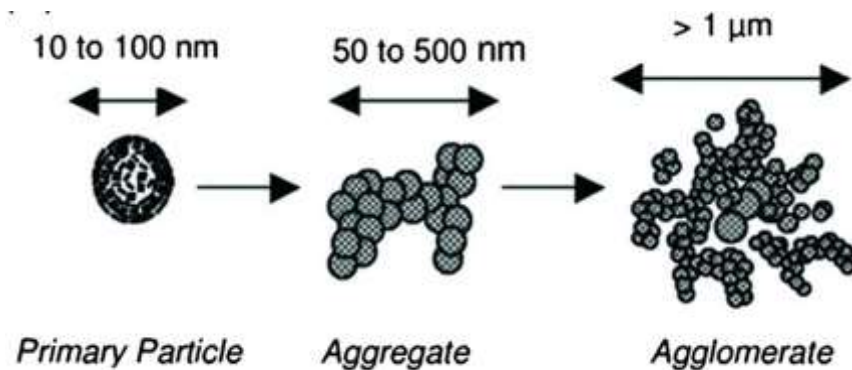


Figura 32: Tipi di aggregati e relative dimensioni del Carbon Black (34)

Compositi polimero + Grafite o GNPs

Dopo il CB, la grafite è stato oggetto di studio per diversi anni. Essa è stata usata, sia in forma grezza che espansa, per migliorare la conducibilità elettrica e termica di compositi contenenti particelle di grafite con spessore inferiore ai 100 nanometri.

La ricerca ha dimostrato come l'utilizzo di diversi tipi di matrici polimeriche e di diverse forme di grafite influisca significativamente sulle proprietà del composito.

Andiamo ora a fornire una panoramica delle principali proprietà di questi speciali materiali.

Proprietà elettriche

A titolo di esempio esaminiamo il caso di compositi a matrice epossidica o poliuretana, caricati con polveri di grafite grezza. Si è verificato che la soglia di percolazione, in questo caso è di circa il 22% in volume di filler.

Per una percentuale in peso del 35%, invece, si è registrata una conducibilità elettrica di circa $10^{-2} S/m$. Peraltro bisogna considerare che ad una concentrazione così alta di grafite si osserva un netto calo della resistenza all'impatto (34).

Un altro caso interessante è quello studiato da Zheng W. e il suo team di ricerca, che hanno ottenuto un composito Grafite espansa/Polimero tramite polimerizzazione *in situ* di monomeri di stirene e acrilonitrile. Con un'aggiunta di filler di appena il 12% in peso, si è ottenuto un composito con una conducibilità elettrica molto simile a quella della grafite naturale (35).

Le resistenze elettriche conseguite sono:

- *In – plane* = $8.5 * 10^{-3} \Omega * cm$
- *Through – thickness* = $1.2 * 10^{-2} \Omega * cm$

Altro studio interessante ha riguardato i compositi a base di PMMA-grafite espansa. Si è infatti verificato che per rendere conduttivo il polimetilmetacrilato è sufficiente aggiungere una quantità in peso di filler di appena il 1%.

Tale quantità è quindi sufficiente per raggiungere la soglia di percolazione, trasformando il PMMA da isolante a conduttore.

Si nota inoltre che tale percentuale è inferiore a quella necessaria per compositi con grafite convenzionale. Tale miglioramento è dovuto alla geometria del filler che facilita la creazione di un network conduttivo all'interno della matrice polimerica.

Oltre alla geometria della grafite, è importante anche la dimensione dei suoi platelets. Ciò è stato verificato in seguito alla creazione di nanocompositi a matrice epossidica e nanoplatelets di grafite come filler.

Tali compositi sono stati prodotti disperdendo la grafite nella resina epossidica per mezzo di un Three Roll Mill, e facendo seguire un processo di sonicazione combinato con una miscelazione a taglio ad alta velocità.

Il materiale ottenuto, con un'aggiunta di appena 1% in peso di grafite, ha mostrato una conducibilità elettrica di $1.8 * 10^{-3} S/m$, mentre si è visto che la soglia di percolazione viene raggiunta dopo l'aggiunta di solo 0.3% in peso. Questo, si pensa, è dovuto al fatto che la nanoparticelle tendono a riagglomerarsi spontaneamente (34).

Proprietà meccaniche

L'aggiunta di grafite ad una matrice polimerica comporta in genere un miglioramento delle sue proprietà meccaniche. Nel caso della resina epossidica, ad esempio, è stato registrato un aumento del modulo elastico, della resistenza a trazione e dell'allungamento a rottura.

Nella tabella sotto sono riportati questi valori per due diverse aggiunte di grafite.

| Proprietà | Epossidica | Epossidica + 2,5% in peso di grafite | Epossidica + 5% in peso di grafite |
|------------------------------------|-------------------|---|---|
| <i>Modulo elastico [GPa]</i> | 3,0 ± 0,1 | 3,3 ± 0,1 | 3,75 ± 0,2 |
| <i>Resistenza a trazione [MPa]</i> | 34 ± 3 | 41 ± 4,6 | 37 ± 3 |
| <i>Stiramento limite [%]</i> | 1,24 ± 0,2 | 1,5 ± 0,2 | 1,3 ± 0,3 |
| <i>Rapporto di Poisson</i> | 0,34 | 0,35 | 0,33 |

Tabella 4: Miglioramento delle proprietà meccaniche di una matrice epossidica a seguito dell'aggiunta di grafite (42)

E' possibile quindi osservare come mentre il modulo elastico aumenti con l'aumentare della percentuale in peso del rinforzante, la resistenza a trazione segua un andamento diverso. Essa raggiunge infatti un massimo a circa il 2,5% in peso di grafite e successivamente subisce una riduzione.

Agag T. e il suo gruppo di studio hanno riportato un comportamento simile anche nel caso di matrice poliimmidica. In questo caso la resistenza a trazione inizia a diminuire con l'aggiunta di circa il 4% in peso di grafite.

L'aumento del modulo elastico può essere giustificato con una buona bagnabilità tra la matrice ed il rinforzante. Questa infatti garantisce un buon trasferimento di carico, portando però il composito ad infragilirsi.

La riduzione della resistenza a trazione, invece, trova la sua giustificazione nella tendenza a riaggregarsi della grafite una volta che questa ha raggiunto una certa quantità in peso. Gli aggregati fungono infatti da concentratori di stress e questo porta ad una riduzione delle proprietà meccaniche del composito (36).

Proprietà termiche

L'aggiunta di grafite è anche in grado di portare ad un miglioramento delle proprietà termiche.

Interessante è lo studio di Raza M. A. e del suo gruppo, che hanno analizzato la conducibilità termica di materiali compositi a matrice siliconica e GNPs prodotti in diversi modi, tra cui:

- Miscelazione meccanica (da qui in poi indicata con la sigla: MM)
- Three Roll Milling (RM)
- Centrifuga asimmetrica (SM)

Ciascuna di queste tecniche ha fornito compositi con diversi valori di conducibilità termica, ma in ogni caso sempre superiori al valore del silicone non caricato (che è all'incirca di 0,17 W/mK).

Ad influenzare la conducibilità termica, però, non vi è solo il metodo di produzione. Anche le dimensioni dei GNPs hanno il loro peso. Nanoplatelets di minori dimensioni, infatti, contribuiscono in maniera molto meno marcata all'aumento della conducibilità termica, rispetto a quanto invece fanno i nanoplatelets di dimensioni maggiori.

In Figura vengono riportati gli andamenti della conducibilità termica dei diversi compositi silicone/grafite, che influenza l'effetto della dimensione dei nanoplatelets e della tecnica di miscelazione adottata.

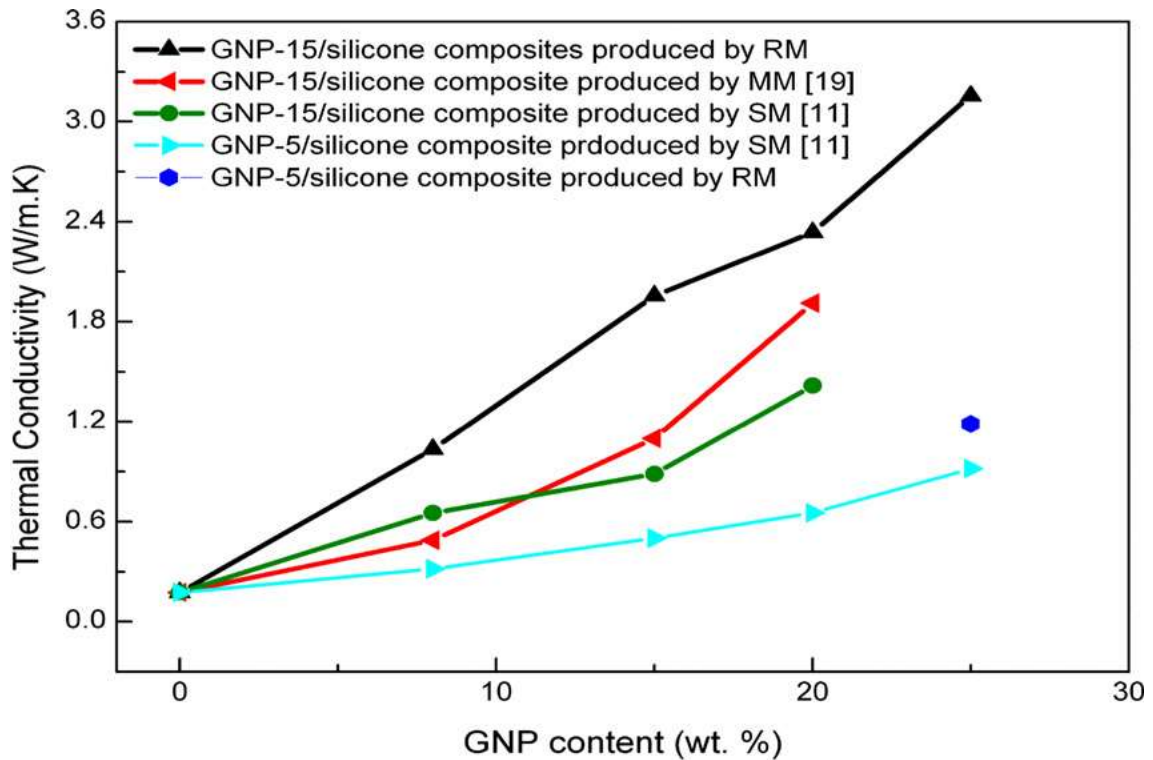


Figura 33: Conducibilità termica di compositi silicone/grafite in funzione di: percentuale in peso, dimensione dei nanoplatelets e metodo di produzione (37)

Dall'analisi di questi risultati è possibile asserire che i compositi silicone/grafite sono ottimi candidati per applicazioni come interfacce scambiatrici di calore.

Tecniche di produzione

In conclusione, dalla letteratura scientifica emerge come grafite e GNPs migliorino sensibilmente le proprietà elettriche e termiche di un composito, molto più di quanto non faccia la grafite grezza o espansa.

Le tecniche principali per la produzione di compositi a matrice polimerica rinforzati con grafite o GNPs sono tre.

1) Polimerizzazione in situ.

Questa è considerata una delle tecniche più efficaci. Il processo consiste nel mischiare assieme il filler con i monomeri (o gli oligomeri) e solo successivamente far avvenire la polimerizzazione.

Uno stratagemma utile, in quanto permette una buona adesione tra filler e matrice.

Tale adesione garantisce inoltre il raggiungimento di buone proprietà meccaniche e una soglia di percolazione particolarmente bassa.

D'altro canto è richiesta una notevole quantità di energia per ottenere una buona dispersione, rendendo il processo poco adatto alla produzione su larga scala.

2) Solution compounding

In questa tecnica si ha dissoluzione del polimero all'interno di un solvente a cui si va successivamente ad aggiungere il filler. Si procede poi con la miscelazione fino ad ottenere un adeguato incorporamento del filler nella matrice.

Infine si provvede alla rimozione del solvente.

Grazie a questa tecnica è possibile ottenere soglie di percolazione abbastanza basse, ma l'uso di grandi quantità di solvente può essere un problema da punto di vista ambientale.

3) Melt blending

Da un punto di vista industriale, questa è la tecnica più conveniente, in quanto è veloce, poco dispendiosa dal punto di vista economico, e non è inquinante, dal momento che non prevede l'uso di solventi.

Persino l'equipaggiamento richiesto non è molto complicato. E' infatti possibile usare 'semplici' estrusori, internal mixer e two-roll-mill (però solo nel caso in cui si decida di lavorare con polimeri termoplastici).

Compositi polimero + Nanotubi di carbonio

I nanotubi di carbonio, come già sappiamo, sono tra i materiali più innovativi degli ultimi anni, e per tale ragione sono stati oggetto di un gran numero di studi. Le loro proprietà sono eccezionali e le potenziali applicazioni illimitate.

Tra queste, vi è quella di rinforzante per i compositi, dove l'utilizzo dei nanotubi gioca un ruolo fondamentale per la creazione di materiali con proprietà innovative.

Dal momento che questi nanotubi possiedono un diametro dell'ordine del nanometro, stiamo parlando della creazione di nanocompositi.

Tecniche di dispersione

A causa delle ridotte dimensioni del filler, è indispensabile adottare tecniche di produzione adeguate. Difatti, filler di dimensioni nanometriche sono difficili da disperdere in maniera del tutto uniforme in una matrice, in quanto le interazioni elettrostatiche e le forze di van der Waals tendono a farli riagglomerare.

In particolare i nanotubi di carbonio, appena dopo la produzione, si presentano in forma di gomitoli e usarli in questa forma non permette di ottenere il composito con le proprietà desiderate.

Una delle prime sfide nella creazione di tali compositi, quindi, è l'ottenimento di una buona dispersione del filler e il suo mantenimento.

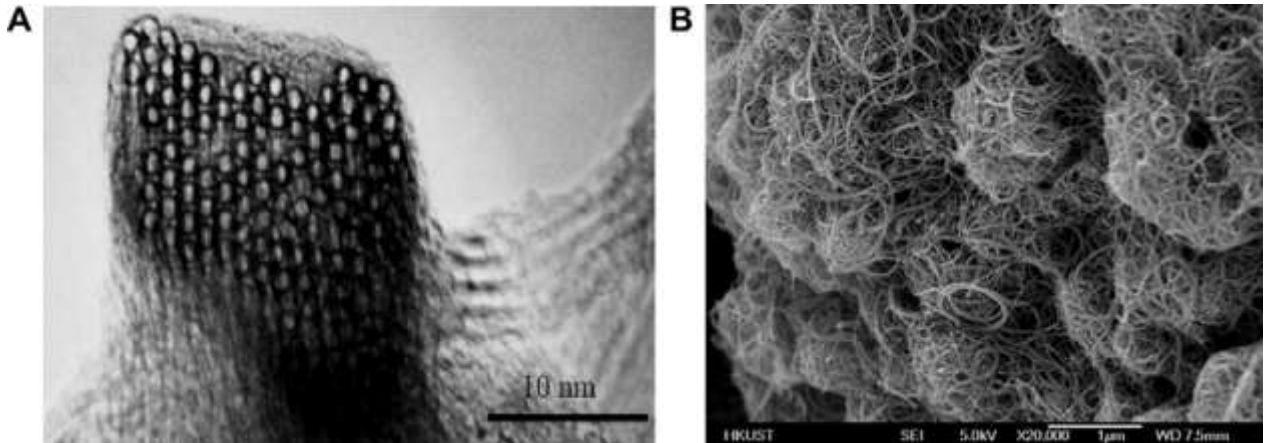


Figura 34: A: immagine al TEM di un fascio di SWCNT B: immagine al SEM di MWCNT aggrovigliati (38)

Esistono diverse tecniche per assicurare una buona dispersione dei nanotubi. Di seguito riportiamo le principali.

Ultrasonificazione

Una delle prime tecniche adottate per la dispersione dei CNT è stata l'*ultrasonificazione*.

Tale metodo consiste nell'investire i bundle di CNT con degli ultrasuoni in modo tale da disgregare gli agglomerati e causare il distacco dall'agglomerato dei nanotubi uno ad uno.

Questa tecnica si è rivelata assai utile per disperdere dei nanotubi all'interno di solventi a bassa viscosità, come acqua, acetone o etanolo. Quando si voglia disperdere i nanotubi in polimeri sopravvengono però maggiori difficoltà.

Dato che i polimeri presentano una viscosità maggiore, è infatti spesso necessario usare dei solventi.

In genere i sonicatori da laboratorio lavorano su frequenze dei 20kHz e potenze di 100W, ma è possibile trovare apparecchiature che lavorano adottando anche altri valori.

In ogni caso è importante prestare attenzione alla potenza della sonicazione e alla sua durata. Infatti, trattamenti troppo aggressivi potrebbero comportare il danneggiamento dei nanotubi, riducendoli a semplici nanofibre di carbonio amorfe.

Agitazione ed estrusione

Altra tecnica di grande interesse è quella dell'*estrusione*, che sfrutta un estrusore a vite per assicurare una buona dispersione dei CNT.

Questa tecnica è usata per la produzione di compositi con matrice termoplastica e quando si vogliono aggiungere grandi quantità di filler. Essa prevede l'inserimento all'interno dell'estrusore di pellets di matrice e di CNTs; una coppia di viti in rotazione assicurerà poi la dispersione del filler.

Calandratura

Con questa tecnica è possibile assicurare la dispersione dei nanotubi sfruttando forze di taglio.

La calandra, anche nota come *Three Roll Mill*, è una macchina dotata di rulli, la cui rotazione genera le forze di taglio. L'apparecchiatura è costituita (come intuibile dal nome) da tre rulli. Il primo e il terzo ruotano nello stesso verso, mentre quello centrale ruota in senso opposto.

Il materiale da lavorare è inserito tra il rullo posteriore e quello centrale. Qui la forte velocità di rotazione trasferisce il materiale al rullo anteriore, dove viene raccolto da una lama. Le distanze tra i rulli e le velocità di rotazione, se adeguatamente regolate, permettono una buona dispersione dei CNTs.

Con questa tecnica è possibile anche lavorare con i rulli a contatto. Tuttavia, si rischia di avere una coesistenza di nanotubi dispersi e aggregati, come visibile nella foto sotto.

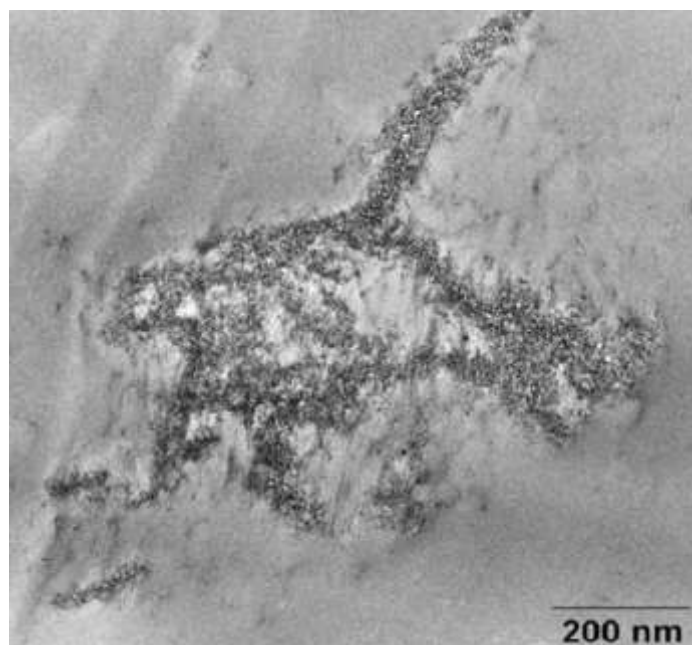


Figura 35: Matrice epossidica in cui coesistono CNTs dispersi e aggregati (12)

Altro fattore da considerare, è che questa tecnica può essere usata solo quanto la matrice polimerica si trova in uno stato sufficientemente fluido. E' pertanto impossibile usarla per lavorare polimeri termoplastici come PE, PP o PS, in quanto questi, a temperatura ambiente, si presentano allo stato solido. In questi casi il polimero dovrebbe essere sciolto in un solvente opportuno e quindi i nanotubi potrebbero essere dispersi in questa soluzione.

Oltre alle tecniche citate sopra, però, ne esistono di altre, come il *ball milling*. Nella tabella sotto riportata vengono messe a confronto le tecniche di dispersione più usate (38).

| Tecnica | Danno ai CNTs | Matrice polimerica adatta | Fattori chiave | Disponibilità |
|-------------------------------|--|--|---|---|
| <i>Ultrasonificazione</i> | Si | Polimeri solubili, a bassa viscosità o oligomeri, monomeri | Potenza o modalità del sonificatore, tempo di sonicazione | Comunemente usato in laboratorio, facile da usare e pulire dopo l'uso |
| <i>Calandratura</i> | No (i nanotubi possono essere allineati nella matrice) | Polimeri liquidi o oligomeri, monomeri, soluzioni | Velocità di rotazione, distanza tra i rulli adiacenti | Richiede un addestramento all'uso, difficile da pulire dopo l'uso |
| <i>Mulino a biglie</i> | Si | Polveri (polimero o monomero) | Tempo di macinazione, velocità di rotazione, dimensione delle biglie, rapporto biglie/CNT | Operazioni semplici, va pulito dopo ogni uso |
| <i>Miscelazione di taglio</i> | No | Polimeri solubili, a bassa viscosità o oligomeri, monomeri | Dimensione e forma del propulsore, tempo e velocità di miscelazione | Comunemente usato in laboratorio, facile da usare e pulire dopo l'uso |
| <i>Estrusione</i> | No | Termoplastici | Temperatura, configurazione e velocità di rotazione della vite | Per produzioni su larga scala, richiede addestramento all'uso, difficile da pulire dopo l'uso |

Tabella 5: Principali tecniche di dispersione dei CNT (12)

Funzionalizzazione dei CNT

Per quanto una tecnica di dispersione possa essere efficace, non sempre è sufficiente ad ottenere una dispersione omogenea..

A causa delle forze elettrostatiche, i CNT tenderanno quasi sempre a riaggregarsi. Per impedire questo fenomeno è necessario modificare la superficie dei nanotubi; in questo modo non solo si evita la riaggregazione, ma si stabilisce anche un miglior legame con la matrice. Questa pratica è definita *funzionalizzazione* dei CNT.

La funzionalizzazione dei nanotubi si divide in due grandi categorie: covalente e non-covalente (39).

Funzionalizzazione covalente

Questo tipo di funzionalizzazione consiste nella modifica dell'ibridazione degli atomi di carbonio. Si passa infatti da un'ibridazione di tipo sp^2 ad una di tipo sp^3 (gli atomi di carbonio passano cioè dal poter instaurare tre legami covalenti, al poterne instaurare quattro).

In genere le parti terminali dei nanotubi sono più reattive, e possono essere funzionalizzate per ossidazione durante la fase di purificazione. La reazione, che avviene ad alta temperatura e in presenza di aria, causa l'apertura delle parti terminali.

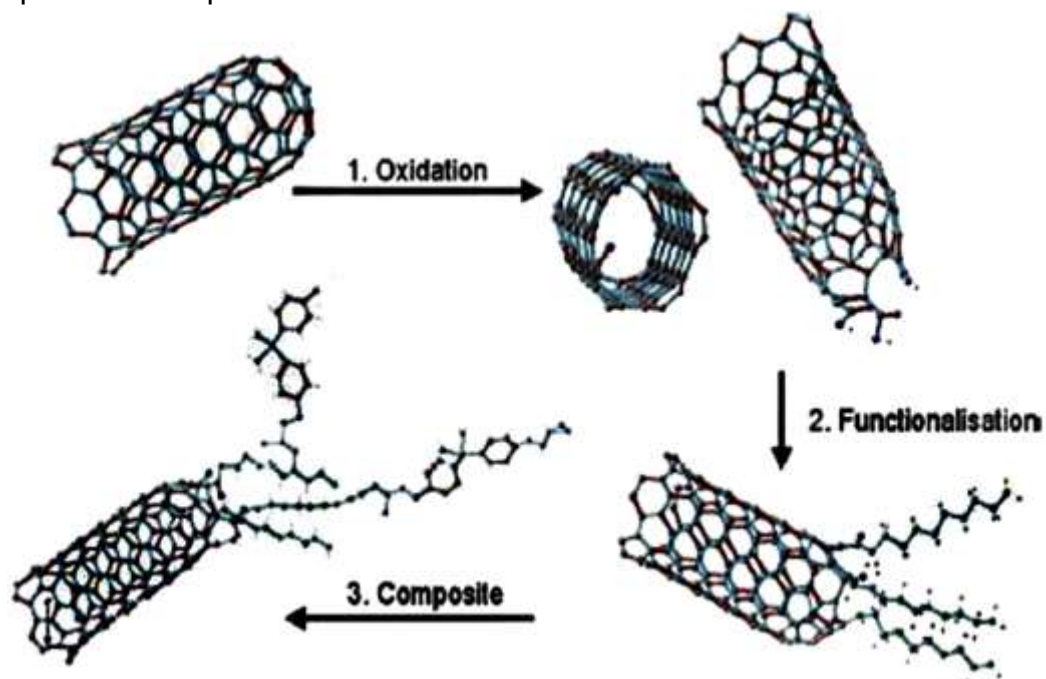


Figura 36: Schematizzazione dei diversi passaggi che vedono la funzionalizzazione dei nanotubi di carbonio (60)

Alcuni dei reagenti più usati per la funzionalizzazione covalente sono:

- $H_2SO_4 + HNO_3$ (Acido solforico + Acido nitrico)
- $H_2SO_4 + KMnO_4$ (Acido solforico + Permanganato di potassio)
- H_2O_2 (Acqua ossigenata)

Tali composti causano la formazione di vari gruppi funzionali come alcoli, chetoni eccetera, che trasformano i nanotubi da corpi idrofobici a idrofilici. Queste trasformazioni permettono ai nanotubi di legarsi in maniera covalente alla matrice e pertanto di ottenere materiali compositi con migliori proprietà.

Oltre alla funzionalizzazione delle estremità dei nanotubi, però, si è anche studiata la funzionalizzazione delle pareti laterali, sebbene queste siano molto meno reattive.

V. N. Khabashesku e il suo gruppo di studio (40) hanno infatti dimostrato che sottoponendo a fluorinazione le pareti dei nanotubi ad alta temperatura (tra i 150 e i 600°C), si ottiene un netto incremento della reattività chimica.

Funzionalizzazione non-covalente

Per quanto la funzionalizzazione covalente sia efficace, essa presenta il grosso svantaggio di distruggere, o comunque alterare, la struttura chimica dei nanotubi di carbonio. Questo ha ovviamente delle conseguenze, prima fra tutte l'alterazione delle proprietà dei CNTs, come la riduzione della conducibilità elettrica e termica.

Per tale motivo la funzionalizzazione non-covalente ha ricevuto notevoli attenzioni da parte della comunità scientifica. Essa permette infatti l'integrazione dei nanotubi all'interno della matrice senza che questi formino dei veri e propri legami covalenti.

Ciò è possibile in diversi modi: avvolgendo in maniera elicoidale delle macromolecole attorno ai nanotubi, usando dei tensioattivi, o sfruttando le interazioni elettrostatiche.

I polimeri più usati per questo tipo di funzionalizzazione sono:

- Polivinilpirrolidone
- Poly{(m-phenylenevinylene)-co-[(2,5-dioctyloxy-p-phenylene)vinylene]} (abbreviato in PmPV)
- Poly{(2,6-pyridinylenevinylene)-co-[(2,5-dioctyloxy-p-phenylene)vinylene]} (abbreviato in PPyPV)

I tensioattivi più diffusi (che hanno la capacità di abbassare la tensione superficiale dei CNT e quindi di impedirne la riagglomerazione) sono:

- SDBS (sodio dodecil benzene fosfato)
- SDS (sodio dodecil solfonato)
- Dodeciltrimetilammonio bromato

Un altro risultato interessante è quello ottenuto dalla ricerca svolta da R.J. Chen e il suo team (41). Questi studi hanno dimostrato infatti come sia possibile stabilizzare dei CNTs con appropriate molecole aromatiche aventi una struttura parzialmente planare.

Un esempio di questi composti è rappresentato dall'acido butanoico-1-pirene. Essi si legano ai CNT con legami del tipo π - π , e creano una struttura altamente stabile in soluzione acquosa.

Proprietà meccaniche

Sia i nanotubi *single-walled* che *multi-walled* si sono dimostrati buoni candidati per creare compositi rinforzati con nanotubi.

Fattore importante da tenere in considerazione, quando si vogliono creare compositi con buone proprietà meccaniche, è il *rapporto di forma*, ovvero il rapporto tra la lunghezza della nanoparticella (in questo caso il nanotubo) e il suo diametro.

Lo studio di Hernandez-Perez A. e della sua squadra (42), ha evidenziato che solo i compositi con nanotubi ad alto rapporto di forma comportano un miglioramento significativo delle loro proprietà meccaniche.

Alti rapporti di forma, infatti, garantiscono una superficie di contatto maggiore e un miglior trasferimento dei carichi.

Un buon esempio è fornito dallo studio di Qian D. e Dickey E.C. (43), in cui si vede come l'aggiunta, ad una matrice di polistirene, di una quantità di CNT inferiore all'1% in peso, porti ad un aumento del modulo elastico del 35% e della forza di trazione del 25%.

Il rapporto di forma non è però l'unico fattore da considerare. Anche la dispersione del filler ha notevole rilevanza. Agglomerati di CNT troppo grandi, infatti, possono comportarsi come concentratori di stress, con conseguenze potenzialmente catastrofiche.

Oltre alla dispersione, è importante infine prestare attenzione alla concentrazione dei nanotubi. Oltre una certa soglia critica, infatti, si è visto che le proprietà del composito, invece di migliorare, iniziano a peggiorare.

Questo andamento è attribuito alla difficile dispersione di una così gran quantità di filler, oppure dalla reazione di polimerizzazione che non riesce ad avvenire per intero sempre a causa dell'alto contenuto di CNT.

Proprietà elettriche

Come già accennato in precedenza, per creare un materiale composito a matrice polimerica che sia conduttore di elettricità, è necessario aggiungere una sufficiente quantità di filler. Tale quantità dev'essere superiore ad un valore noto come *soglia di percolazione*, e nel caso dei nanotubi di carbonio, questo valore assume in genere valori abbastanza bassi.

Grazie infatti all'elevato rapporto di forma dei CNT, e alla loro elevata conducibilità elettrica, è sufficiente disperdere quantità di filler relativamente ridotte per trasformare una matrice polimerica da isolante a conduttiva.

Tuttavia, un gran numero di parametri influenzano la soglia di percolazione, come la tecnica di lavorazione, il fatto che i nanotubi siano *single* o *multi-walled* e così via.

Riportiamo nel seguito un grafico in cui viene mostrata la soglia di percolazione dei CNT per diverse matrici polimeriche.

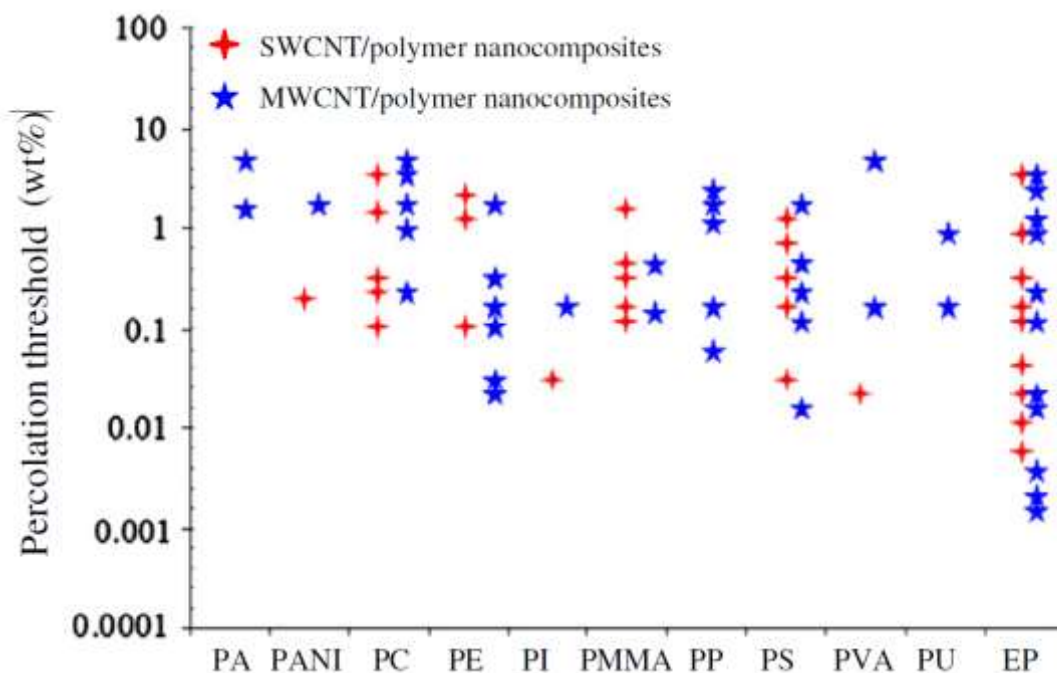


Figura 37: Soglie di percolazione di nanocompositi CNT/polimero (44)

A riprova di quanto appena detto, osserviamo dal grafico come siano riportate in letteratura più soglie di percolazione per ciascuna matrice polimerica e ciascun tipo di CNTs.

A giocare un ruolo di primaria importanza, persino superiore al tipo di nanotubo e al metodo di produzione, è la dispersione. Li J. e la sua squadra (45) hanno infatti mostrato come una buona dispersione dei nanotubi permetta di avere una soglia di percolazione anche dello 0.1% in peso solamente.

La funzionalizzazione favorisce la dispersione dei nanotubi, ma può presentare effetti collaterali. Un eccesso di gruppi funzionali sulla superficie dei nanotubi, infatti, porterebbe ad una perturbazione del sistema di elettroni π , e quindi ad una degradazione delle proprietà elettriche.

Una delle migliori tecniche per funzionalizzare i CNTs consiste in un trattamento con l'argento. L'elevata conducibilità che l'argento conferisce, infatti, è tale da compensare ampiamente gli eventuali danni che questo potrebbe apportare alla struttura del nanotubo.

Mentre normalmente i compositi caricati con CNTs presentano una conducibilità elettrica compresa tra i $10^{-5} S/cm$ ed i $10^{-3} S/cm$, i compositi aventi CNTs trattati con argento presentano invece una conducibilità di circa $0.81 S/cm$ (parliamo quindi di un aumento della conducibilità di alcuni ordini di grandezza).

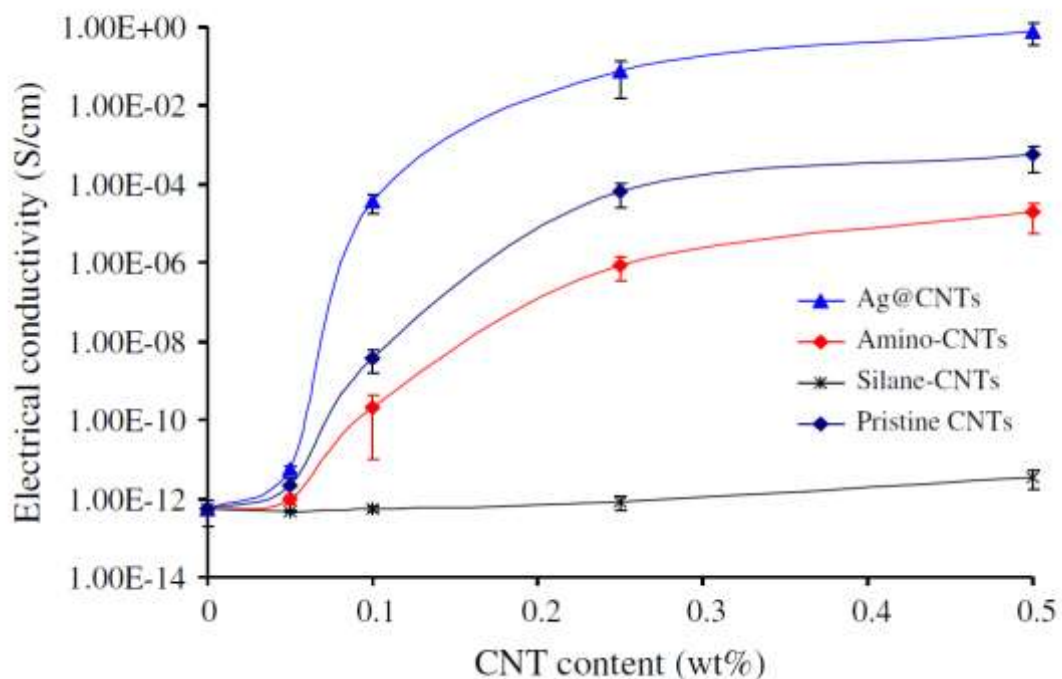


Figura 38: Conducibilità elettrica in funzione della percentuale in peso di CNTs e del modo in cui questi sono stati funzionalizzati (46)

Proprietà termiche

Come sappiamo, i nanotubi di carbonio possiedono ottime proprietà termiche, ma purtroppo non sono sempre in grado di “trasferirle” al composito.

Sebbene esistano numerosi studi, il cui intento è quello di creare materiali con proprietà termiche simili a quelle dei CNTs, solo in pochi casi si sono ottenuti risultati degni di nota.

Si può concludere però che tali proprietà possono essere migliorate in una certa misura, se durante la fase di produzione vengono adottati i giusti accorgimenti.

Uno di questi è la dispersione dei nanotubi. Usare tecniche di dispersione come gli ultrasuoni o la funzionalizzazione dei nanotubi, porta ad una migliore dispersione e ad un composito con una conducibilità termica migliore, come illustrato nella figura sottostante.

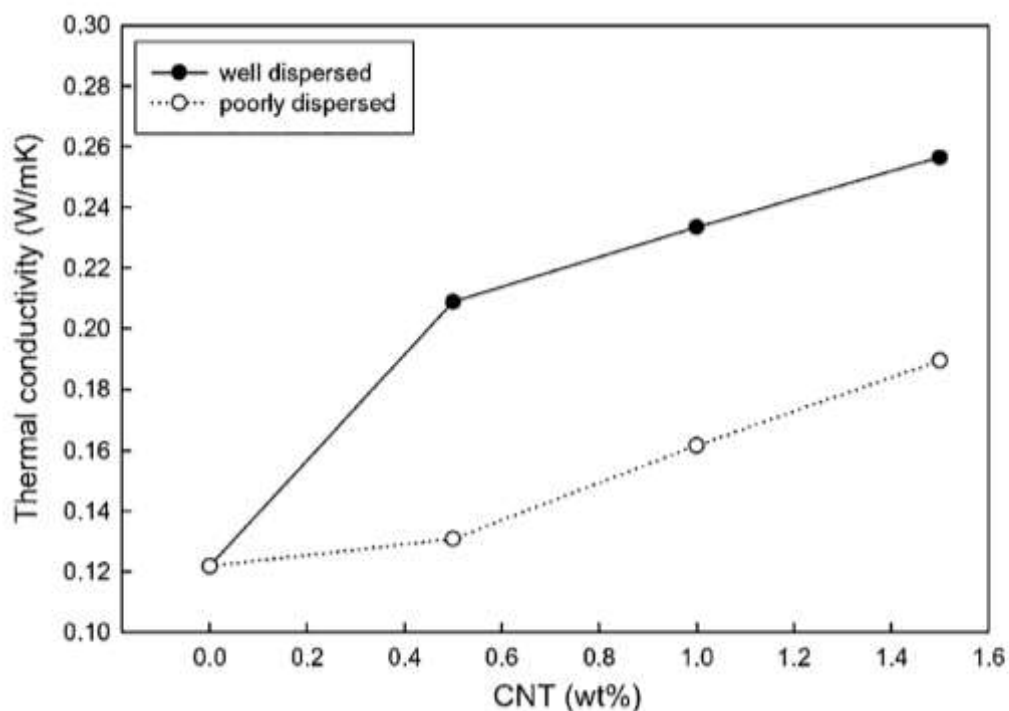


Figura 39: Conducibilità termica in funzione della percentuale in peso e della dispersione dei nanotubi (47)

Altro parametro importante, quando si considera la creazione di un nanocomposito con CNT come rinforzante, è l'allineamento dei nanotubi.

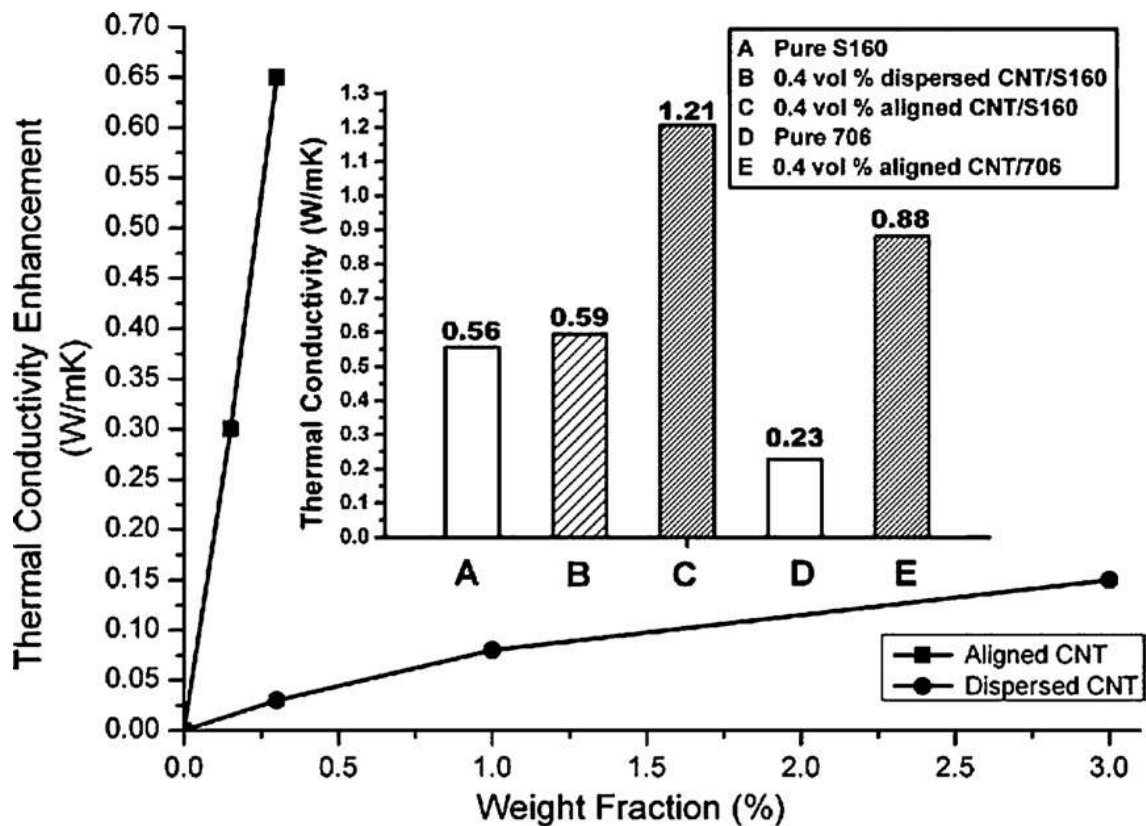
Per *allineamento* si intende un'orientazione preferenziale dei tubi all'interno di uno spazio tridimensionale. In particolare si registra un miglioramento della conducibilità termica nella direzione di allineamento delle fibre.

Esistono diversi metodi per assicurare un certo grado di allineamento dei nanotubi. Si può avere allineamento dovuto al metodo di dispersione, oppure con l'ausilio di un campo esterno, che può essere sia elettromagnetico che di forze. Per campo di forze si intende, per esempio, uno stress di stiramento.

Molto usati sono anche gli insiemi di nanotubi (*CNT array*), ovvero nanotubi strettamente legati assieme all'interno della matrice.

Un buon esempio è rappresentato dallo studio di Shin S. ed altri (48), in cui si è riusciti ad innalzare la conducibilità termica di un giunto adesivo oltre i 250W/mK, ovvero di parecchi ordini di grandezza oltre quella del giunto non caricato.

In Figura sono riassunti i risultati ottenuti da Huang H. e altri, che sono riusciti a produrre compositi silicone S160/ CNT ad alta conducibilità termica.



Conducibilità termica in funzione della percentuale in peso e dell'allineamento dei nanotubi. L'inserto rappresenta un confronto dei valori di conducibilità termica per diversi campioni [18]

Anche il rapporto di forma dei nanotubi influisce sulla conducibilità termica del composito.

Questa influenza può essere giustificata in due modi principali.

- 1) Con l'aumento del rapporto di forma, aumentano le superfici di contatto CNT-polimero-CNT, e questo compensa l'elevata resistenza termica che si ha all'interfaccia polimero-nanotubo.
- 2) Un aumento del rapporto di forma porta ad uno shift della dispersione dei fononi verso frequenze più basse, con un migliore accoppiamento termico liquido-CNT.

L'effetto del rapporto di forma sulla conducibilità termica è stato dimostrato dal lavoro di Cai D. (49).

Qui, un composito poliuretano/CNT ha mostrato un aumento della conducibilità termica del 200% con un aggiunta del 3% in peso di CNT, il cui rapporto di forma è stato mantenuto sopra i 3000 (50µm di lunghezza e diametro tra gli 8 e 15 nm).

Compositi polimero + Nanotubi di carbonio + Grafite

La parola 'ibrido' deriva dal latino e sta ad indicare un qualcosa che è nato dall'unione di due cose radicalmente diverse tra loro.

Nel campo dei materiali compositi, questo può creare un po' di confusione, in quanto un composito è per sua stessa definizione un qualcosa nato dall'unione di due materiali con proprietà sensibilmente diverse.

Quando si parla di materiali compositi ibridi, si intende che un filler è stato disperso in una miscela di due o più matrici diverse o che due o più fillers diversi sono stati dispersi in un tipo di matrice, o entrambe le combinazioni.

Queste combinazioni hanno lo scopo di creare un materiale con proprietà superiori a quelle dei compositi tradizionali.

Normalmente le proprietà di un materiale composito sono calcolate con l'uso della regola delle miscele, che è descritta dalla relazione matematica:

$$\rho = \frac{\sum_{i=0}^n (\rho_i) * (V_i)}{\sum_{i=0}^n (V_i)}$$

Dove:

ρ è la proprietà d'interesse omogeneizzata

V_i è la frazione in volume del componente i

ρ_i è la proprietà specifica del componente i

Tuttavia questa regola non può essere applicata ai compositi ibridi poiché le interazioni tra i diversi tipi di fillers e/o matrici non sono di facile modellizzazione. In ogni caso, se le proprietà misurate per un materiale ibrido si rivelano essere superiori a quelle che si otterrebbero con la regola delle miscele, allora si dice che si osserva un effetto ibrido sinergico. In caso contrario, si parla di effetto ibrido negativo.

Uno dei materiali ibridi di maggior interesse è senza dubbio quello costituito da una matrice polimerica a cui vengono aggiunti nanotubi di carbonio e grafite (o sue modificazioni, come la grafite espansa, l'ossido di grafite, ecc). La sinergia tra questi due riempitivi carboniosi è tale da creare ibridi di tipo positivo, ovvero con proprietà superiori a quelle calcolate teoricamente. Infatti, Yang S.Y. ed altri sono stati in grado di dimostrare che questi ibridi possiedono una migliore conducibilità elettrica e termica rispetto ai compositi realizzati solo con nanotubi o solo con grafite.

Proprietà elettriche

Dal punto di vista delle proprietà elettriche, i compositi a matrice polimerica a base di cianati hanno attirato l'attenzione della comunità scientifica. Questi compositi, infatti, con adeguate quantità di fillers possono assumere una costante dielettrica molto elevata, il che li rende adatti alla produzione di condensatori di dimensioni ridotte ma capacità molto elevate.

A differenza delle loro controparti tradizionali, inoltre, questi materiali possiedono basse soglie di percolazione e un'ancora più bassa perdita elettrica, il che li rende ancora più interessanti.

Zhang X. e i suoi collaboratori hanno ottenuto risultati molto promettenti in questo campo. Tra i materiali maggiormente interessanti citiamo il composito ibrido con matrice in estere cianato rinforzata con grafite espansa e CNT a parete multipla. L'aggiunta di appena lo 0,03% in peso di grafite espansa ad un tradizionale composito in estere cianato contenente lo 0,5% in peso di CNTs, ha comportato un aumento della conducibilità da 10^{-10} S/cm a ben 10^{-6} S/cm (aumento della conducibilità di ben quattro ordini di grandezza) (34).

Un aumento così significativo della conducibilità può essere giustificato con due effetti principali.

A) I nanotubi agiscono da ponte tra una particella di grafite e l'altra, favorendo così la formazione di reticolo conduttivo continuo.

B) La grafite si frappone tra un nanotubo e l'altro, impendendo che questi si aggroviglino e assicurandone così il mantenimento di una buona dispersione.

Altri polimeri che vedono le proprie proprietà elettriche migliorare in seguito all'aggiunta di diversi tipi di nanofillers carboniosi, sono:

- Polietereimidi (PEI)
- Polisolfoni (PS)
- Polietersolfoni (PES)

Questi materiali, se caricati con lo 0,5% in peso di filler, grafite e nanotubi in rapporto di 1:1, presentano una resistività superficiale dell'ordine di $10^6 \Omega/\text{cm}^2$, che è di otto ordini di grandezza inferiore a quella di un composito con il solo 0,5% in peso di grafite.

Proprietà termiche

Yu A. e i suoi collaboratori hanno ottenuto risultati interessanti sul miglioramento delle proprietà termiche per quanto riguarda compositi a matrice epossidica e nanofillers carboniosi. Nel corso dello studio, la quantità totale di riempitivo è stata fatta variare da un minimo del 5% in peso, fino ad un massimo del 40%.

I riempitivi utilizzati includevano nanotubi e grafite, utilizzati con diversi rapporti.

I risultati hanno mostrato un miglioramento progressivo della conducibilità termica per il composito ibrido, fintanto che la percentuale in peso del riempitivo restava sotto il 20%. Oltre questa percentuale, il composito ibrido mostrava una conducibilità inferiore di quella della resina epossidica caricata con sola grafite.

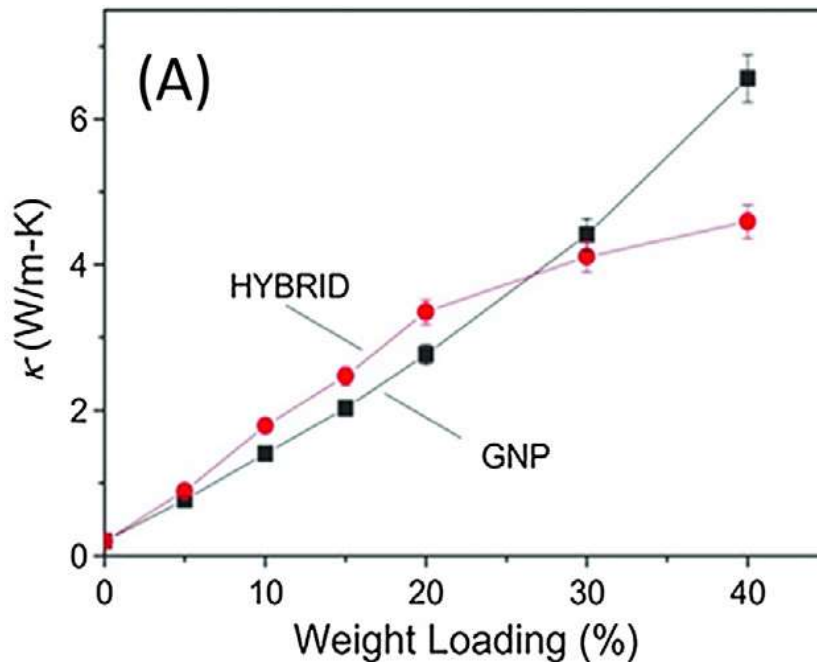


Figura 40: Conducibilità termica a confronto per resina epossidica contenente filler ibrido e caricata con sola grafite (50)

Questa riduzione delle proprietà trova la sua giustificazione nel fatto che per alti carichi, le particelle di riempitivo non sono più in grado di distribuirsi in maniera omogenea nella matrice, con conseguente distruzione dell'effetto sinergico.

Per quanto riguarda i compositi ibridi a matrice termoplastica, un buon esempio è rappresentato dallo studio di Shou Q. J. e altri, riguardante la conducibilità termica del polivinilidene fluoruro (PVDF).

Il PVDF è stato caricato con il 5,22% in peso di grafite espansa e nanotubi di carbonio a parete multipla, ottenendo un aumento della conducibilità termica da 2,19 W/mK (che è la conducibilità del solo polimero) a 3,2 W/mK.

Analisi di questi campioni hanno mostrato una buona dispersione di entrambi i fillers all'interno della matrice, oltre ad una peculiare caratteristica microstrutturale: una piccola frazione di nanotubi va a disperdersi all'interno della grafite espansa.

Altra caratteristica interessante è l'effetto sinergico, dovuto al fatto che i nanotubi fanno da ponte tra un platelet di grafite e l'altro. Questo pontaggio riduce la tendenza della grafite a riagglomerarsi, poiché esso comporta una diminuzione delle interazioni π - π tra un piano di grafite e l'altro (51).

Parte sperimentale

Materiali e Apparecchiature

Materiali

Resina epossidica

Il polimero da noi utilizzato per lo svolgimento dell'attività di laboratorio è una resina epossidica *Technovit®* prodotta dalla *Kulzer*; azienda con esperienza decennale che si occupa della produzione di prodotti resinosi sia per il campo medico che per quello industriale.

Una delle principali applicazioni di questo tipo di resina, è l'impregnazione di materiali che necessitano di essere stabilizzati. A questa categoria appartengono in particolare i ceramici porosi, che vengono impregnati sotto vuoto.

Tale resina può essere fatta reticolare con l'aggiunta di un agente indurente (cioè un *hardener*). Per la buona riuscita della reticolazione, è necessario aggiungere una parte di indurente e due parti di resina.

L'indurente può essere di tipo *regolare* oppure *rapido*. In base al tipo di composto possiamo avere una reticolazione più o meno veloce. I tempi, in particolare, oscillano tra le 10 e le 20 ore (52).

Nel nostro caso si è optato per un indurente rapido.

Grafite

E' stata utilizzata grafite prodotta da *AlfaAesar* con grani di dimensioni comprese tra i 7 e i 10 micron e purezza del 99%.

Nanotubi di carbonio

I CNTs utilizzati per l'attività sperimentale sono stati gli *NC7000™* prodotti dalla *NANOCYL SA*, industria leader nella produzione e vendita di nanotubi.

I CNTs di questa classe appartengono alla categoria dei *multi-walled*, e sono stati prodotti tramite un processo CVD catalitico.

Progettati appositamente per la creazione di nanocompositi, gli *NC7000™* vengono principalmente utilizzati nell'industria automotive e aeronautica, nonché nell'elettronica e nella produzione di batterie agli ioni di litio.

Tra le caratteristiche di questi nanotubi si annoverano l'elevata conducibilità elettrica, la buona processabilità, la resistenza alle radiazioni UV e capacità di ritardo alla fiamma (l'effetto diventa sinergico in combinazione con altri ritardanti di fiamma).

A causa dell'azione delle forze di van der Waals, gli *NC7000™* tendono ad aggrovigliarsi in agglomerati, e l'aspetto con il quale si presentano è quello di una polvere nera.

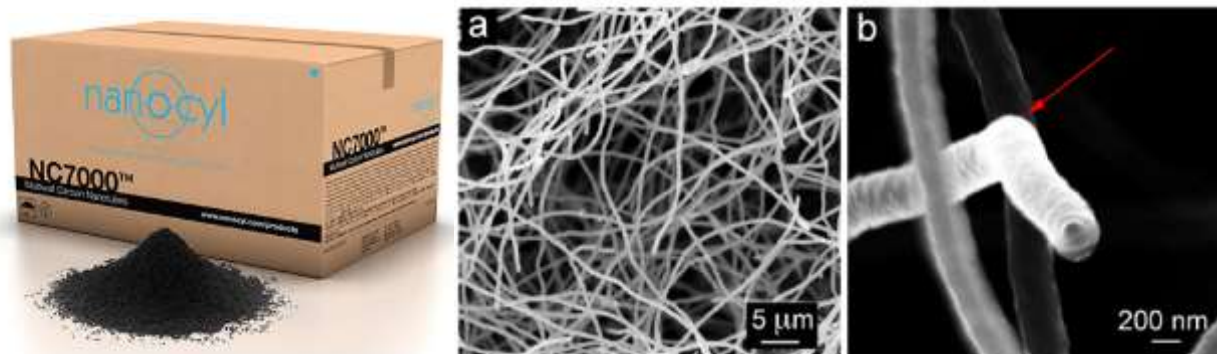


Figura 41: Aspetto macroscopico e microscopico dei CNT prodotti dalla Nanocyl

Riportiamo di seguito la scheda con le caratteristiche dei *NC7000™*, così fornita dall'azienda.

| Parametro | Valore | Metodo di misura |
|----------------------------------|---|---------------------------|
| Diametro medio | 9,5 nm | TEM |
| Lunghezza media | 1,5 µm | TEM |
| Purità del carbonio | 90% | TGA |
| Ossidi di metalli di transizione | <1% | ICP-MS |
| Carbonio amorfo | Depositato piroliticamente sulla superficie | HRTEM |
| Area superficiale | 250-300 m ² /g | BET surface area analysis |
| Resistività elettrica | 10 ⁻⁴ Ω*cm | Internal test method |

Tabella 6: Caratteristiche dei CNTs prodotti dalla Nanocyl

L'elevato rapporto di forma degli *NC7000™* consente di usare una bassissima percentuale in peso di questo materiale per raggiungere la soglia di percolazione. Altro aspetto rilevante, inoltre, è che le proprietà meccaniche del composito vengono influenzate negativamente in maniera molto meno marcata, rispetto ad altri filler carboniosi come la grafite o il carbon black (53).

Apparecchiature

Three Roll Mill

Il Three Roll Mill è uno strumento usato per la miscelazione di prodotti di varia natura, come vernici o prodotti per la cosmesi. Nell'ambito di questa tesi è stato usato per assicurare una buona dispersione dei fillers all'interno della matrice polimerica.

L'apparecchiatura, prodotta dalla ditta EXAKT, è composta principalmente da tre rulli in materiale ceramico, la cui temperatura può essere eventualmente regolata da un sistema riscaldante. Il materiale viene inserito nello spazio tra i rulli posteriore e centrale, che ruotando nel senso indicato in figura, trasferiscono la miscela al rullo anteriore.

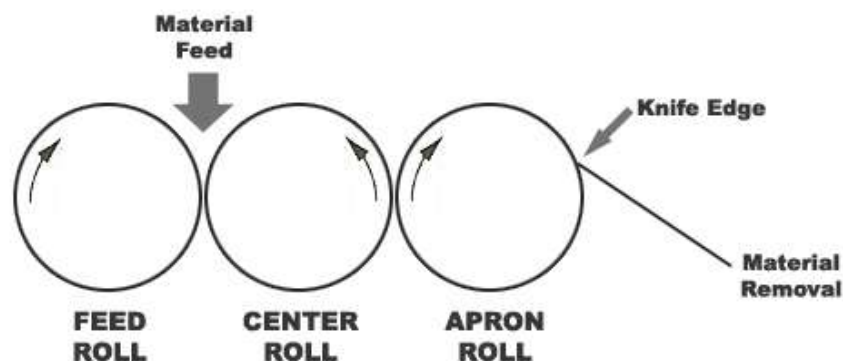


Figura 42: Raffigurazione del percorso di una miscela trattata con il Three Roll Mill

Al termine del percorso il materiale è raccolto grazie ad una lama raschiatrice. Il materiale viene così raccolto e fatto ripassare tra i rulli diverse volte. La ripetizione del processo serve a garantire la miglior dispersione possibile del filler nella matrice.

È possibile regolare diversi parametri dell'apparecchiatura in base alle proprie esigenze, quali: velocità di rotazione, distanza tra i rulli, temperatura, e senso di rotazione (quest'ultima funzionalità è usata per lo più quando si devono eseguire manutenzioni della macchina, e per estrarre oggetti incastrati accidentalmente tra il rullo centrale e quello posteriore).



Figura 43: Fotografia dell'apparecchiatura Three Roll Mill

Per assicurare uno sforzo di taglio elevato, è necessario far ruotare i rulli a tre diverse velocità di rotazione. I rapporti tra le velocità di rotazione tra rullo posteriore, centrale e anteriore sono i seguenti:

$$\omega_3 = 3\omega_2 = 9\omega_1$$

Troncatrice

Una volta preparati i campioni, si è reso rifinirli. Per questa operazione abbiamo usato una troncatrice prodotta dalla Buehler, in particolare un modello IsoMet 4000 equipaggiata con lama diamantata.



Figura 44: Fotografia della troncatrice IsoMet 4000

Multimetro elettrico

I valori di conducibilità elettrica sono stati ottenuti nel seguente modo: dopo aver ricavato delle barrette dai campioni con l'uso della troncatrice, abbiamo applicato una vernice a base di argento alle loro estremità in modo da favorire la misura della conducibilità elettrica. Questa misura è stata fatta con una prova a due pins. Sono cioè stati applicati due morsetti alle estremità delle barrette e la resistenza elettrica è stata misurata con il multimetro. Non tutti i campioni hanno fornito valori di resistenza misurabili. Nei casi in cui il filler è contenuto in quantità inferiori alla soglia di percolazione, sul display del dispositivo compare un messaggio di errore: OVERLOAD, ovvero 'SOVRACCARICO'. Questo messaggio indica che l'apparecchiatura rileva una resistenza troppo elevata tra un pin e l'altro, e il provino era quindi da considerarsi isolante.

Il dispositivo infatti è in grado di leggere un valore di resistenza elettrica purché essa sia inferiore ai 120M Ω . Non è stato quindi possibile quantificare

la resistenza di campioni isolanti (con resistenza superiore al fondo scala dello strumento).

In presenza di un campione isolante, abbiamo considerato la sua conducibilità uguale ad un valore arbitrario di circa 10^{-9} S/m. Tale valore è stato riportato in letteratura da Urszula Szeluga e il suo team, che hanno effettuato misure di conducibilità elettrica su nanocompositi a matrice epossidica partendo da materiali non caricati (34).

Hot disk

Per la misura della conducibilità termica, è stata usata l'apparecchiatura Hot disk. Il sensore dedicato alla misura è inserito preso tra due placche del materiale in esame aventi facce parallele. Il sistema è isolato dall'esterno.

Il sensore esplica una duplice funzione poiché in un primo momento emette calore e successivamente misura la variazione nel tempo della temperatura del materiale. Attraverso una valutazione della capacità termica del materiale in esame e della dissipazione di calore viene calcolata la conducibilità termica.

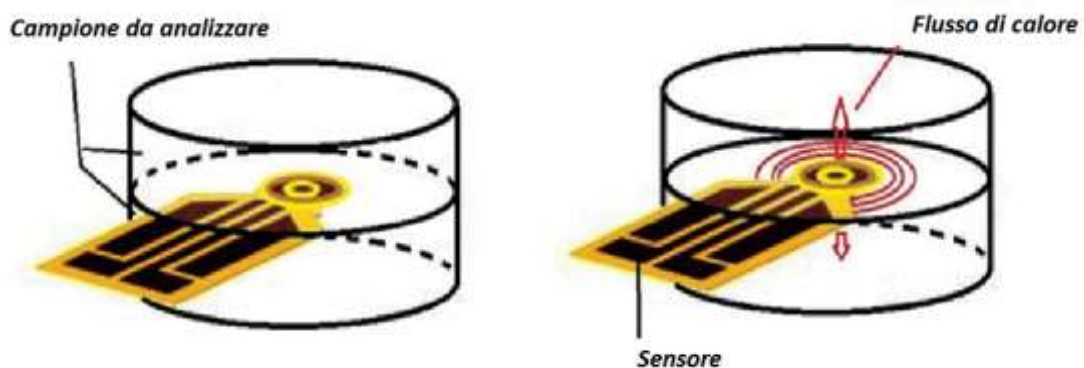


Figura 45: Schema della configurazione di lavoro di un Hot disk (54)

SEM

Per le indagini microstrutturali è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione (SEM), che fornisce immagini ad alta risoluzione e ad alti ingrandimenti. Per poter osservare i campioni, è stato necessario adottare una particolare procedura di preparazione.

I campioni sono stati inizialmente sottoposti a criofrattura. Ovvero, essi sono stati portati a bassa temperatura in seguito ad immersione in azoto liquido e successivamente fratturati. In questo modo ci si è assicurati una frattura del tutto fragile e quindi una superficie di frattura priva di deformazioni plastiche. Inoltre questo modo di operare evita che i fillers siano rimossi dalla superficie.

Successivamente i campioni sono stati sottoposti a metallizzazione per renderli sufficientemente conduttivi e quindi osservabili al SEM.



Figura 46: Microscopio elettronico a scansione

Metodi di fabbricazione dei materiali compositi

Per la produzione dei nanocompositi, è stata utilizzata una resina epossidica della Technovit a cui viene poi aggiunto un agente indurente a rapido effetto, in rapporto di 2:1 come consigliato dal datasheet.

Il peso totale di ogni campione è di 45 g. Quindi sono stati utilizzati:

- 30g di resina epossidica
- 15g di indurente rapido

Come filler, invece, sono stati usati nanotubi di carbonio e grafite nelle quantità riportate in tabella.

| Numero campione | % in peso di CNT | % in peso di Grafite |
|------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 1 | 0,1 | / |
| 2 | 0,2 | / |
| 3 | 0,3 | / |
| 4 | 0,4 | / |
| 5 | 0,5 | / |
| 6 | 1 | / |
| 7 | / | 1 |
| 8 | / | 2 |
| 9 | / | 5 |
| 10 | / | 10 |
| 11 | / | 15 |
| 12 | / | 20 |
| 13 | / | 30 |
| 14 | / | 40 |
| 15 | / | 45 |
| 16 | 0,1 | 1 |
| 17 | 0,1 | 2 |
| 18 | 0,1 | 5 |
| 19 | 0,05 | 1 |
| 20 | 0,05 | 2 |
| 21 | 0,05 | 5 |
| 22 | 0,2 | 2 |
| 23 | 0,3 | 3 |
| 24 | 0,4 | 4 |

Tabella 7: Elenco dei provini prodotti e della quantità di filler utilizzata

Dopo aver eseguito la pesata della resina, abbiamo aggiunto il filler carbonioso e solo alla fine il reticolante. Si è poi eseguita una prima miscelazione meccanica con una bacchetta di vetro. La miscelazione è stata perfezionata utilizzando il Three Roll Mill,

La velocità di rotazione dei rulli è stata mantenuta fissa a 600 rpm, mentre il gap tra i rulli è stato modificato durante il processo. Per i primi tre step di miscelazione il materiale è stato fatto passare tra i rulli posizionati a distanza di 45 e 15 micron, e per i tre step successivi i rulli sono stati distanziati di 15 e 5 micron. Questi valori sono stati adottati in base all'esperienza maturata in lavori precedenti, nel corso dei quali queste modalità operative hanno fornito buoni risultati.

Terminata la miscelazione, abbiamo versato la dispersione in portacampioni in silicone, la cui superficie interna è stata ricoperta con un sottile strato di vaselina, in modo da rendere più semplice la rimozione dei campioni una volta avvenuta la reticolazione.

L'inserimento della miscela all'interno del portacampioni è risultata semplice per i campioni a basso contenuto di filler carboniosi, grazie alla loro bassa viscosità. Per quelli con una maggior quantità di CNTs e/o grafite, ci si è dovuti aiutare con una siringa, perché la viscosità era tale da comportare la formazione di un gran numero di bolle e spazi vuoti.

Terminata la reticolazione (processo che generalmente impiega circa 12 ore per completarsi), i campioni sono stati sezionati mediante una troncatrice in modo da ricavarne delle barrette a sezione rettangolare.

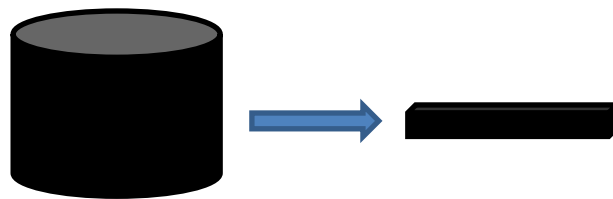


Figura 47: Aspetto del provino dopo la colata (a sinistra) e dopo la lavorazione alla troncatrice (a destra)

Le estremità di queste barrette sono poi state ricoperte da una vernice conduttiva contenente particelle d'argento, in modo da favorire la misura della resistenza elettrica.

Oltre alla lavorazione sopra citata, alcuni campioni sono stati tagliati in due parti uguali ottenendo dischi con facce parallele da utilizzare per la misura della conducibilità termica mediante apparecchiatura hot disk.

Infine, abbiamo sottoposto alcuni campioni a criofrattura e a successiva metallizzazione in modo tale da poterli analizzare al SEM e ottenere così immagini ad alti ingrandimenti e ad alta risoluzione.

Risultati

In questa sezione sono illustrati i risultati ottenuti per le varie classi di materiali.

Oltre ad un miglioramento delle proprietà elettriche, tuttavia, i filler carboniosi sono anche in grado di rendere il composito più conduttivo anche dal punto di vista termico. Infatti è stato possibile osservare miglioramenti nella conducibilità termica.

Un composito a base di resina epossidica con alti valori di conducibilità termica può essere utilizzato come dissipatore di calore. Questa funzionalità può essere utile sia in elettronica, che nel settore automotive, dove la sostituzione di componenti in metallo con questi speciali polimeri potrebbe essere sfruttata per ridurre notevolmente il peso delle vetture.

Le proprietà termiche dei nanocompositi sono state studiate tramite misure all'*Hot Disk*.

Prima di procedere all'enumerazione dei risultati, è necessario fare un appunto. Poiché alcuni provini presentano una porosità maggiore di altri, è lecito aspettarsi un'influenza sulle misure. Per questo motivo, tutti i valori di conducibilità termica riportati nel seguito sono stati normalizzati rispetto alla densità del provino in questione.

I valori di densità sono stati ottenuti con l'uso di una bilancia di Archimede, mediante la quale si è pesato prima il provino a secco e poi in acqua. Utilizzando queste pesate, con la seguente formula, si è ricavata la densità.

$$\rho = \frac{\text{Peso a secco}}{\text{Peso a secco} - \text{Peso in acqua}}$$

Dove il denominatore corrisponde al volume di acqua spostata, corrispondente al volume del campione.

Nel seguito i risultati ottenuti sono esposti separatamente per ciascuno dei diversi tipi di composito ed infine confrontati.

Composito resina epossidica + CNTs

Questo materiale è stato ottenuto caricando la resina epossidica esclusivamente con nanotubi di carbonio.

Proprietà elettriche

La conducibilità elettrica dei materiali è stata ricavata facendo il reciproco della resistività, la quale è stata a sua volta calcolata con la formula:

$$\rho = \frac{R * S}{l}$$

Dove:

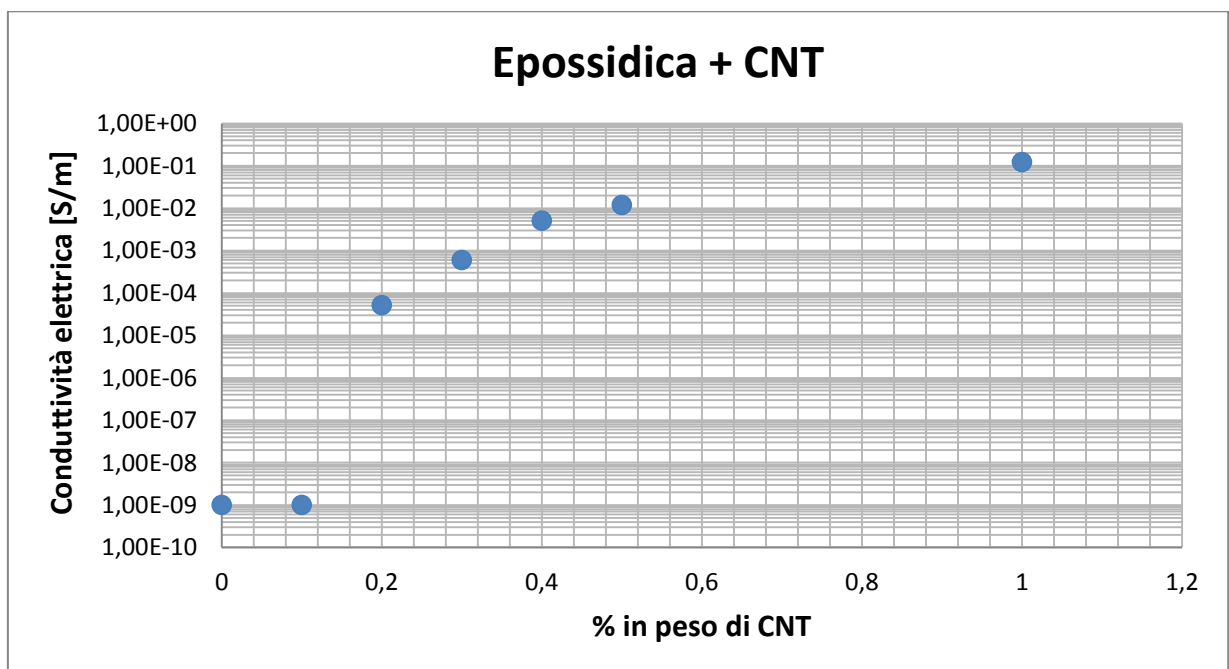
R è la resistenza ottenuta dalla misura a due pins

l è la distanza tra i due elettrodi

S è la sezione del materiale analizzato

Nella tabella sono riassunti i risultati ottenuti, mentre il grafico evidenzia la dipendenza della conducibilità elettrica dal contenuto di filler.

| % in peso di CNT | Conducibilità elettrica [S/m] |
|------------------|-------------------------------|
| 0 | 1E-09 |
| 0,1 | 1E-09 |
| 0,2 | 5,18E-05 |
| 0,3 | 5,97E-04 |
| 0,4 | 5,08E-03 |
| 0,5 | 1,20E-02 |
| 1 | 1,21E-01 |



Si può osservare che per quanto riguarda i nanotubi di carbonio è sufficiente aggiungere una quantità in peso compresa tra lo 0,2% e lo 0,3% in peso per ottenere una conducibilità elettrica degna di nota. Infatti si passa da una conducibilità di 10^{-9} S/m per la resina epossidica non caricata (che è un valore così basso da poter essere considerato nullo) a $5,18 \cdot 10^{-5}$ S/m per

aggiunte di nanotubi di appena lo 0,2%. Un aumento di ben quattro ordini di grandezza che consente di definire il composito come un conduttore.

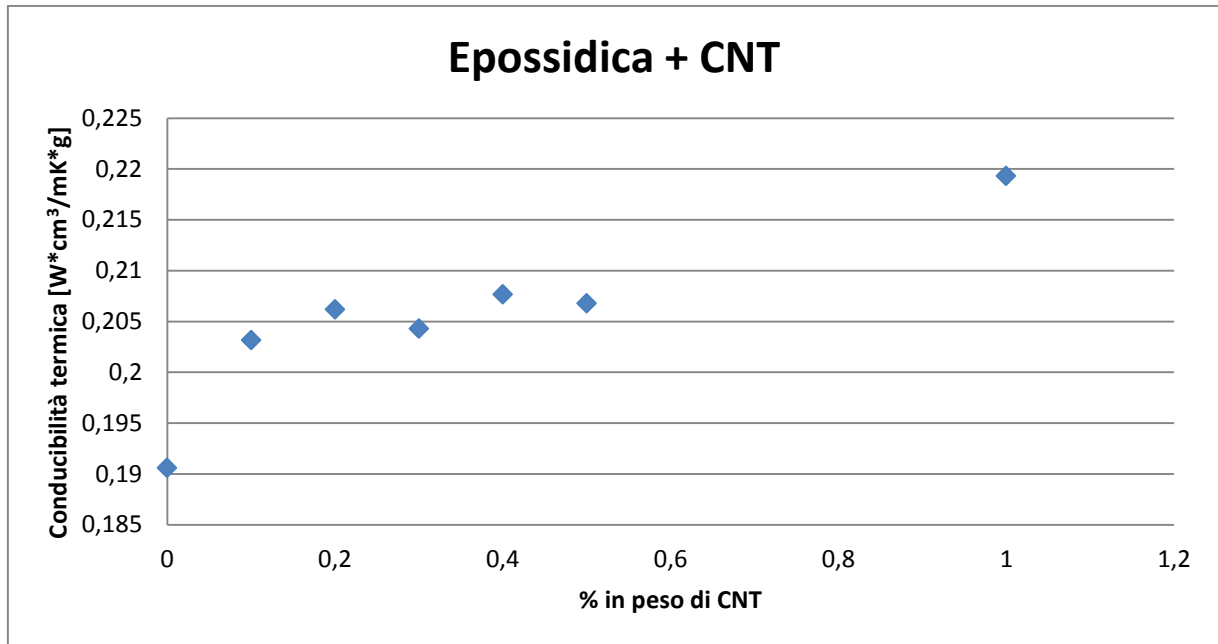
Aggiunte sempre maggiori di nanotubi migliorano ulteriormente la conducibilità elettrica del composito di numerosi ordini di grandezza, fino a conseguire una conducibilità di $1,21 \cdot 10^{-1} \text{ S/m}$ per il campione caricato con lo 1% di nanotubi.

Addizioni di filler superiori allo 1% non sono state possibili perché la resina assume una viscosità troppo elevata, al punto da rendere il composito impossibile da processare. Questo è dovuto al fatto che l'elevata percentuale in peso di filler porta alla formazione di un network continuo all'interno della matrice che ne riduce drasticamente la fluidità.

Proprietà termiche

Nella tabella e nel grafico sono riassunti i risultati ottenuti con le analisi all'hot disk. I valori di conducibilità termica riportati sono una media di tre misurazioni; assieme ad esse è riportata anche la deviazione standard.

| % in peso di CNT | Conducibilità termica [W*cm ³ /mK*g] |
|------------------|--|
| 0 | 0,19±0,0005 |
| 0,1 | 0,20±0,0015 |
| 0,2 | 0,20±0,0014 |
| 0,3 | 0,20±0,0004 |
| 0,4 | 0,21±0,0004 |
| 0,5 | 0,21±0,001 |
| 1 | 0,22±0,0004 |



Dall'analisi dei dati è possibile osservare come non si riscontri un grande aumento della conducibilità termica rispetto alla resina non caricata. Inoltre, è possibile notare come questa tenda a variare poco con l'aumento del contenuto di nanotubi.

Infatti, mentre il campione non caricato presenta una conducibilità di 0,19 W*cm³/mK*g, quello a maggior percentuale in peso di nanotubi (ovvero l'1%) possiede una conducibilità di circa 0,22 W*cm³/mK*g, con un aumento quindi di appena 0,03 W*cm³/mK*g

Un miglioramento così irrisorio delle proprietà termiche non giustifica un così massiccio utilizzo dei nanotubi.

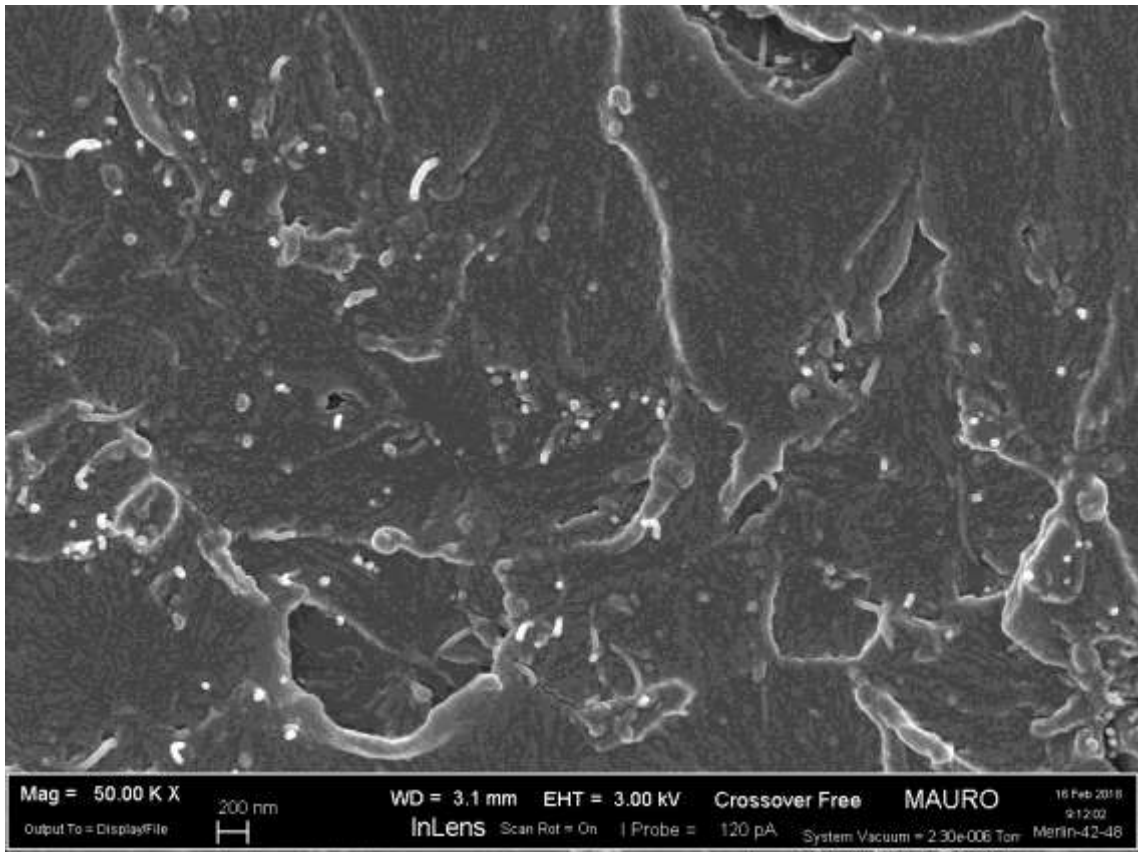
Microstruttura (SEM)

Nel seguito sono riportate le immagini ottenute al SEM dei campioni maggiormente rappresentativi, ovvero il campione allo 0,2% in peso di nanotubi (che è la quantità a cui si inizia a registrare un passaggio di corrente all'interno del composito) e quello allo 1% (che è invece il campione con la maggior quantità in peso di CNTs).

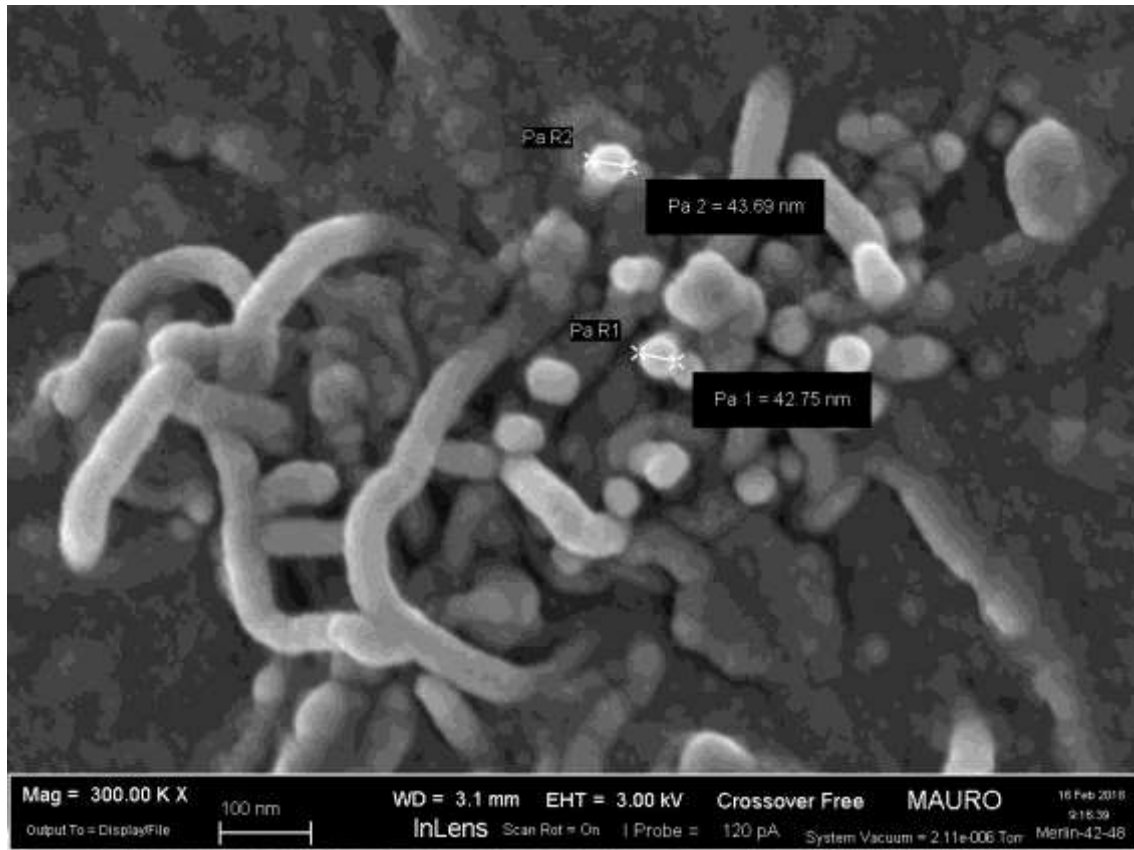
- Composito contenente 0,2% di CNTs

Iniziamo con l'analisi del campione contenente nanotubi di carbonio alla soglia di percolazione.

Sotto è riportata un'immagine ingrandita 50.000 volte, in cui è possibile distinguere i nanotubi che sporgono dalla matrice polimerica.



Ingrandendo fino a 300.000 volte è stato posto in evidenza un agglomerato di nanotubi che non è stato possibile disperdere adeguatamente all'interno della matrice. Dall'analisi di questa immagine è però possibile stimare in 43nm circa il diametro dei CNTs .



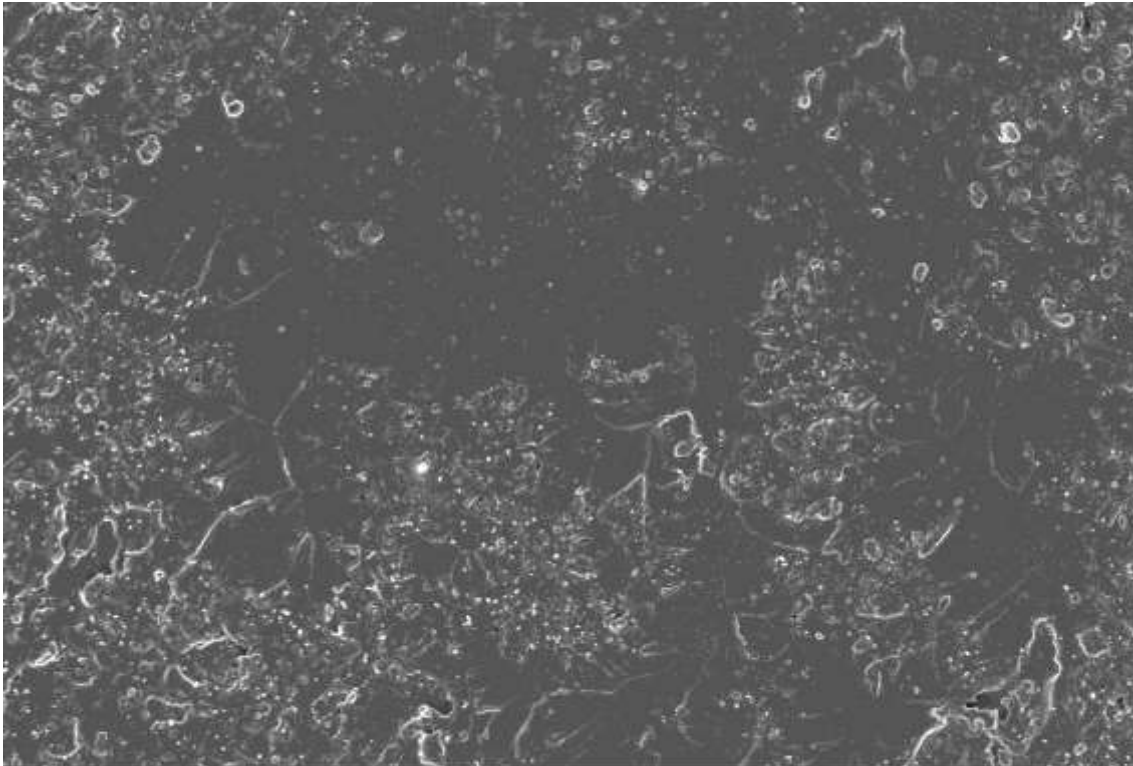
- Compositi contenente 1% di CNTs

Successivamente si è analizzato il campione a più alto contenuto in peso di nanotubi. Come è possibile osservare dalle immagini, la presenza dei CNTs è molto più fitta (esattamente quello che si si aspetterebbe), ma vi è un'analogia con le immagini precedenti. Anche qui, infatti, è possibile constatare che i nanotubi fuoriescono dalla matrice. C'è quindi da supporre che questi, durante la lavorazione al three roll mill, tendano ad assumere un'orientazione preferenziale.

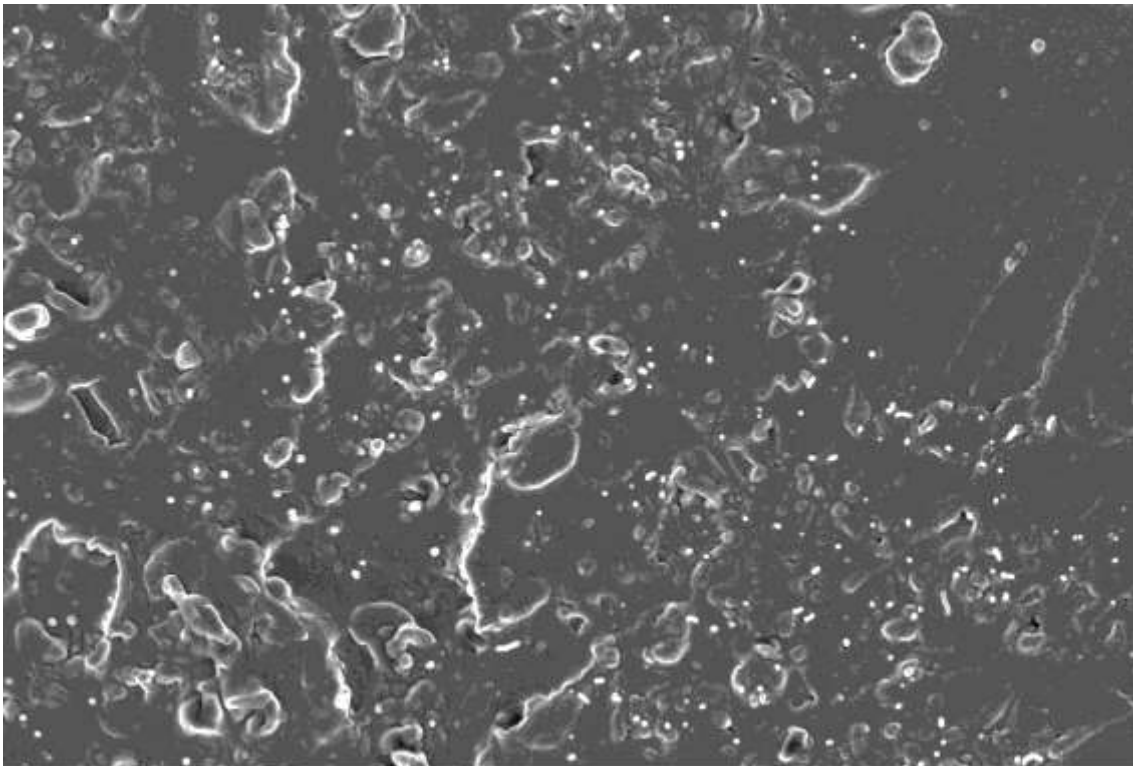
Tale orientazione dovrebbe avere pesanti influenze sulla conducibilità elettrica del composito. Infatti, effettuando la misura di conducibilità elettrica a due pins lungo la direzione ortogonale a quella che si è sempre considerata, si ottiene una conducibilità di circa $5 \cdot 10^{-5}$ S/m, che è di ben 4 ordini di grandezza inferiore a quella registrata in precedenza (10^{-1} S/m).

Proprio questa orientazione preferenziale potrebbe essere la causa dello scarso aumento della conducibilità termica.

Le immagini sotto riportate sono state ottenute a ingrandimenti rispettivamente di 10.000x e 25.000x.



Mag = 10.00 K X WD = 2.8 mm EHT = 3.00 kV Crossover Free MAURO 16 Feb 2018
Output To = DisplayFile 3 µm InLens Scan Rot = On I Probe = 120 pA System Vacuum = 1.44e-006 Torr Merlin-42-48 10:00:21



Mag = 25.00 K X WD = 2.8 mm EHT = 3.00 kV Crossover Free MAURO 16 Feb 2018
Output To = DisplayFile 1 µm InLens Scan Rot = On I Probe = 120 pA System Vacuum = 1.43e-006 Torr Merlin-42-48 10:00:54

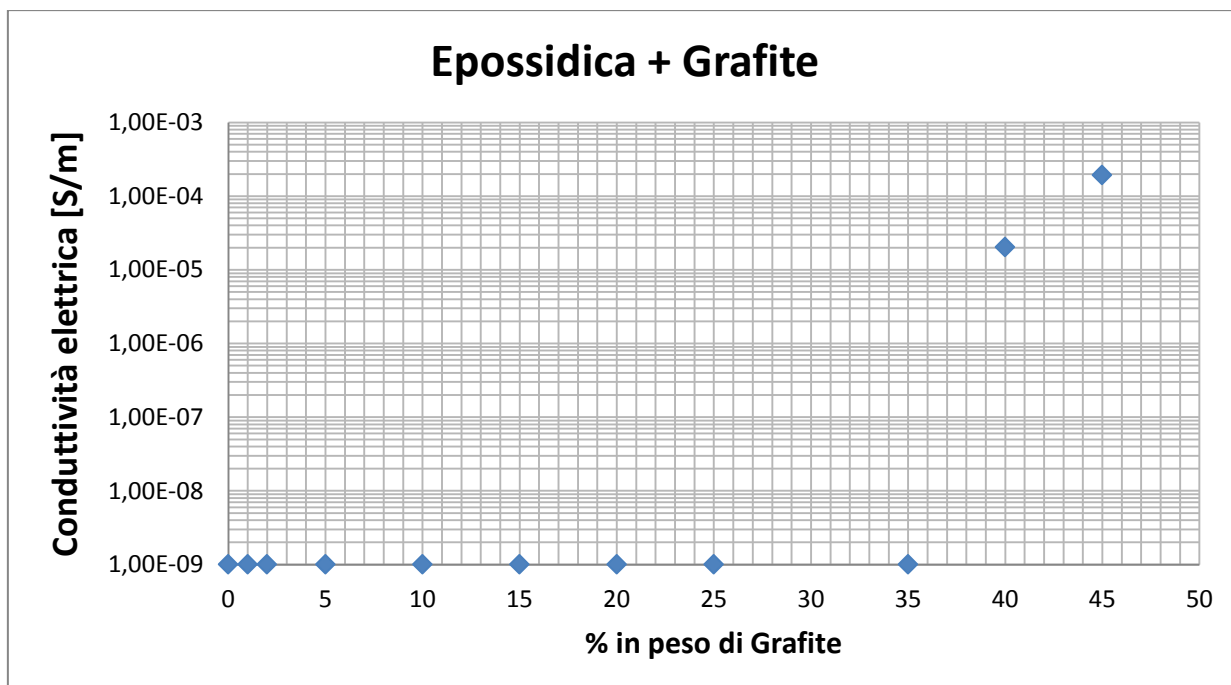
Composito resina Epossidica + Grafite

Successivamente siamo passati all'analisi dei compositi a matrice epossidica caricati solo con grafite.

Proprietà elettriche

In tabella sono riportati i valori di conducibilità elettrica.

| % in peso di Grafite | Conduttività elettrica [S/m] |
|----------------------|------------------------------|
| 0 | 1E-09 |
| 1 | 1E-09 |
| 2 | 1E-09 |
| 5 | 1E-09 |
| 10 | 1E-09 |
| 15 | 1E-09 |
| 20 | 1E-09 |
| 25 | 1E-09 |
| 35 | 1E-09 |
| 40 | 2,02E-05 |
| 45 | 1,92E-04 |

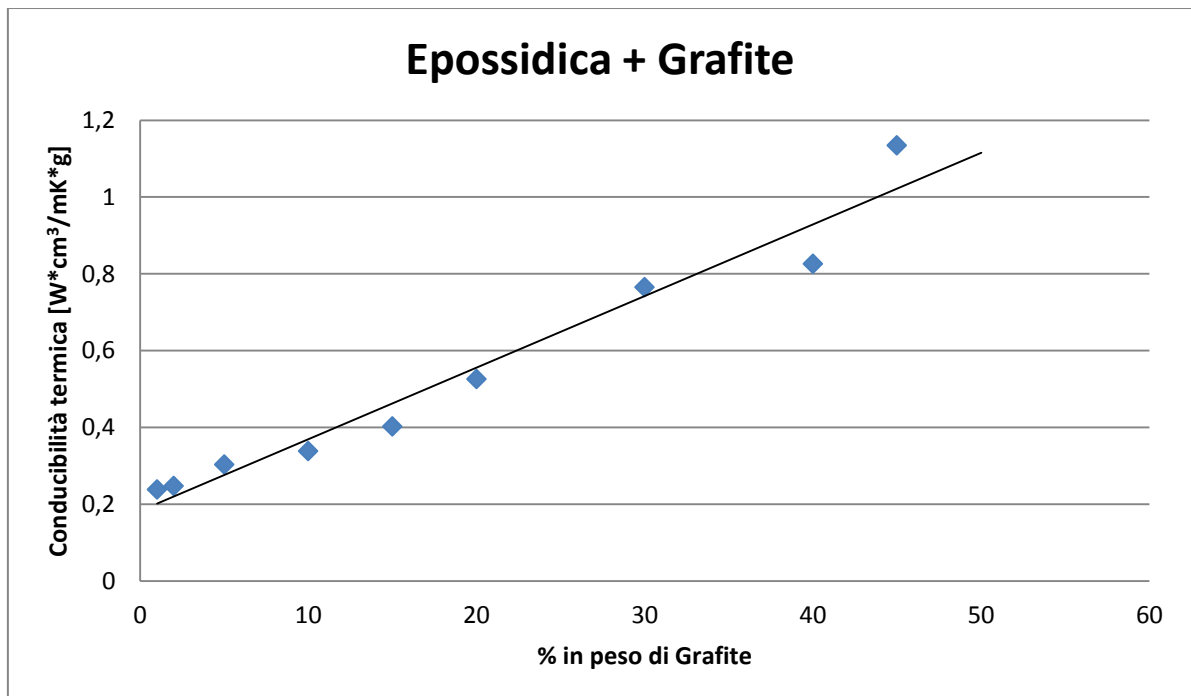


Rispetto ai nanotubi, la soglia di percolazione per la grafite è molto più elevata. Fino al 40% in peso, infatti, il composito è da considerarsi isolato (con la tipica conducibilità della resina epossidica non caricata pari a 10^{-9} S/m). A questa percentuale in peso di rinforzante, la resina assume una conducibilità di $2,02 \cdot 10^{-5}$ S/m. Questo valore, sebbene sia sufficiente a far considerare la resina conduttiva, è comunque troppo modesto per permettere applicazioni utili.

D'altra parte aggiungendo oltre il 45% in peso di grafite diventa pressoché impossibile anche solo disperdere omogeneamente la grafite nella resina.

Proprietà termiche

| % in peso di Grafite | Conducibilità termica [W*cm ³ /mK*g] |
|----------------------|--|
| 1 | 0,24±0,0019 |
| 2 | 0,25±0,0011 |
| 5 | 0,30±0,0025 |
| 10 | 0,34±0,0032 |
| 15 | 0,40±0,0008 |
| 20 | 0,53±0,0023 |
| 30 | 0,76±0,0069 |
| 40 | 0,83±0,0041 |
| 45 | 1,13±0,0098 |



In questo caso osserviamo che la conducibilità termica aumenta in maniera molto più significativa rispetto al caso dell'impiego di nanotubi, ma è anche vero che per ottenere questo risultato dobbiamo ricorrere a percentuali in peso di filler molto maggiori.

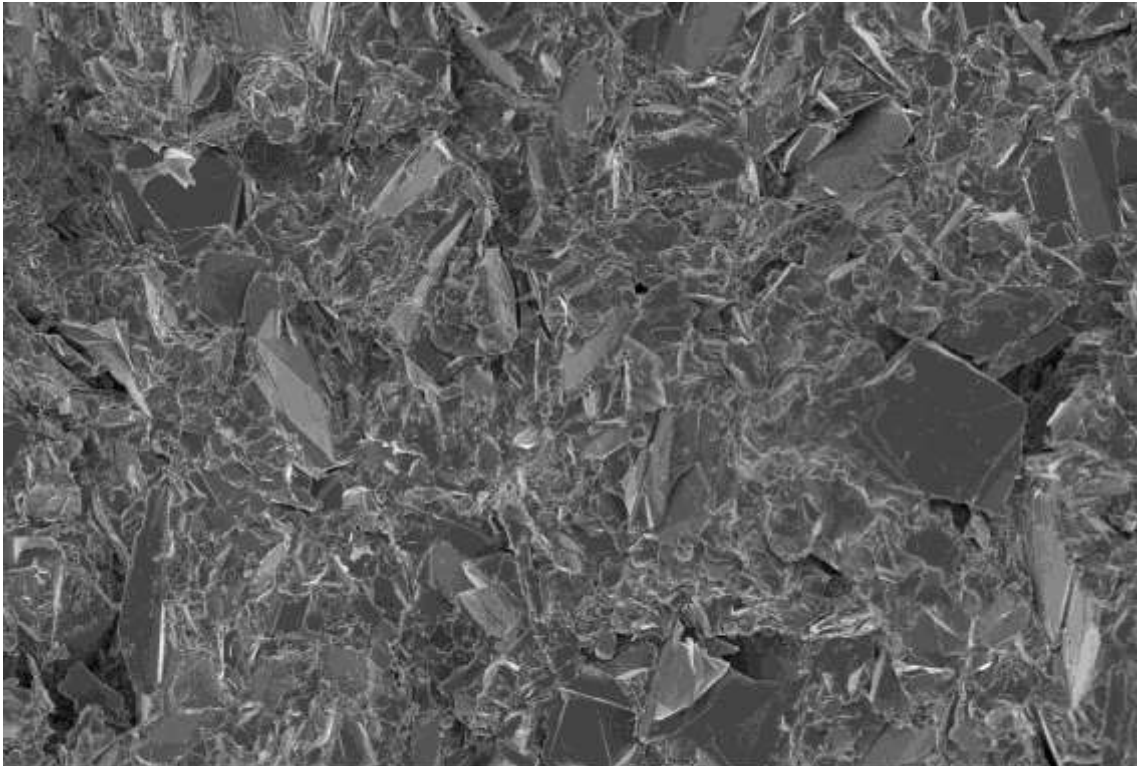
Quello che si osserva è un aumento lineare della conducibilità termica con l'aumento in peso di grafite. La conducibilità termica cresce da $0,24 \text{ W}\cdot\text{cm}^3/\text{mK}\cdot\text{g}$ per il composito meno caricato (ovvero quello con l'1% in peso di grafite), fino a raggiungere valori di $1,13 \text{ W}\cdot\text{cm}^3/\text{mK}\cdot\text{g}$ per il campione a maggior concentrazione di grafite (45% in peso).

Microstruttura (SEM)

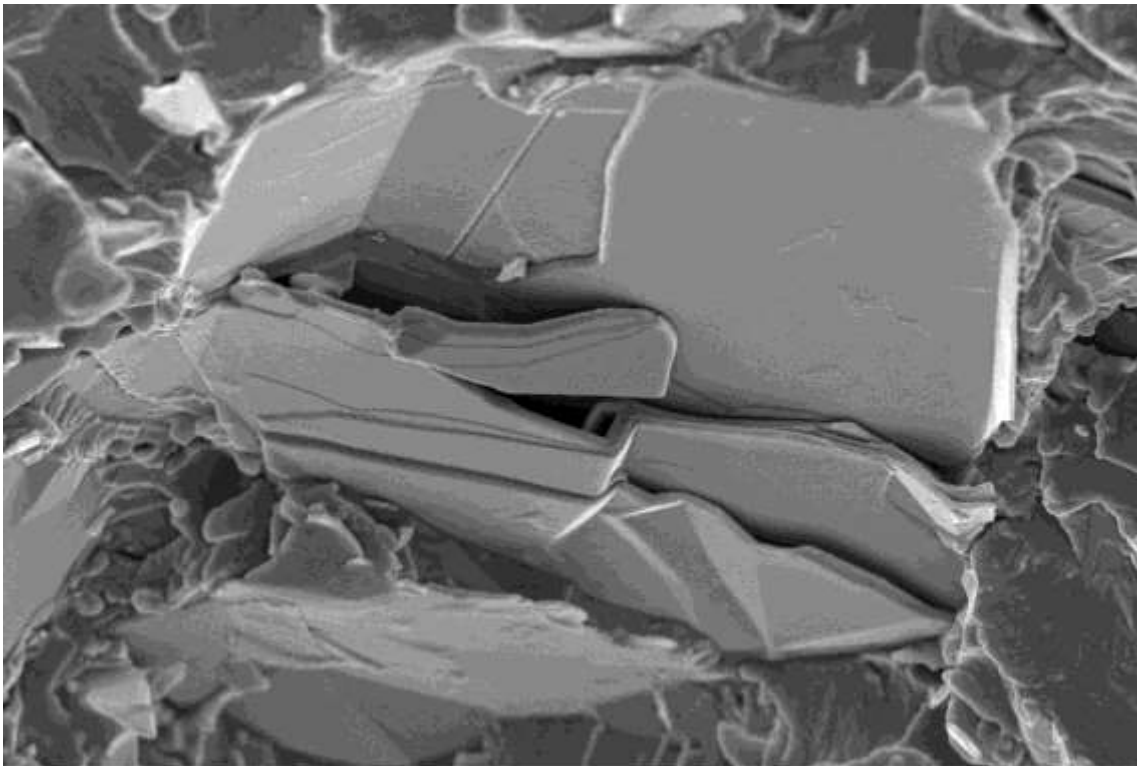
Nei compositi contenente il 40 % in peso di filler, la grafite è presente in quantità talmente elevate che quasi non si riesce a distinguere la fase polimerica.

Gli elementi di grafite, tuttavia, a differenza dei nanotubi di carbonio, non sembrano possedere un'orientazione preferenziale. Questi si dispongono lungo diverse inclinazioni rispetto alla superficie di frattura.

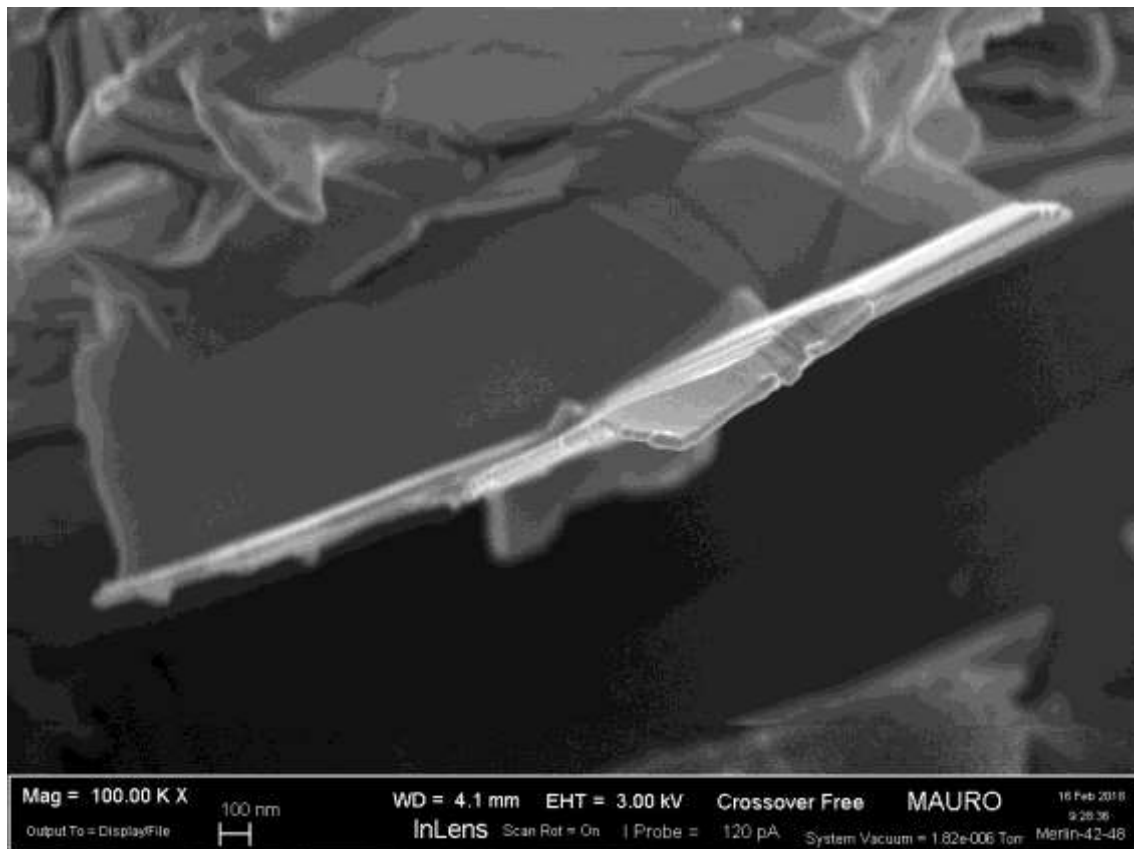
A ingrandimenti di 5.000x è possibile apprezzare questa disposizione altamente disordinata. Con ingrandimenti di 50.000x e 100.000x si osservano nel dettaglio i singoli elementi di grafite.



Mag = 5.00 K X 2 μ m WD = 4.9 mm EHT = 3.00 kV Crossover Free MAURO 16 Feb 2018
Output To = DisplayFile InLens Scan Rot = On I Probe = 120 pA System Vacuum = 1.97e-006 Torr Merlin-42-48 9:21:50



Mag = 50.00 K X 200 nm WD = 3.9 mm EHT = 3.00 kV Crossover Free MAURO 16 Feb 2018
Output To = DisplayFile InLens Scan Rot = On I Probe = 120 pA System Vacuum = 1.91e-006 Torr Merlin-42-48 9:24:17



Composito con resina Epossidica + CNTs + Grafite

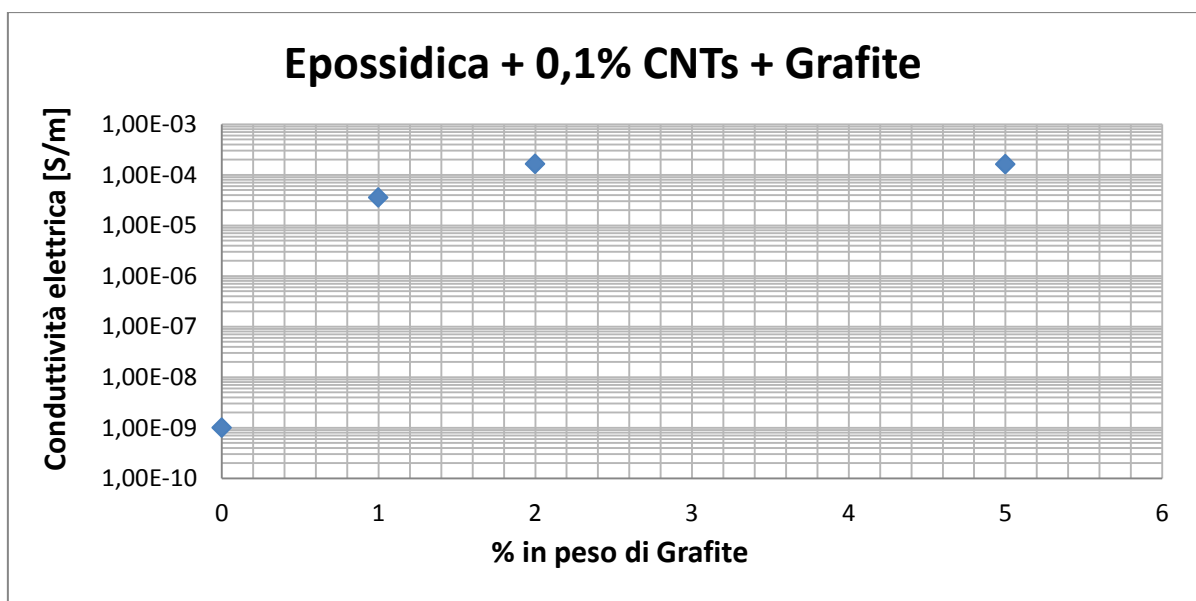
Dai risultati precedenti è possibile evincere che l'aggiunta di nanotubi di carbonio è in grado di migliorare sensibilmente le proprietà elettriche del materiale ma non quelle termiche, che rimangono quasi inalterate. Al contrario, l'aggiunta di grafite ha la capacità di migliorare significativamente le proprietà termiche, mentre i miglioramenti sul fronte della conducibilità elettrica sono molto più modesti.

Per questo si è deciso, come ulteriore tentativo, di creare materiali ibridi a matrice epossidica in cui vengono dispersi sia nanotubi di carbonio che grafite. L'obiettivo è quello di ottenere una classe di materiali a base polimerica con elevata conducibilità sia elettrica che termica.

Proprietà elettriche

Come primo tentativo, si è dispersa una quantità fissa di 0,1% in peso di nanotubi (che è un contenuto al di sotto della soglia di percolazione), e si sono realizzati campioni con contenuti di grafite progressivamente crescenti.

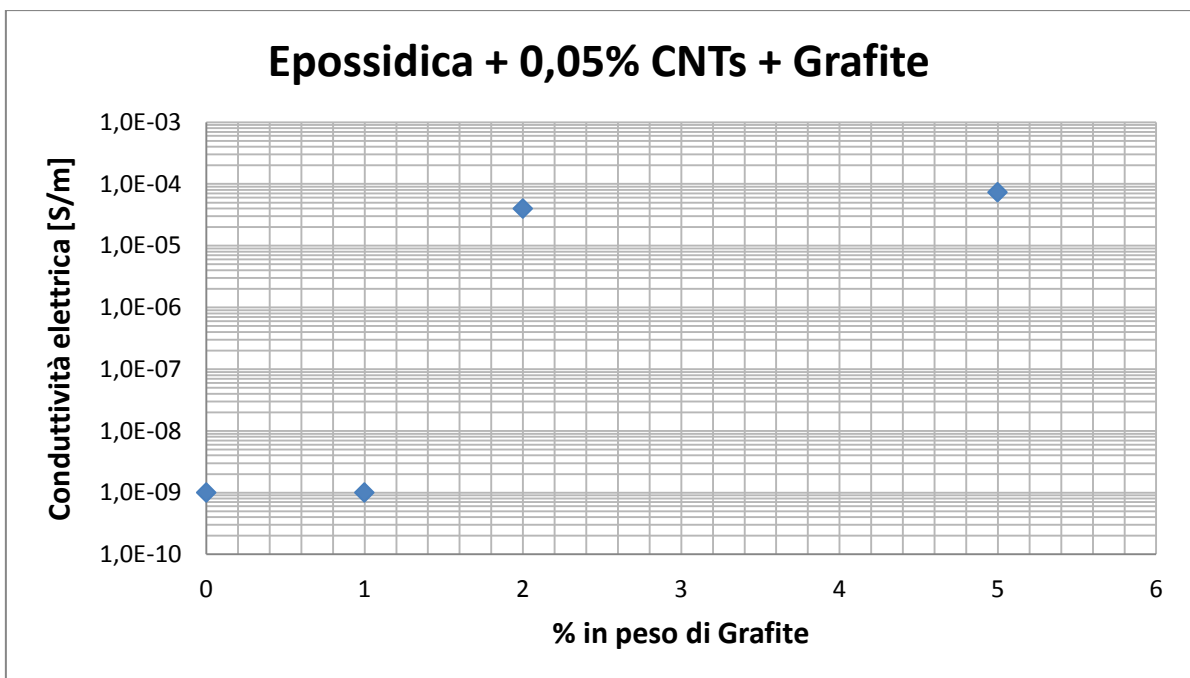
| % in peso di CNTs | % in peso di Grafite | Conduttività elettrica [S/m] |
|-------------------|----------------------|------------------------------|
| 0,1 | 0 | 1E-09 |
| 0,1 | 1 | 3,57E-05 |
| 0,1 | 2 | 1,65E-04 |
| 0,1 | 5 | 1,61E-04 |



La tabella ed il grafico sopra riportati dimostrano che anche a concentrazioni estremamente modeste di filler, si ottiene un materiale composito elettricamente conduttivo (il campione con lo 0,1% di nanotubi e 1% di grafite possiede infatti una conducibilità elettrica di $3,57 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$). Tuttavia i valori di conducibilità variano in maniera molto poco significativa in seguito ad aggiunte successive di grafite (entrambi i campioni con 0,1% di CNTs + 2% di grafite e 0,1% di CNTs + 5% di grafite presentano una conducibilità elettrica che si mantiene simile e con ordine di grandezza di 10^{-4} S/m). Questo risultato è in accordo con quanto osservato per i campioni caricati con sola grafite, e cioè che questo genere di filler non comporta significativi miglioramenti della conducibilità elettrica. D'altra parte in presenza di nanotubi in concentrazione insufficiente per garantire la conducibilità elettrica piccole aggiunte di grafite consentono di superare la soglia di percolazione.

Successivamente si sono preparati compositi con contenuti crescenti di grafite, aggiungendo la grafite ad un composito contenente solamente lo 0,05% in peso di nanotubi di carbonio.

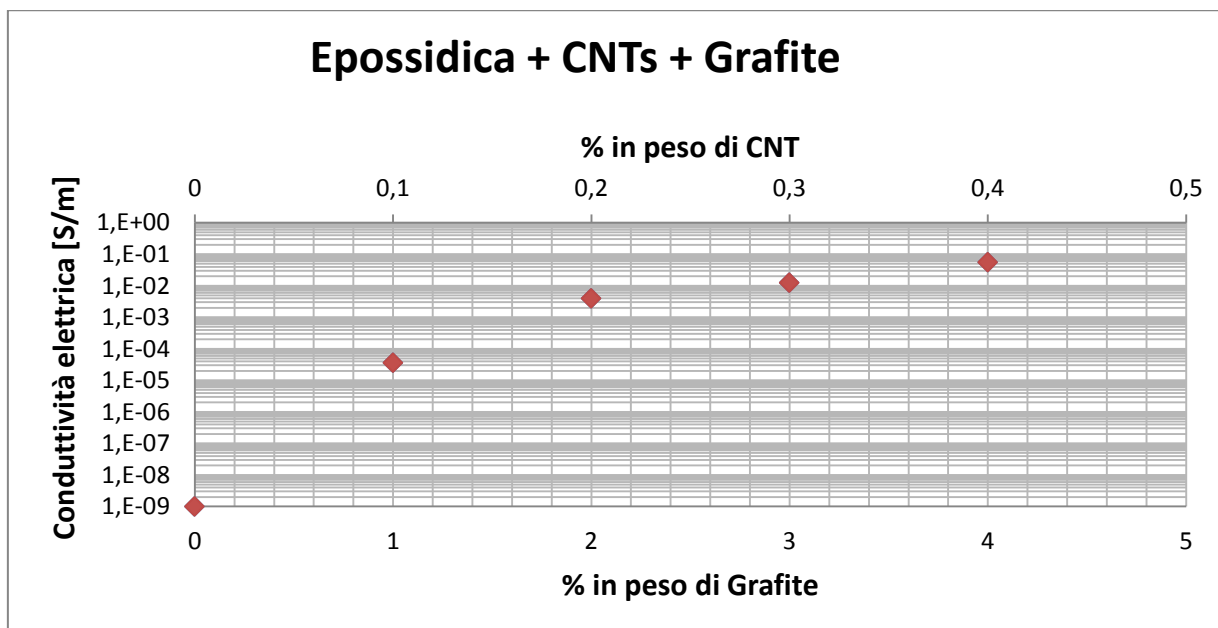
| % in peso di CNTs | % in peso di Grafite | Conduttività elettrica [S/m] |
|-------------------|----------------------|------------------------------|
| 0,05 | 0 | 1E-09 |
| 0,05 | 1 | 1E-09 |
| 0,05 | 2 | 3,99E-05 |
| 0,05 | 5 | 7,37E-05 |



Come nel caso precedente, non si osserva un grande miglioramento della conducibilità man mano che viene aggiunta grafite. D'altra parte a partire da contenuti di grafite del 2% si osserva un incremento di conducibilità rispetto al materiale contenente i soli nanotubi. Con la riduzione del contenuto di nanotubi da 0,1% a 0,05% si riduce (com'era prevedibile) anche la conducibilità elettrica massima dei campioni, che si mantiene su valori dell'ordine di 10^{-5} S/m.

Infine, si sono prodotti compositi nei quali la percentuale in peso di nanotubi e grafite è stata fatta aumentare di pari passo. Questi compositi sono stati realizzati mantenendo costante il rapporto tra i contenuti di nanotubi e grafite.

| % in peso di CNTs | % in peso di grafite | Conducibilità elettrica [S/m] |
|-------------------|----------------------|-------------------------------|
| 0 | 0 | 1E-09 |
| 0,1 | 1 | 3,57E-05 |
| 0,2 | 2 | 3,98E-03 |
| 0,3 | 3 | 1,26E-02 |
| 0,4 | 4 | 5,54E-02 |



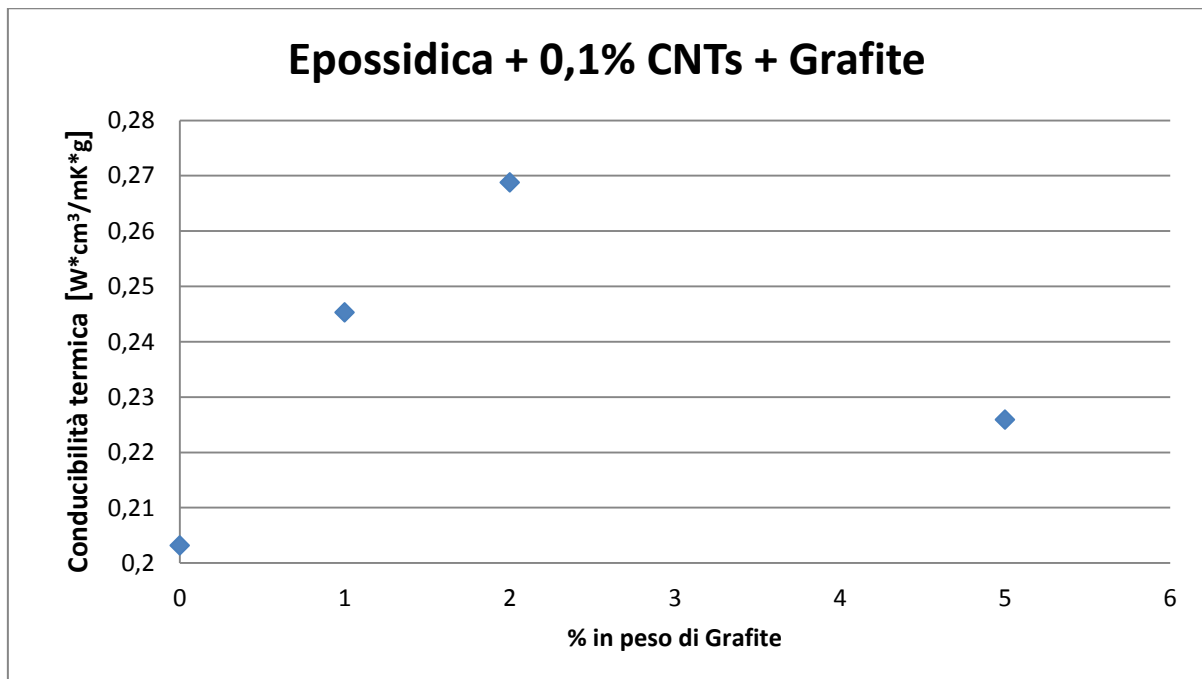
I risultati in questo caso sono estremamente interessanti. Difatti, è possibile osservare come bastino piccole aggiunte di entrambi i filler carboniosi per rendere conduttiva una resina che altrimenti sarebbe completamente isolante. Mantenendo costante la proporzione tra i due fillers la conducibilità elettrica cresce progressivamente con l'aumento del contenuto totale di filler. L'aumento della conducibilità segue un andamento molto simile a quello dei compositi caricati con soli nanotubi. Questo risultato induce ulteriormente a pensare che siano i nanotubi i filler che determinano principalmente le proprietà elettriche di questi compositi. D'altra parte è anche evidente che la grafite (se introdotta in corretta proporzione) esplicita un chiaro effetto sinergico.

In questo caso la conducibilità elettrica cresce da un minimo di $3,57 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$ per il campione caricato con lo 0,1% di CNTs + 1% di grafite, fino a raggiungere il valore di $5,54 \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$ per i compositi con lo 0,4% di CNTs + 4% di grafite.

Proprietà termiche

E' stata anche esaminata la conducibilità termica di questi compositi ibridi. Cominciamo ad esaminare il comportamento dei compositi aventi un contenuto fisso di nanotubi del 0,1% in peso e quantità variabili di grafite.

| % in peso di CNTs | % in peso di Grafite | Conducibilità termica [$W \cdot cm^3 / mK \cdot g$] |
|-------------------|----------------------|---|
| 0,1 | 0 | $0,20 \pm 0,0014$ |
| 0,1 | 1 | $0,25 \pm 0,0016$ |
| 0,1 | 2 | $0,27 \pm 0,0017$ |
| 0,1 | 5 | $0,23 \pm 0,0003$ |



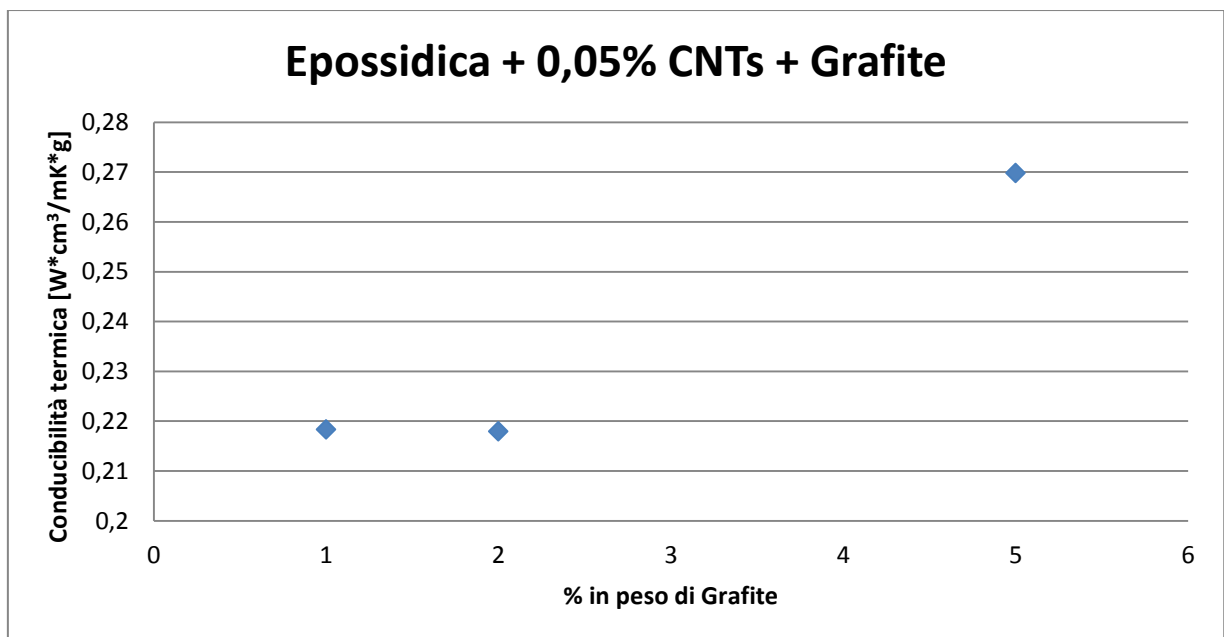
I risultati ottenuti evidenziano un aumento della conducibilità termica più marcato rispetto all'aggiunta dei soli nanotubi, nonostante non si arrivi in ogni caso a valori molto alti. Infatti la conducibilità termica varia da $0,25 W \cdot cm^3 / mK \cdot g$ per il campione caricato con 0,1% di CNTs e 1% di grafite, fino a $0,27 W \cdot cm^3 / mK \cdot g$ per quello con 0,1% di CNTs e 2% di grafite. L'aumento, sebbene presente, è però di appena $0,2 W \cdot cm^3 / mK \cdot g$.

Oltre questa quantità di rinforzante non è però consigliabile andare. Una maggiore quantità di rinforzante, rende estremamente ardua la dispersione del filler, e questo comporta l'eliminazione dell'effetto sinergico. Questa previsione teorica trova conferma con il campione contenente lo 0,1% di

CNTs e il 5% di grafite, che mostra una conducibilità termica di circa 0,23 $W \cdot cm^3 / mK \cdot g$, ovvero sensibilmente inferiore ai campioni precedenti.

In modo analogo sono stati studiati compositi in cui è stato mantenuto costante il contenuto di nanotubi allo 0,05% in peso ed è stata aumentata progressivamente la quantità di grafite

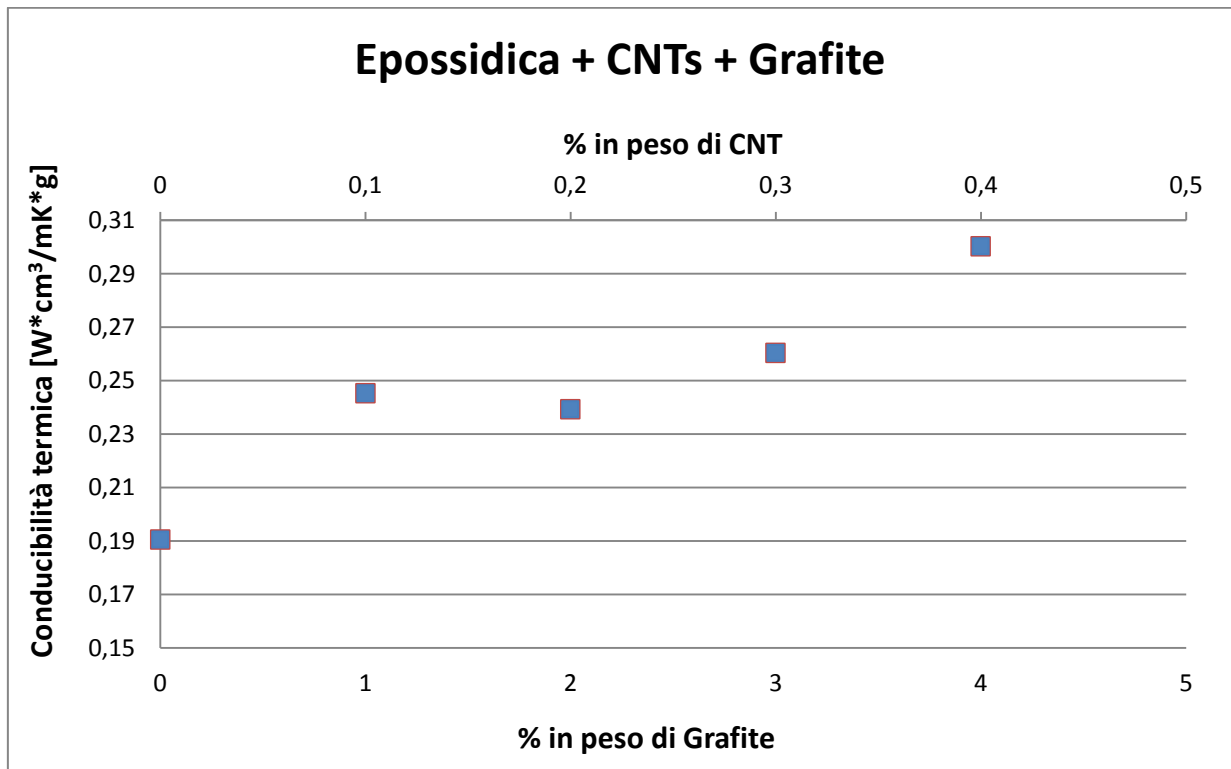
| % in peso di CNTs | % in peso di Grafite | Conducibilità termica [$W \cdot cm^3 / mK \cdot g$] |
|-------------------|----------------------|---|
| 0,05 | 1 | 0,22±0,0017 |
| 0,05 | 2 | 0,22±0,0017 |
| 0,05 | 5 | 0,27±0,0004 |



In quest'ultimo caso si osserva ancora un aumento della conducibilità termica man mano che si aggiunge grafite, sebbene i campioni rispettivamente con l'1% e il 2% di grafite presentino valori pressoché identici. Questi compositi presentano infatti valori di conducibilità di circa 0,22 $W \cdot cm^3 / mK \cdot g$, mentre con l'aggiunta del 5% in grafite si ha un sensibile miglioramento della conducibilità termica che cresce fino a circa 0,27 $W \cdot cm^3 / mK \cdot g$.

I valori di conducibilità termica osservati per i compositi ibridi in cui i contenuti di nanotubi e grafite sono stati aumentati di pari passo sono riassunti nella tabella e nella figura nel seguito.

| % in peso di CNTs | % in peso di grafite | Conducibilità termica [W*cm ³ /mK*g] |
|-------------------|----------------------|---|
| 0 | 0 | 0,19±0,0005 |
| 0,1 | 1 | 0,25±0,0016 |
| 0,2 | 2 | 0,24±0,0015 |
| 0,3 | 3 | 0,26±0,0015 |
| 0,4 | 4 | 0,30±0,0004 |



In questo caso la conducibilità termica subisce miglioramenti ben più marcati dei casi precedenti. Questo è probabilmente dovuto alla formazione di un network tra i nanotubi e la grafite, che rimangono comunque in concentrazioni tali da non comportare l'annullamento dell'effetto sinergico. Infatti, mentre qui la percentuale in peso massima raggiunta è stata del 4,4% (4% di grafite + 0,4% di CNTs), mentre nel campione in cui si è osservata distruzione dell'effetto sinergico si aveva una quantità di filler del 5,1% (5% di grafite + 0,1% di CNTs).

L'aumento della conducibilità termica segue un andamento di tipo lineare che partendo da un minimo di 0,19 W*cm³/mK*g per la resina non caricata, raggiunge un massimo di 0,3 W*cm³/mK*g per il campione a maggior quantità di filler (4% di grafite + 0,4% di CNTs).

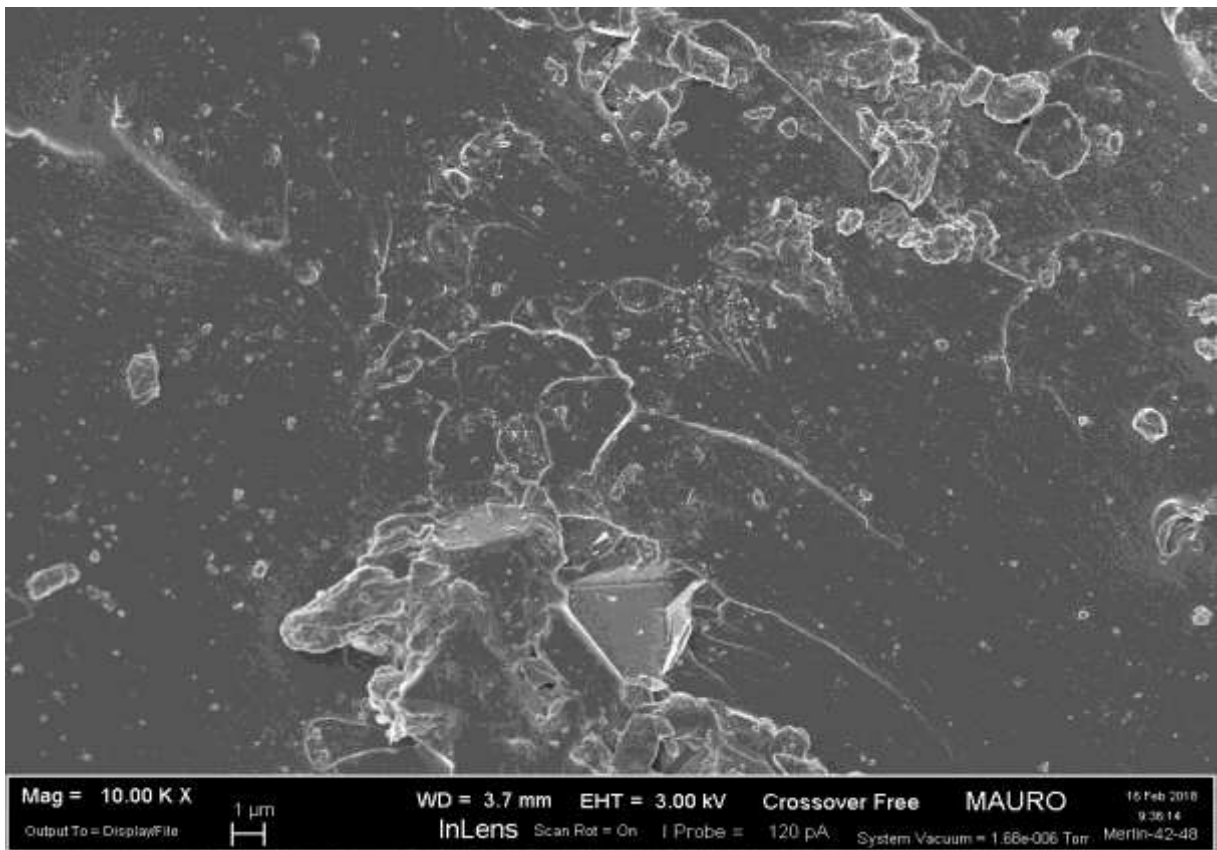
Microstruttura (SEM)

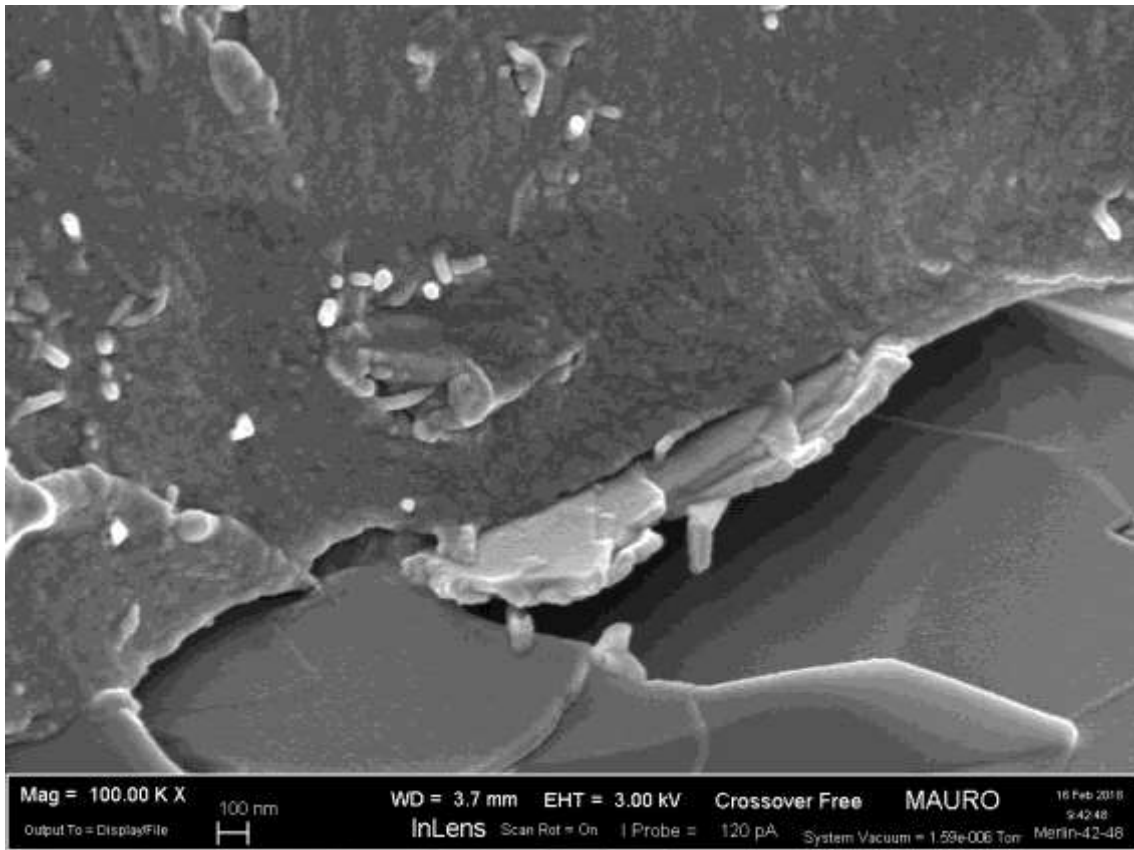
Nel seguito sono infine riportate le immagini ottenute al SEM di alcuni dei compositi ibridi prodotti.

- Composito con 0,1% CNTs + 1% Grafite

Questo composito è tra quelli a minor concentrazione di filler e a 10.000 ingrandimenti è possibile vedere come chiaramente solo la grafite mentre i nanotubi sono difficilmente visibili.

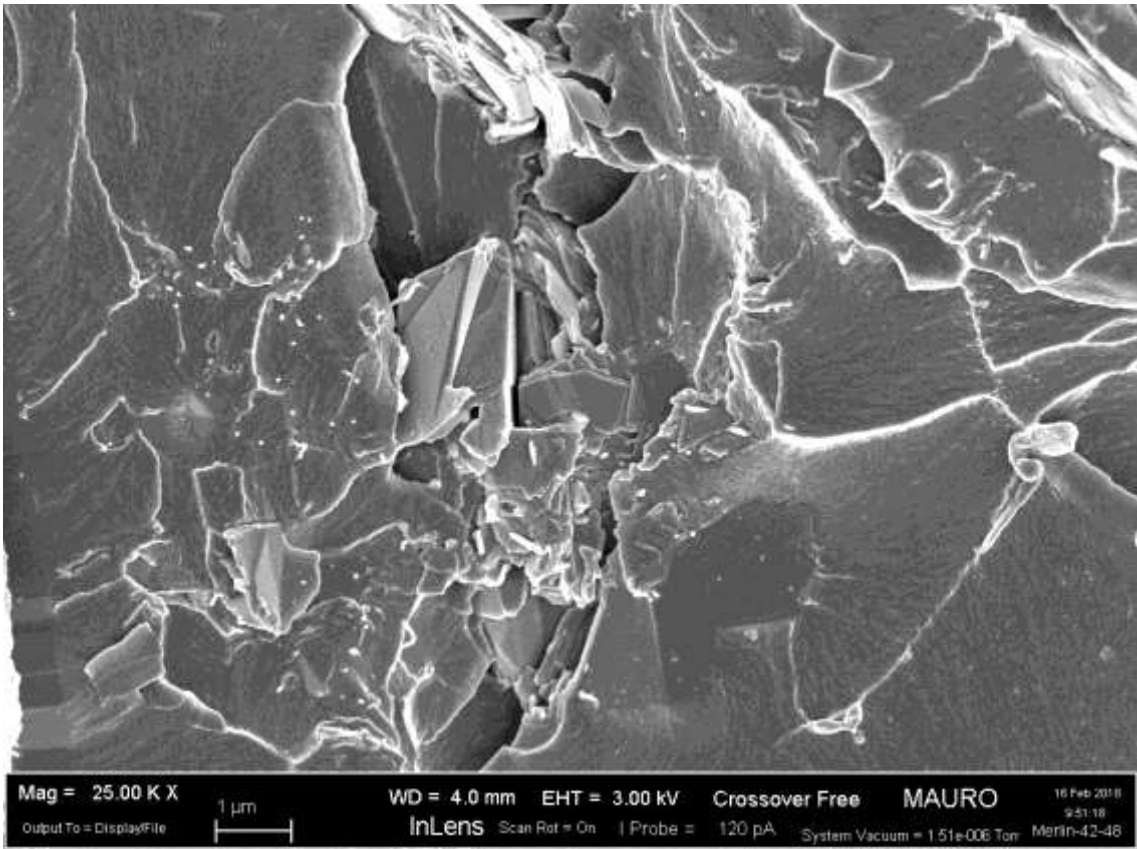
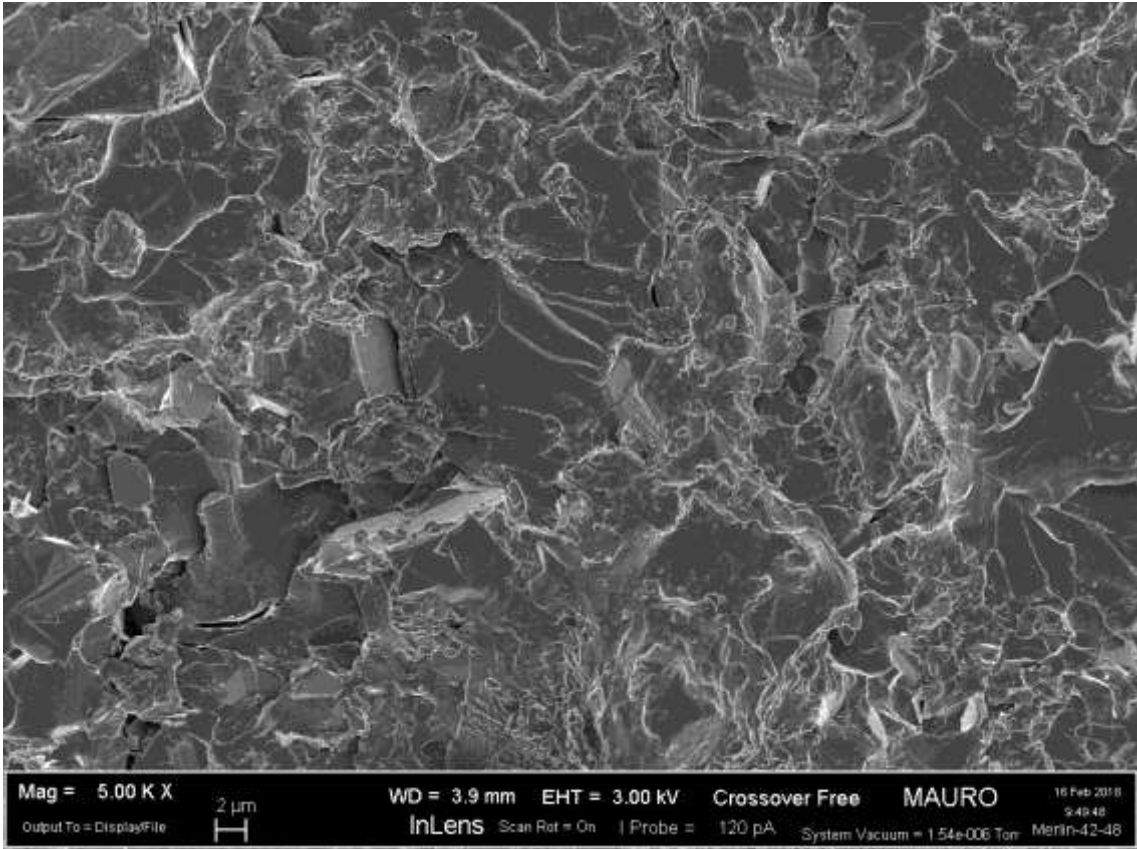
Con ingrandimento di 100.000x, invece, si ha una visione d'insieme migliore, al punto che è possibile notare punti di contatto tra nanotubi e grafite, attesi quando si manifesta un effetto sinergico tra i fillers.





- Compositi con 0,1% CNTs + 5% Grafite

In questi campioni la maggior quantità in peso di grafite è facilmente distinguibile anche nell'immagine a ingrandimento 5.000x, mentre a 25.000x si ha una visione più chiara della formazione del reticolo conduttivo che giustifica l'effetto sinergico.

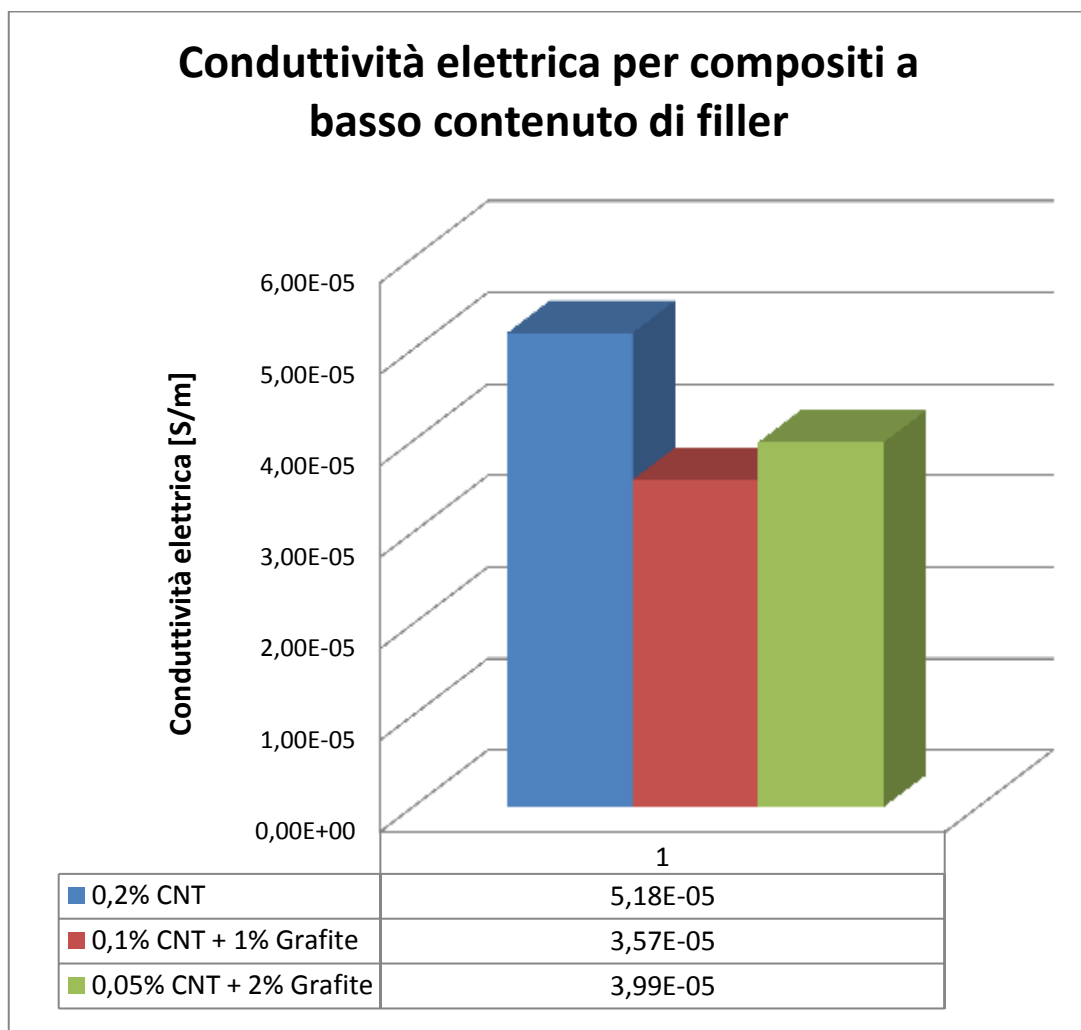


Risultati a confronto

Per fornire una visione d'insieme dei risultati ottenuti, nel seguito sono riportati grafici in cui vengono messe a confronto le conducibilità elettriche e termiche dei campioni che si sono rivelati essere più interessanti.

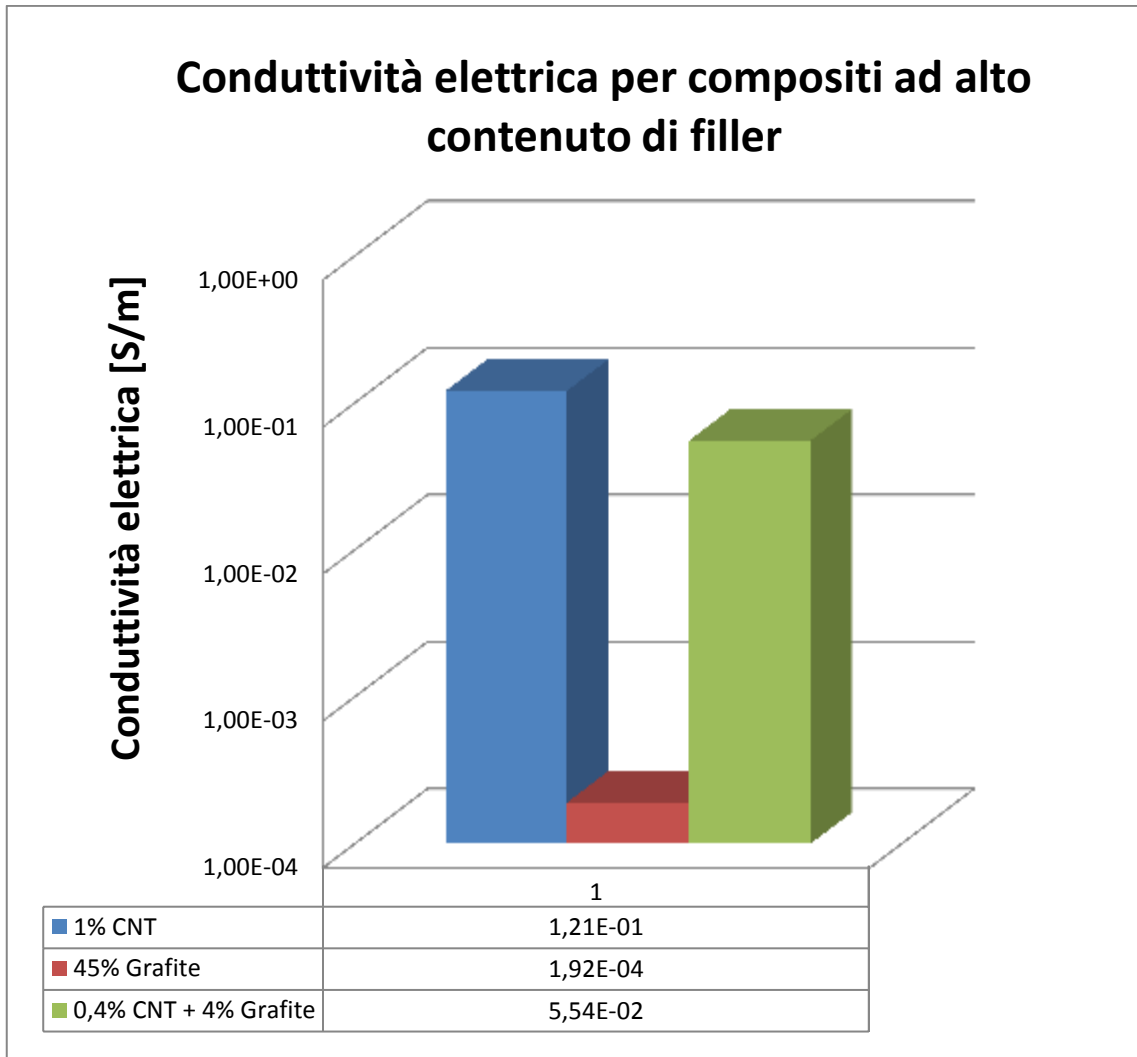
Conducibilità elettrica

Nel grafico sottostante sono confrontati i valori di conducibilità elettrica dei compositi a basso contenuto di rinforzante, che costituiscono i materiali più facili da lavorare perché molto fluidi.



Si osserva come il campione con soli nanotubi mostri una conducibilità superiore a tutti gli altri. Ciononostante, ai campioni con quantità di CNTs molto inferiori è sufficiente fare piccole aggiunte di grafite per ottenere valori quasi altrettanto buoni.

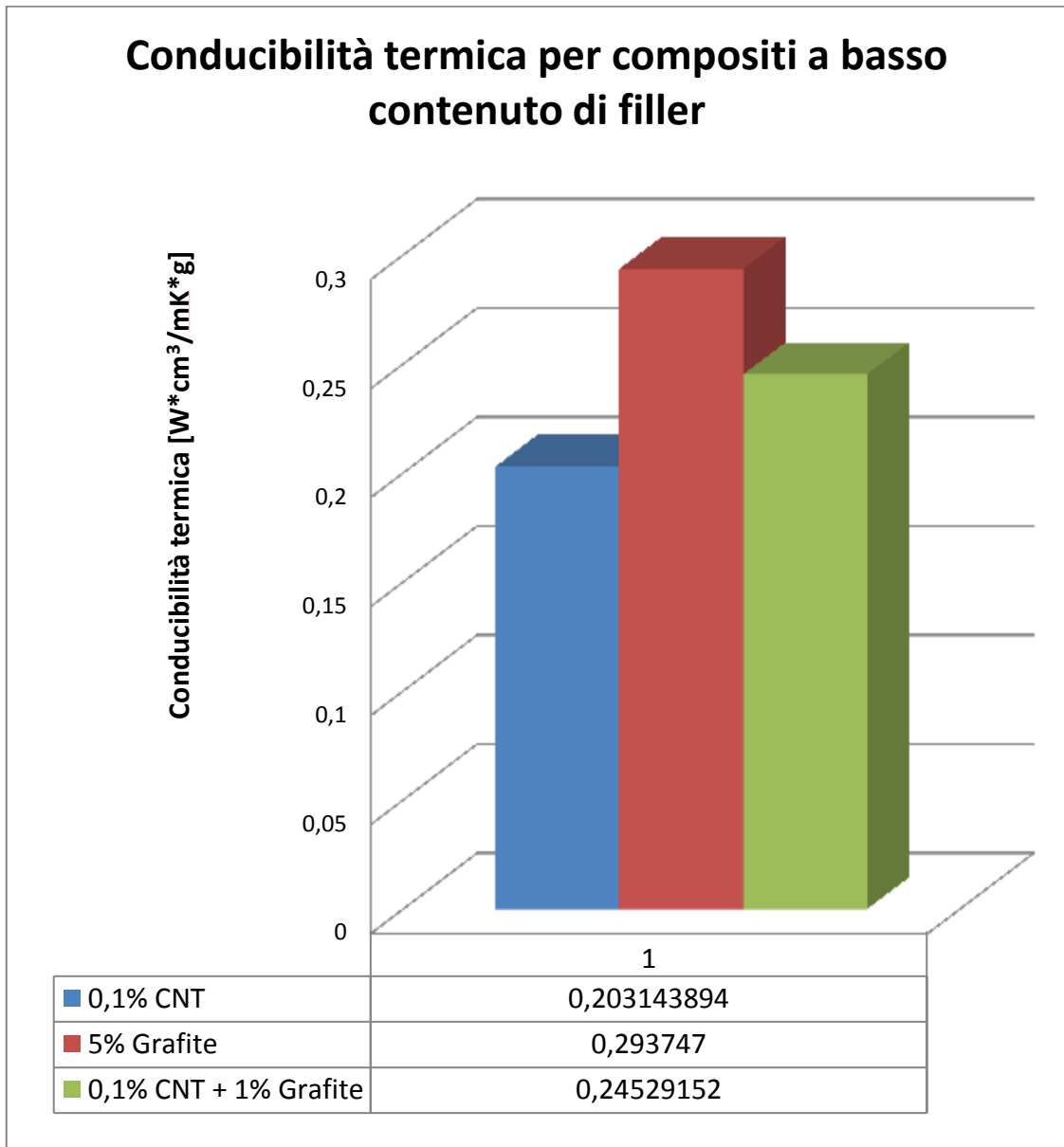
Ovviamente questa strategia consentirebbe di ottenere materiali conduttivi con un contenuto di nanotubi, e quindi un costo, maggiormente contenuto. Nel seguito sono invece confrontate le conducibilità dei compositi a contenuto di filler particolarmente elevato, che per tale motivo sono maggiormente difficili da lavorare.



Anche in questo caso il campione a conducibilità più elevata è quello caricato con soli nanotubi. Tuttavia, il composito ibrido, che possiede una percentuale di peso di CNTs inferiore alla metà e una quantità di grafite irrisoria, mostra una conducibilità paragonabile a quella del campione con soli CNTs, evidenziando così la formazione del già citato effetto sinergico. Al contrario, il campione caricato con sola grafite non mostra grandi miglioramenti di conducibilità nonostante l'elevata percentuale in peso di rinforzante.

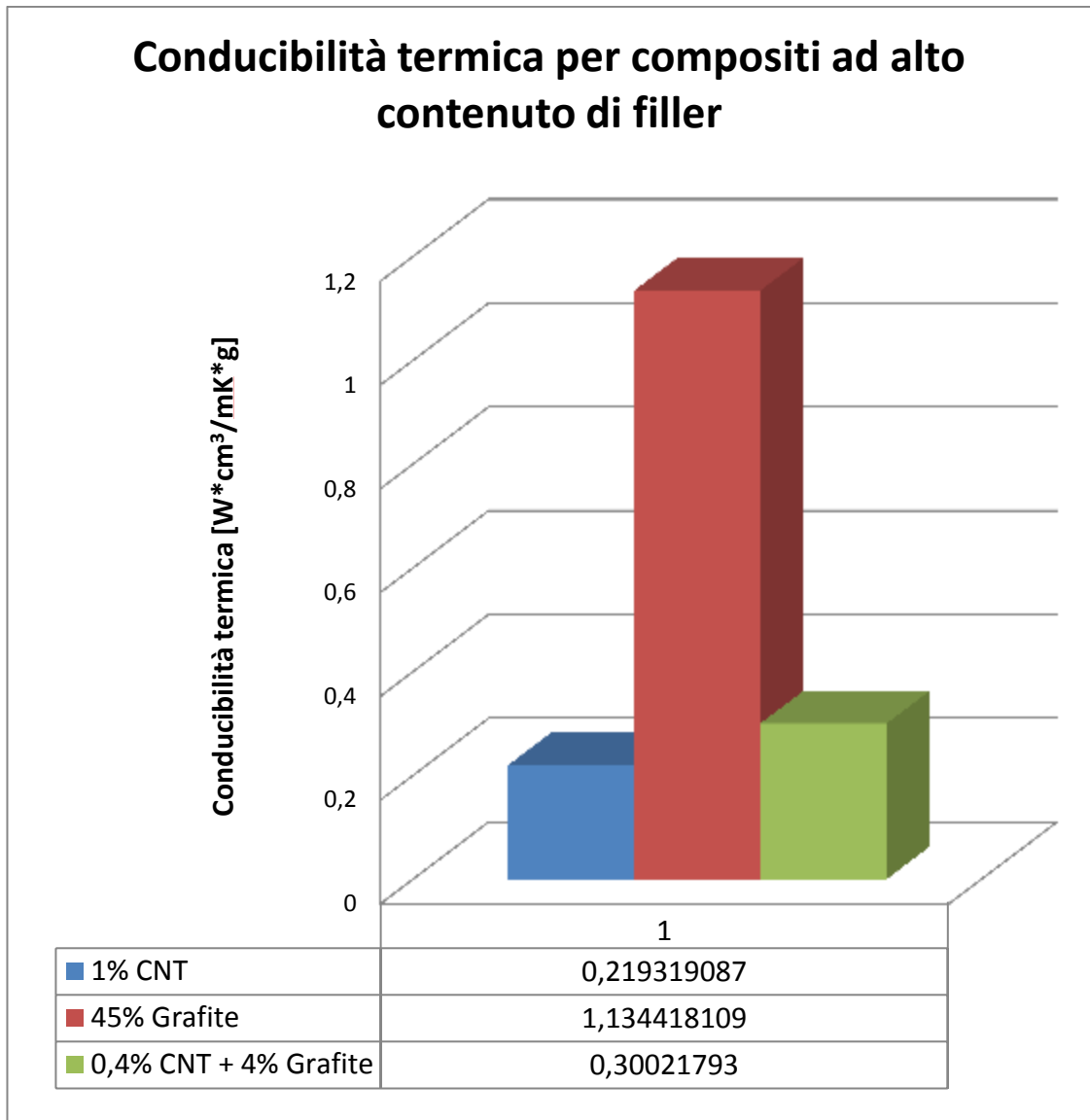
Conducibilità termica

Come nel caso precedente, mettiamo inizialmente a confronto i valori di conducibilità termica per quei compositi in cui la viscosità era tale da non rendere difficoltosa la lavorazione del campione.



Si osserva come per il composito caricato con l'appena il 5% di grafite, la conducibilità termica raggiunga valori già più elevati, in confronto a quelli assunti dagli altri compositi. Il campione caricato con soli CNTs mostra il valore più basso, mentre il composito l'ibrido assume una posizione intermedia.

I risultati ottenuti su campioni in cui la quantità di filler era tale da rendere la lavorazione particolarmente difficoltosa sono riassunti nel seguito.



Dal grafico emerge chiaramente come il campione caricato con sola grafite possieda la conducibilità termica più alta in assoluto. Il provino caricato con soli nanotubi e il provino ibrido presentano valori estremamente modesti.

Conclusioni

Dai risultati ottenuti in questo lavoro di tesi, è possibile concludere che l'immissione di fillers carboniosi all'interno di una matrice epossidica è in grado di migliorarne le proprietà, sia termiche che elettriche.

Tuttavia tali miglioramenti sono più o meno marcati in base al tipo di rinforzante impiegato.

Le proprietà elettriche vengono migliorate in seguito all'aggiunta sia di nanotubi di carbonio che di grafite. Mentre sono sufficienti quantità molto limitate di nanotubi (è stata osservata una soglia di percolazione per i CNTs di appena 0,2% in peso), sono necessarie quantità ben maggiori di grafite (soglia di percolazione al 40% in peso).

Compositi con le maggiori quantità di grafite o nanotubi hanno però viscosità elevate e la difficoltà nel lavorarli potrebbe renderne problematico l'utilizzo per applicazioni industriali di larga scala.

Tuttavia, un buon compromesso di proprietà conduttive e lavorabilità è rappresentato dai compositi ibridi, in cui sono presenti sia nanotubi che grafite. Tali materiali raggiungono buoni valori di conducibilità elettrica anche a basse concentrazioni di fillers carboniosi, concentrazioni che garantiscono bassa viscosità e buona lavorabilità.

La presenza dello 1% in peso di CNTs consente di incrementare la conducibilità elettrica di 8 ordini di grandezza rispetto alla resina epossidica.

Un risultato appena peggiore ma comunque di notevole rilevanza (incremento della conducibilità di 7 ordini di grandezza) si può ottenere utilizzando solamente lo 0,1% di nanotubi in combinazione con lo 1% in peso di grafite. Quest'ultimo materiale presenta però evidenti vantaggi economici.

Per conseguire un significativo miglioramento della conducibilità termica è invece necessario aggiungere grandi quantità di filler.

Esemplare è il caso dei nanotubi. L'aggiunta di quantità significative (1% in peso) di CNTs consente di ottenere solo un incremento minimo di conducibilità termica, a prezzo di un aumento rilevante della viscosità e lavorabilità del materiale. Questo comportamento può essere giustificato dalla particolare orientazione dei nanotubi all'interno della matrice. Infatti i nanotubi si dispongono parallelamente al piano del provino, consentendo di incrementare la conducibilità elettrica nel piano ma non nella direzione trasversale. Le caratteristiche del sistema di misura della conducibilità termica consentono di misurare questa proprietà prevalentemente nella direzione trasversale al piano, dove i nanotubi esercitano un effetto poco significativo.

L'orientazione preferenziale dei nanotubi si manifesta anche nel caso dei compositi ibridi, che pertanto presentano ottima conducibilità elettrica nel piano, ma conducibilità termica di poco superiore a quella della matrice in direzione trasversale al piano ($0,3 \text{ W}\cdot\text{cm}^3/\text{mK}\cdot\text{g}$ per il composito con 0,4% di CNTs e 4% di grafite, $1,13 \text{ W}\cdot\text{cm}^3/\text{mK}\cdot\text{g}$ per la resina epossidica).

Nel caso della grafite, invece, si registrano miglioramenti molto significativi di conducibilità termica.

In questo caso la conducibilità termica aumenta fino a 5 volte con l'aggiunta del 40-45% in peso di grafite alla matrice polimerica. Contenendo la concentrazione di grafite entro il limite del 40% in peso si ottiene un materiale la cui lavorabilità non presenta problemi rilevanti.

Come evidenziato dalle indagini microscopiche (SEM), la grafite non presenta un'orientazione preferenziale all'interno della matrice epossidica e quindi la sua aggiunta da origine ad un materiale con caratteristiche isotrope.

Bibliografia

1. **Badini, Claudio Francesco.** *Materiali compositi per l'ingegneria.* s.l. : Celid, 2013.
2. **Askeland, D.R., Fulay, P.P. e Wright, W.J.** *The science and engineering of materials.* s.l. : Cengage Learning, 2010.
3. http://www.marconi-galletti.it/solare/index.php?option=com_content&view=article&id=27&Itemid=31. [Online]
4. *Advances in conductive polymers.* **Kumar, D. e Sharma, R. C.** s.l. : Elseiver, 1998.
5. **McGraw-Hill e Speight, J.G.** *Lange's handbook of chemistry.* New York : s.n., 2005.
6. **Wypych, G.** *Handbook of fillers: physical properties of fillers and filled materials.* 2000.
7. **Iijima, S.** 1991, *Nature* 354 , p. 56.
8. **Ebbesen, T. W. e Ajayan, P. M.** 1992, *Nature* 358.
9. *Rubber nanocomposites based on miscellaneous nanofillers.* In: *Bhowmick AK, editor. Current topics in elastomers research.* **A, Ganguly, et al., et al.** 2008, CRC Press, p. p. 89–99.
10. <http://www.prochima.it/sintafoam-plus.html>. [Online]
11. <https://semplicementescienza.wordpress.com/2013/03/29/cnts/>. [Online]
12. *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based Nanocomposites: A review.* **Ma, Peng-Cheng, et al., et al.** 2010, *Composites: Part A*, p. 1345-1346.
13. **Vitale, Alessandra.** *Appunti di Ingegneria dei Materiali.* s.l. : CLUT, 2016.
14. *Mechanics of carbon nanotubes.* **D, Qian, et al., et al.** 2002, p. 55:495–533.
15. *Nanotubes from carbon.* **Ajayan., P.M.** 1999, *Chem. Rev.* , 99, p. 1787-1799.
16. *A thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube.* **C., Yu, L., Shi e Z., Yao.** 2005, *Nano Lett.*
17. *Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method.* **Q, Li, et al., et al.** 2009, *Nanotechnology* ;20, p. 1–5.
18. *Structure and electronic properties of carbon nanotubes.* **TW, Odom, et al., et al.** 2000, *J Phys Chem B.*
19. *The thermal conductivity and thermal rectification of carbon nanotubes studied using reverse non-equilibrium molecular dynamics simulations.* **M, Alaghemandi, et al., et al.** 2009, *Nanotechnology* ;20.
20. https://it.wikipedia.org/wiki/Orbitale_molecolare. [Online]
21. <https://it.wikipedia.org/wiki/Benzene>. [Online]
22. **Ebbesen, T.W., et al., et al.** 1996, *Nature* 382.
23. http://www.treccani.it/enciclopedia/carbonio-stati-fisici-chimici-e-proprieta_%28Enciclopedia-della-Scienza-e-della-Tecnica%29/. [Online]

24. <https://it.wikipedia.org/wiki/Dislocazione>. [Online]
25. **B.T.Kelly**. *Physics of graphite*. s.l. : Applied Science, 1981.
26. *A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites*. **Sengupta, Rajatendu, et al., et al.** 2010, Progress in Polymer Science.
27. *On the atomic weight of graphite*. **BC, Brodie**. Phil Trans R Soc Lond.
28. *Preparation of graphitic oxide*. **WS, Hummers e RE., Offeman**. 1958, J AmChem Soc, p. 1339–1339.
29. *Preparation of polymer/graphite conducting nanocomposite by intercalation polymerization*. **G-H, Chen, et al., et al.** 2001, J Appl Polym Sci ;82, p. 2506–13.
30. *Dispersion of graphite nanosheets in a polymer matrix and the conducting properties of the nanocomposites*. **G-H, Chen, et al., et al.** 2001, Polym Eng Sci, p. 2148–54.
31. *A chemical route to carbon nanoscrolls*. **LM, Viculis, JJ, Mack e RB., Kaner**. 2003, Science.
32. **G-H, Chen, et al., et al.** Preparation of polystyrene–graphite conducting nanocomposites via intercalation polymerization. *Polym Int*. 2001.
33. *Graphene based materials: past, present and future*. **S., Virendra, Z., Lei e S., Sudipta**. s.l. : Elsevier, 2011, Progress in materials science.
34. *Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review*. **Urszula, Szeluga, Bogumila, Kumanek e Barbara, Trzebicka**. s.l. : Elsevier, 2015, Composites: Part A.
35. *Characterizations of expanded graphite/polymer composites prepared by in situ polymerization*. **G, Zheng, J, Wu e W, Wang**. 2004, Carbon, p. 2839–47.
36. *Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites*. **Y., Asma e M.D., Isaac**. s.l. : Elsevier, 2004.
37. *Texture, transport and mechanical properties of graphite nanoplatelet/silicone*. **Raza, M.A., et al., et al.** s.l. : Elsevier, 2011.
38. *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based. Nanocomposites: A review*. **Peng-Cheng Ma, Naveed A. Siddiqui, Gad Marom, Jang-Kyo Kim**. 2010, Composites: Part A, p. 1345-1346.
39. *A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites*. **Mittal, Garima, et al., et al.** 2014, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, p. 11-14.
40. **V.N.Khabashesku, W.E.Billups e J.L.Margrave**. 2002, Chem. Res. 35, p. 1087.
41. **R.J.Chen, et al., et al.** 2001, Chem. Soc. 123, p. 3838.
42. *Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes*. **A., Hernandez-Perez, et al., et al.** 2008, Compos Sci Technol ;68, p. 1422-14231.

43. *Load transfer and deformation mechanism in carbon nanotube polystyrene composites.* **D., Qian e EC., Dickey.** 2000, Appl Phys Lett ;76, p. 2868-70.
44. *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites.* . **W., Bauhoer e JZ., Kovacs.** 2009, Compos Sci Technol , p. 1486-98.
45. *COrrrelation between percolation threshold dispersion state and aspect ratio of carbon nanotube.* **J., Li, et al., et al.** 2007, Adv Funct Mater ; 17, p. 3207-15.
46. *Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotubes/epoxy nanocomposites.* **PC, Ma, JK, Kim e BZ, Tang.** 2007, Compos Sci Technol , p. 2965–72.
47. *Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites.* . **YS, Song e JR, Youn.** 2005, Carbon , p. 1378-85.
48. *Enhancement of through-thickness thermal conductivity in adhesively bonded joints using aligned carbon nanotubes.* **S, Shin, et al., et al.** 2008, Compos Sci Technol ;68, p. 658-65.
49. *Latex technology as a simple route to improve the thermal conductivity of a carbon nanotube/polymer composites.* **Song, Cai D.** 2006, Polymer ;47, p. 2036-45.
50. *Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet – carbon nanotube filler for epoxy composites.* **A, Yu, et al., et al.** s.l. : Adv Mater, 2008.
51. *Thermal conductivity of poly vinylidene fluoride composites filled with expanded graphite and carbon nanotubes.* **QL, Shou, et al., et al.** s.l. : J Appl Polym Sci, 2013.
52. http://kulzer-technik.de/en_kt/kt/maerkte/metallographie/produktbereiche/verbrauchsmaterialien_einbetten_1/technovit_epox.aspx. [Online]
53. **V08, Technical Data Sheet: NC7000TM | 12th July 2016 |.**
54. *Electric field effect in atomically thin carbon films.* **KS, Novoselov, et al., et al.** 2004, Science, p. 306:666.
55. *Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling.* **X, Li, et al., et al.** 2009, Nano Lett.
56. *Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices.* **JB, Oostinga, et al., et al.** 2008, Nat Mater, p. 7:151.
57. *Planer nano-graphenes from camphor by CVD.* **PR, Somani, SP, Somani e M., Umeno.** 2006, Chem Phys Lett, p. 430:56.
58. *Two-dimensional atomic crystals.* **KS, Novoselov, et al., et al.** 2005, Proc Natl Acad Sci USA.
59. *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene.* **KI, Bolotin, et al., et al.** 2008, Solid State Commun, p. 146:351.
60. *A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites.* **Mittal, Garima, et al., et al.** 2014, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, p. 11-14.

61. <https://www.intechopen.com/books/insulation-materials-in-context-of-sustainability/the-review-of-some-commonly-used-methods-and-techniques-to-measure-the-thermal-conductivity-of-insul>. [Online]

Ringraziamenti

Un caloroso ringraziamento a tutti coloro che nel corso di questa esperienza di tesi mi hanno aiutato e sostenuto. Al Professore Claudio Francesco Badini, che si è reso disponibile per la stesura di questo lavoro, e al Dottore Andrea Caradonna, che mi ha seguito e supportato passo dopo passo.

E un grazie alla mia famiglia, che ha creduto in questo mio progetto di laurea, supportandomi sempre e comunque.

Grazie a tutti.