



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA
"TOR VERGATA"**

FACOLTA' DI INGEGNERIA

DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

XXII CICLO

**TECNOLOGIE DEI NANOCOMPOSITI A
MATRICE POLIMERICA**

Candidato:
ing. Carmine Lucignano

Docente Guida/Tutor: Prof. Vincenzo Tagliaferri

Coordinatore: Prof. Roberto Montanari

A.A. 2008/2009

INTRODUZIONE	5
COMPOSITI E NANOCOMPOSITI.....	9
Background.....	11
Processi convenzionali di fabbricazione dei compositi	14
Tecniche di caratterizzazione per i nanocompositi	15
Dimensioni del rinforzo	16
PLSN: polymer-layered silicate nanocomposites	18
I fillosilicati	20
Preparazione del filler	23
Classificazione e morfologia.....	26
Principali metodi di preparazione	28
<i>Intercalazione del polimero da soluzione</i>	<i>28</i>
<i>Polimerizzazione in situ</i>	<i>29</i>
<i>Intercalazione diretta del polimero fuso</i>	<i>30</i>
<i>Intercalazione diretta per sintesi.....</i>	<i>31</i>
PA6 rinforzata con montmorillonite	31
<i>Metodo della polimerizzazione in situ.....</i>	<i>32</i>
<i>Proprietà del nanocomposito nylon 6-argilla.....</i>	<i>33</i>
Proprietà funzionali	36
Proprietà ottiche	36
Proprietà termiche	37
Aree di applicazione.....	37
Sistemi rinforzati con nanotubi di carbonio (CNTs).....	42
I fullereni	42
Nanofibre o nanofilamenti di carbonio	43
Nanotubi a parete singola-SWNT	44
Nanotubi a parete multipla MWNT	46
Proprietà e possibili usi	47
Resistenza Meccanica	48
Conduttività.....	49
Adsorbimento di gas e capillarità.....	50
Metodi di sintesi.....	52
<i>Arco elettrico.....</i>	<i>52</i>
<i>Vaporizzazione Laser.....</i>	<i>54</i>
<i>Sintesi mediante forno solare.....</i>	<i>54</i>
<i>CVD (Chemical Vapour Deposition)</i>	<i>55</i>
<i>Altri metodi.....</i>	<i>56</i>
Tecniche di purificazione	56
Meccanismi di crescita	59
<i>SWNT.....</i>	<i>59</i>
<i>MWNT</i>	<i>60</i>
Nanocompositi polimero metallo	63
Preparazione delle nanoparticelle metalliche	64
Dispersione delle nanoparticelle nel polimero	64
MATERIALI E METODI.....	66
Materiali.....	66
Strumentazioni	72
Macchina universale per prove meccaniche.....	76

<i>Prova FIMEC</i>	80
Le tecniche termoanalitiche	82
<i>Il Calorimetro a scansione differenziale– DSC</i>	85
<i>Analizzatore dinamo-meccanico – DMA</i>	88
Analizzatore di superfici	91
Tribometro.....	92
Reometro	92
<i>Liquidi non newtoniani</i>	93
<i>Viscosimetri rotazionali a piatto e disco e a piatto e cono</i>	96

SPERIMENTAZIONE SUI NANOCOMPOSITI A MATRICE

TERMOINDURENTE..... 98

Realizzazione e caratterizzazione di film spessi in nanocomposito polimero-silicato

lamellare..... 98

Introduzione e stato dell'arte.....	98
Materiali	105
Preparazione dei film spessi.....	106
Caratterizzazione dei film e del composito	109
Caratterizzazione della nanocarica e del composito (Raggi X, SEM, DSC)	110
Risultati DMA.....	116
Risultati Test di trazione	119
Conclusioni.....	121

Realizzazione e caratterizzazione di coating in polimero silicato lamellare depositati su

diversi substrati

Introduzione e stato dell'arte.....	123
Materiali	125
Preparazione dei coating	126
Test di indentazione	127
Risultati e discussioni.....	127
Conclusioni.....	134

Realizzazione e caratterizzazione di bulk nanocomposito polimero-silicato lamellare..

Materiali	136
Realizzazione dei campioni.....	136
Caratterizzazione.....	136
Risultati e discussioni.....	137
Conclusioni.....	146

Realizzazione e caratterizzazione di schiume nanocaricate

La schiumatura allo stato solido.....	147
Materiali di rinforzo micrometrici.....	152
Materiali di rinforzo nanometrici	153
Schiumatura e test preliminari.....	154
Schiume di epossidica nanocaricata ottenute con la schiumatura allo stato solido e caratterizzazione.....	157
Schiume di epossidica nanocaricata a memoria di forma	162
Strutture complesse in schiuma.....	167
Applicazioni	171

SPERIMENTAZIONE SUI NANOCOMPOSITI A MATRICE

TERMOPLASTICA..... 172

Introduzione..... 172

Stato dell'arte.....	173
Stampaggio dei provini	174
Analisi dinamo meccanica	175
Calorimetria a scansione differenziale	177
Test Meccanici	180
Proprietà tribologiche	184
CONCLUSIONI	193
APPENDICE.....	196
Indentazione di materiali compositi particellari caricati a gradiente	196
BIBLIOGRAFIA	208

INTRODUZIONE

Il rinforzo dei materiali polimerici mediante l'uso di cariche è una pratica ampiamente consolidata nell'industria della lavorazione dei materiali plastici, tuttavia oggi vi è un crescente interesse nello studiare la possibilità di sostituire i tradizionali compositi, ottenibili con cariche aventi dimensioni micrometriche, con i nanocompositi. I nanocompositi polimerici sono definiti come materiali strutturali e/o funzionali costituiti da nanoparticelle organiche e/o inorganiche disperse in una matrice polimerica; il termine nanoparticelle (o nanocariche) si riferisce a particelle di forma qualsiasi con almeno una dimensione inferiore ai 100 nm. La dispersione uniforme di queste nanoparticelle dà luogo ad una interazione interfacciale estremamente elevata tra matrice e fase dispersa, basti pensare che un cubo di lato 30 mm ha un'area superficiale di circa 0,54 m² ma suddiviso in cubetti da 1 nm ha un'area superficiale di circa 12 km². Questo incremento di area interfacciale tra matrice polimerica e fase dispersa comporta un incremento delle caratteristiche dei materiali compositi ma con una minor quantità di carica e/o il conferimento di particolari funzionalità non possedute dal polimero di partenza. Cariche nanometriche o nanostrutturate, potenzialmente, consentono così di migliorare le proprietà meccaniche, barriera a gas e vapori, stabilità termica, resistenza all'abrasione e all'usura o di conferire proprietà ottiche, magnetiche ed elettriche ai materiali polimerici.

All'interno del primo capitolo del seguente lavoro di dottorato viene proposta una descrizione dei principali sistemi nanocompositi a matrice polimerica attualmente realizzati, delle principali tecniche di realizzazione e caratterizzazione, delle più utilizzate tipologie di nanocariche, delle potenzialità e proprietà che esse offrono e delle applicazioni che sistemi bifasici di questo tipo possono trovare.

Lo studio dei nanocompositi a matrice polimerica è stato strutturato su due filoni principali, quello dei nanocompositi a matrice termoindurente e quello dei nanocompositi a matrice termoplastica.

Per quanto concerne i nanocompositi a matrice termoindurente, si è proceduto utilizzando in quasi tutti i casi gli stessi materiali, sia come carica che come matrice, studiando il comportamento del materiale in diverse forme come: bulk, film, coating e schiume. L'interesse nei confronti dei nanocompositi dipende dalle applicazioni che tali materiali possono trovare. Film rigidi o flessibili realizzati a partire da questi materiali potrebbero trovare grossa applicazione nel campo del packaging visto che sarebbe preservata la trasparenza della matrice e si otterrebbero buone proprietà di impermeabilità a gas. Si pensi poi ai rivestimenti superficiali che sono molto utilizzati per differenti applicazioni ingegneristiche, come ad esempio, a coating

anti-graffio, coating per incrementare la resistenza ad usura di componenti, coating che svolgono la funzione di barriera termica o di protezione da agenti atmosferici e coating autopulenti. L'uso di nanocariche per la realizzazione di compositi bulk, consentirebbe la realizzazione di componenti ad altissime prestazioni dedicati al settore navale, aeronautico ed automobilistico non solo per incrementare le performance ma anche per contenere i pesi e combinare più proprietà difficilmente presenti in un solo materiale. L'utilizzo di nanocariche all'interno di schiume polimeriche porterebbe ad un incremento delle prestazioni meccaniche senza notevole ricaduta sul peso, ampliandone i campi di applicazione.

Inizialmente si propone, quindi, uno studio relativo alla realizzazione e caratterizzazione di film spessi (250 μm) in nanocomposito poliestere-montmorillonite. A tale proposito, viene proposto l'utilizzo di DMA nella configurazione di trazione. Per lo studio di nuovi materiali e processi, e per trovare nuove applicazioni, è sicuramente importante trovare nuove tecniche di caratterizzazione "costruite ad hoc". Gli studi più attuali, infatti, forniscono utili informazioni circa la fabbricazione e le proprietà di nanocompositi, ma non nella forma di film. In più in letteratura scientifica si trova spesso il ricorso all'utilizzo dell'analisi dinamo meccanica per la valutazione delle proprietà viscoelastiche di nanocompositi, ma essa è sempre svolta nella classica configurazione di flessione su provini bulk. Nel caso specifico, la rigidità dei film è abbastanza ridotta, e non rende, quindi, possibile l'utilizzo di una prova realizzata in flessione. Su film, piccole variazioni dimensionali potrebbero influenzare notevolmente i risultati del test a causa di un non corretto contatto tra il provino e gli appoggi. La configurazione di flessione, quindi, è sicuramente più adatta per campioni bulk ma ci si attende che le proprietà del nanocomposito dipendano anche dalla forma del campione, quindi alcuni effetti certamente possono subire sensibili variazioni a seconda che il provino sia realizzato nella forma di bulk o film. In conclusione, la configurazione di trazione sembra essere sicuramente più appropriata per la caratterizzazione di questo tipo di film, ma, fino ad ora, non si trovano in letteratura, applicazioni di DMA nella configurazione di trazione a nanocompositi. La correlazione tra i risultati ottenuti al DMA e quelli ottenuti da prove di trazione mostrano la validità della scelta fatta.

A seguire si propone uno studio riguardante la fabbricazione e principalmente la caratterizzazione di coating realizzati nello stesso tipo di nanocomposito su diversi substrati. A tale proposito, le più recenti pubblicazioni scientifiche parlano di nanoindentazione di coating in nanocomposito o anche di nanocompositi nella forma bulk. Sulla base di una ricerca bibliografica, è possibile affermare che i risultati ottenuti tramite il test di nanoindentazione sono estremamente sensibili a qualsiasi tipo di variazione del materiale e della superficie. Anche se è

un test efficiente per la comprensione del comportamento del materiale, soprattutto se affiancato con altre tecniche di indagine, è molto difficile da applicare per il controllo di qualità in applicazioni industriali. La preparazione del campione è complessa e lunga, in più, l'alta sensibilità a qualsiasi tipo di disomogeneità del materiale (caso di compositi e nanocompositi) rende difficile una valutazione precisa delle proprietà meccaniche (risultati solitamente molto scatterati) visto appunto che tutti i compositi sono disomogenei su scala nanometrica. Nella sperimentazione proposta, si propone, invece, l'utilizzo di un test di macro-indentazione strumentata per la caratterizzazione meccanica dei coating. La macro-indentazione è sicuramente meno sensibile alla non-omogeneità del materiale ma su una maggior scala dimensionale e può fornire utili informazioni circa la resistenza del coating. In più la preparazione del campione, in questo caso, può essere meno precisa, richiedendo quindi meno accuratezza e tempo.

Studiati i nanocompositi nelle forme descritte, è risultato necessario approfondire lo studio del comportamento del materiale utilizzato anche nelle forme di bulk. In tale forma si potrebbero innescare fenomeni diversi, fenomeni poco visibili potrebbero essere esaltati e viceversa. Non è scontato, infatti, che passando da una forma ad un'altra, da una dimensione del campione ad un'altra, via sia una semplice scalatura di fenomeni e risultati. Inoltre lo studio del comportamento del materiale in taluni casi, risulta più semplice nella forma bulk e permette l'approfondimento di alcuni aspetti specifici. Nello studio proposto, è stata focalizzata l'attenzione su una fase particolare del processo di fabbricazione dei nanocompositi, ovvero la miscelazione. Tale step influenza pesantemente le proprietà del nanocomposito. Riducendo, ad esempio, i tempi di miscelazione la forte tendenza delle particelle ad agglomerarsi è difficilmente controllata e si possono creare agglomerati anche a basse percentuali di rinforzo. Una minore capacità di dispersione delle cariche, una minore intercalazione del polimero fra le lamelle di montmorillonite e, quindi, una possibile agglomerazione delle cariche possono portare ad decremento delle proprietà meccaniche. Come detto, infatti, se nel caso specifico non si riescono a disperdere le nanoclay, esse tendono a raggrupparsi formando blocchi di cariche tenute assieme da forze di lieve entità. In queste zone non si manifesta più il vantaggioso rapporto superficie/volume tipico delle nanocariche ed il composto vede crollare la propria resistenza meccanica. Si perdono cioè i vantaggi legati alla dispersione ultrafine ed alla enorme superficie d'interfaccia carica-matrice. Per tale motivo sono stati realizzati provini utilizzando fissati parametri di processo, a meno del tempo di miscelazione che ha subito variazioni comprese tra pochi minuti e 20 ore. Inoltre lo svolgimento di prove reometriche ha consentito di simulare il comportamento del materiale durante la fase di miscelazione e di studiare l'effetto di tale fase del processo produttivo sulle proprietà viscoelastiche del materiale.

Successivamente, poichè le strutture cellulari trovano vasto impiego in diversi campi di applicazione quali automotive, aeronautico e navale, (in virtù del fatto che combinano ottime caratteristiche meccaniche, termiche, acustiche e basso peso) si propone la realizzazione di schiume nanocaricate (epossidica-montmorillonite) tramite un nuovo processo definito di “schiumatura allo stato solido” che non prevede l’aggiunta di alcun tipo di agente schiumante. Ovviamente in virtù delle proprietà delle nanocariche, è possibile utilizzare un contenuto inferiore di rinforzo rispetto ai compositi convenzionali, rendendo quindi possibile l’esaltazione delle proprietà di un schiuma.

Per quanto concerne il filone dei nanocompositi a matrice termoplastica, è stato proposto lo stampaggio ad iniezione di pellet nanocaricati e lo studio delle proprietà meccaniche e tribologiche dei componenti realizzati. Le plastiche tecniche, infatti, rappresentano una classe di materiali particolarmente interessante per applicazioni in assenza di lubrificazione; per questo motivo le proprietà tribologiche di tali materiali, rappresentano un fattore di fondamentale importanza per una vasta gamma di applicazioni industriali. I componenti termoplastici possono essere prodotti tramite differenti processi, come l’estrusione, lo stampaggio ad iniezione e lo stampaggio per compressione. Lo stampaggio ad iniezione è però sicuramente una delle tecniche di produzione più flessibili, che consente di ottenere componenti dalla geometria complessa e componenti con pareti sottili a basso costo. Nelle plastiche tribologiche, i micro-filler sono aggiunti in un contenuto in peso medio-alto (fino al 40% in peso), utilizzando nano-fillers, invece, è possibile ridurre pesantemente il contenuto del rinforzo, andando comunque a variare le prestazioni della matrice. Anche se i nanocompositi hanno le potenzialità per sostituire i tipici materiali termoplastici caricati con micro-filler per la realizzazione di oggetti bulk, la loro diffusione è ancora limitata a causa delle difficoltà che si incontrano nel loro processamento. I nanocompositi termoplastici possono essere stampati ad iniezione come i tipici compositi termoplastici, ma l’effetto del processo sulle proprietà di bulk di questa classe di materiali è ancora da studiare.

COMPOSITI E NANOCOMPOSITI

I materiali compositi derivano dalla combinazione di due o più materiali che, rimanendo fisicamente distinti, danno luogo ad un materiale con proprietà superiori a quelle dei singoli componenti di partenza.

Alcuni dei motivi che spingono verso l'uso dei compositi polimerici in luogo dei semplici polimeri omogenei sono:

- maggiore rigidità, resistenza e stabilità dimensionale
- maggiore tenacità e resistenza all'urto
- ridotta permeabilità a gas o liquidi
- modificazione delle proprietà termiche ed elettriche
- riduzione del costo

Non è ovviamente possibile riunire i singoli benefici in un unico composito, ma occorre trovare un giusto bilanciamento tra le proprietà che maggiormente interessano ed eventuali effetti indesiderati quali ad esempio un più complesso comportamento reologico e una maggiore difficoltà di lavorazione.

In particolare i compositi particellari a matrice polimerica sono costituiti da una fase continua polimerica (matrice) e da una fase dispersa (carica) generalmente di natura inorganica. Nei compositi convenzionali, la carica ha dimensioni microscopiche e fattore di forma variabile in un ampio intervallo di valori: vengono infatti impiegate particelle, lamine o fibre.

Tuttavia, In questi materiali, di tipo convenzionale, vi è una netta separazione a livello macroscopico tra la fase organica e la fase inorganica, senza che vi siano interazioni significative tra loro. Per mezzo di un trattamento superficiale del materiale inorganico si può giungere al massimo ad una dispersione a livello microscopico.

I nanocompositi sono il risultato di una ricerca indirizzata a superare tale limite. Rappresentano una nuova classe di materiali caratterizzati da una dispersione delle fasi ultrafine, tipicamente dell'ordine di pochi nanometri. In virtù di questa dispersione, i nanocompositi sono caratterizzati da proprietà uniche non condivise dai convenzionali compositi o microcompositi e offrono nuove opportunità tecnologiche ed economiche. Nell'ultima decade i nanomateriali sono

stati oggetto di enorme interesse ed è comunemente diffusa l'idea che possano provocare una vera e propria rivoluzione tecnologica.

I microcompositi sono materiali plastici caricati, nei quali vengono disperse particelle di cariche inerti. Queste particelle vengono aggiunte al polimero allo stato liquido e disperse in maniera omogenea. Questo procedimento non fa variare le dimensioni delle particelle della carica, che, in genere, sono comprese tra il micron e le decine di micron.

Nel caso dei nanocompositi, invece, spesso, le particelle inerti che costituiscono la carica subiscono un radicale cambiamento di dimensione per effetto dello sforzo meccanico durante la fase di miscelazione, fino a diventare particelle in cui una delle dimensioni è dell'ordine dei nanometri e quindi mille volte più piccola di quella iniziale.

Il miglioramento delle proprietà meccaniche nei compositi polimerici, costituiti da particelle inorganiche (filler) disperse in matrici polimeriche, è associato ad un aumento della densità del materiale rispetto al polimero di partenza, che per contro ne limita la processabilità. L'utilizzo di filler di dimensioni nanometriche (nanofiller) permette, invece, di raggiungere un elevato grado di dispersione del filler nel polimero; in questo modo si ottiene un consistente miglioramento delle proprietà del composito, quali:

- resistenza alla trazione
- permeabilità ai gas
- stabilità termica
- ritardo alla fiamma
- resistenza all'abrasione ed ai solventi
- modifica delle proprietà elettriche ed ottiche

Tuttavia, l'aspetto più interessante dell'utilizzo di nanofiller è la possibilità di ridurre drasticamente la quantità da aggiungere al polimero, minimizzando gli effetti indesiderati determinati dall'aggiunta dei tradizionali additivi inorganici (aumento della densità, diminuzione della processabilità, alterazione delle proprietà di resistenza all'urto e di aspetto superficiale del polimero). Per esempio per garantire prestazioni comparabili di rinforzo è sufficiente una carica del 5-6% in peso di nanofiller, contro percentuali maggiori del 20% in peso di un filler classico.

Background

L'uso di filler organici ed inorganici sta divenendo sempre più frequente nei sistemi polimerici, i compositi polimerici sono fabbricati commercialmente per molte differenti applicazioni come ad esempio attrezzi sportivi, componenti per il settore aerospaziale, nell'automotive ecc. Negli ultimi 20 anni è stata posta particolare enfasi sullo sviluppo dei nanocompositi polimerici, particolare tipo di compositi in cui, come detto, almeno una delle dimensioni del rinforzo è nell'ordine dei nanometri, mentre le dimensioni finali del composito possono essere anche in scala micro o macro [1]. Questo impulso nel campo dei nanocompositi è stato facilitato dall'avvento di particolari tecniche di microscopia che permettono l'osservazione della struttura superficiale con risoluzione atomica [2]. Simultaneamente, il rapido sviluppo dei calcolatori ha reso più semplice la caratterizzazione e previsione delle proprietà su nanoscala mediante modellazione e simulazione [1]. In generale, questa classe di materiali ha destato particolare interesse, viste le uniche caratteristiche che possiede, come ad esempio le proprietà meccaniche e funzionali o il basso contenuto di rinforzo necessario per determinare variazioni sulla matrice. In più molti nanocompositi polimerici possono essere, potenzialmente, realizzati con tecnologie utilizzate per i convenzionali compositi polimerici e ciò è di certo un considerevole vantaggio da un punto di vista produttivo. Esistono molti nanocompositi naturali, e l'obiettivo dei ricercatori è quello di apprendere dall'ambiente che li circonda, nel 1998 un gruppo di chimici inglesi pubblicò un articolo "Nano-sandwiches" [3], affermando che la natura è un grande chimico con un infinito talento. Utilizzando reagenti naturali, e polimeri come carboidrati, lipidi e proteine, la natura realizza complicati compositi come le ossa, pelli e legno. Questi sono esempi di nanocompositi, compositi da 2 o più fasi come particelle, strati, o fibre, dove almeno una delle fasi ha almeno una dimensione nell'ordine dei nanometri.

Nel lontano 1990, i laboratori Toyota in Giappone realizzarono un lavoro su nanocompositi con matrice in Nylon-6 [4], per i quali un contenuto molto basso di nanocarica determinò un grosso incremento delle prestazioni termo-meccaniche. Le proprietà dei nanocompositi non dipendono solo dalle proprietà delle singole fasi (carica e matrice), ma anche dalla loro morfologia e dalle caratteristiche all'interfaccia [3].

Viste le alte potenzialità di questa particolare classe di materiali, negli ultimi anni sono stati stanziati ingenti fondi per la ricerca nello specifico settore, ad esempio negli stati uniti per l'NNI (National Nanotechnology Initiative) nel solo 2006 sono stati stanziati 1.052 miliardi di dollari [5].

Il passaggio da microparticelle a nanoparticelle determina un pesante cambiamento nelle proprietà fisiche, oggetti nanometrici, fissato un volume, presentano un'area superficiale enorme [6]. Poiché molte importanti interazioni chimiche e fisiche dipendono dalle superfici e dalle proprietà superficiali [1], si intuisce come un materiale nanostrutturato può mostrare grosse differenze nelle proprietà rispetto allo stesso materiale, strutturato su scala più grande. Nel caso di fibre e particelle, l'area superficiale per unità di volume è inversamente proporzionale al diametro del rinforzo, più piccolo è il diametro, maggiore sarà il rapporto superficie volume [6]. Le geometrie dei rinforzi più comuni e i rispettivi rapporti superficie volume, sono riportati in figura 1. Per le fibre e le lamelle, soprattutto nei nanomateriali, il rapporto superficie volume è dominato dal primo termine delle equazioni riportate, i secondi termini ($2/l$ e $4/l$) hanno una lievissima influenza e possono essere trascurati senza commettere un grosso errore. Ovviamente una differenza in diametro, lunghezza o spessore, passando da micro a nano, determina una variazione nel rapporto superficie volume enorme.

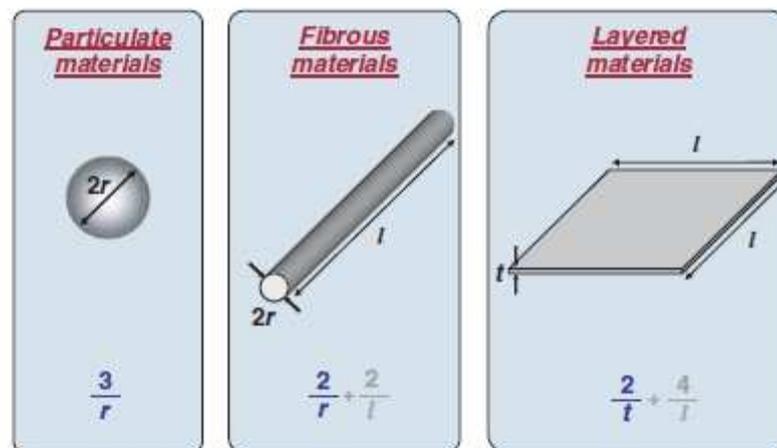


Figura1 Geometrie comuni per la fase di rinforzo e rispettivo rapporto di forma

I nanocompositi attualmente studiati, sono realizzati utilizzando nanoparticelle, nanofibre, nanotubi, fulelreni e nanolamelle, in genere, questi materiali sono classificati sulla base della geometria del rinforzo [8], le 3 macro classi sono rappresentate da particelle, lamelle e materiali fibrosi [7-8].

Carbon black e nanoparticelle di silica, possono essere classificati come nanoparticelle, mentre nanotubi di carbonio come materiali fibrosi. Quando il rinforzo ha un alto rapporto di forma (30-1000) ed uno spessore nanometrico, è classificato come nanolamella (come ad esempio gli organo silicati) [9].

Le proprietà dei nanocompositi sono influenzate dalle dimensioni del rinforzo utilizzato ma dipendono pesantemente anche dal grado di miscelazione delle due fasi. A seconda della natura dei materiali e dei metodi di preparazione utilizzati, si possono ottenere grandi differenze in termini di proprietà del materiale realizzato [10]. Ad esempio, la figura 2 mostra le 3 principali classi di nanocompositi con silicato lamellare che si possono realizzare, quando il polimero è incapace di penetrare all'interno degli interstrati lamellari, si parla di compositi a fasi separate, e le proprietà che si ottengono sono simili a quelle dei compositi convenzionali [9].

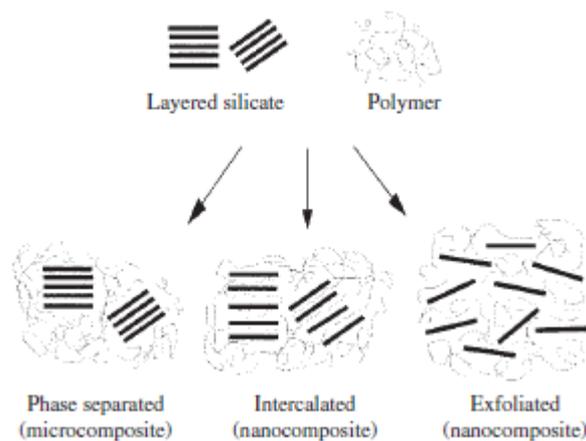


Figura 2 Schema dei 3 principali tipi di nanocomposito polimero silicato lamellare

In una struttura intercalata, in cui una singola catena polimerica penetra nell'interstrato lamellare, si ottiene una morfologia ordinata, con un'alternanza di polimero e lamella inorganica. Quando, invece, le lamelle di silicato sono uniformemente e completamente disperse nel polimero, si parla di struttura esfoliata o delaminata. Nei diversi casi le proprietà fisiche dei compositi ottenuti saranno significativamente diverse. In maniera analoga, quando si utilizzano rinforzi parcellari o fibrosi, l'adesione all'interfaccia gioca un ruolo determinante per le proprietà finali del composito. Se non si riesce ad ottenere una buona dispersione della fase di rinforzo nella matrice, i nanocompositi presentano proprietà uguali a quelle dei compositi convenzionali anzi una bassa percentuale di rinforzo, non determina grossi incrementi prestazionali [11].

Processi convenzionali di fabbricazione dei compositi

Uno degli aspetti fondamentali, riguardanti la realizzazione di nanocompositi polimerici, risulta essere la scelta della tecnologia di fabbricazione da utilizzare, alcuni dei metodi più utilizzati per la fabbricazione di compositi convenzionali, sono il wet lay-up, la poltrusione, il resin transfer moulding (RTM), il vacuum assisted resin transfer moulding (VARTM), processi in autoclave, resin film infusion (RFI), prepeg, filamente winding, etc. [12].

Il wet lay-up è un metodo semplice se confrontato con le altre tecnologie utilizzate per i compositi convenzionali, ma le proprietà meccaniche che si ottengono sono solitamente povere ed il prodotto finale non risulta uniforme. La poltrusione è un processo continuo a basso costo con un'alta velocità produttiva ma un grosso limite è rappresentato dal fatto che si possono ottenere oggetti a sezione trasversale costante [12-13]. Nell'RTM [12] della resina fluisce in uno stampo in cui sono precedentemente posizionate le fibre, proprio l'impregnazione delle fibre rappresenta un fase critica di questo processo. Recenti sviluppi nella tecnologia tessile e delle resine, hanno premesso l'utilizzo dell'RTM anche per la realizzazione di componenti a geometria complessa [14], infatti è stata migliorata la bagnabilità delle preforme e si può arrivare ad una percentuale volumetrica di rinforzo pari al 50-60 %. Il VARTM rappresenta un'alternativa all'RTM per grossi volumi produttivi, per la realizzazione di grossi oggetti a geometria complessa, con buona finitura superficiale e alto contenuto di rinforzo. In entrambe i casi, il processo si complica quando la viscosità della resina aumenta. L'effetto di nanocostituenti può creare problemi per quanto riguarda la viscosità e la cinetica di cura delle resine [15], e c'è la possibilità di difetti, come una distribuzione non uniforme di resina nello stampo [16].

Il processo in autoclave è utilizzato per la realizzazione di diversi componenti a forma complessa dalle buone proprietà [12]. Con questa tecnologia si possono lavorare termoindurenti e termoplastici ottenendo componenti con spessori uniformi e basse porosità. Sicuramente il grosso limite di questa tecnologia è rappresentato dai costi, difatti essa rappresenta una delle tecnologie più utilizzate in campo aerospaziale dove sono richiesti componenti in pochi esemplari ad altissime proprietà termo-meccaniche.[17].

L'RFI è simile al RTM, un sottile film di resina solida è posizionato nello stampo e la preforma è posizionata sul film, sotto l'azione combinata di calore e pressione. Fibre unidirezionali o tessuti preimpregnati di resina sono, invece, utilizzati nel metodo dei prepeg in

autoclave o su sacco. Nel filament winding, fibre impregnate di resina vengono avvolte su di un mandrino con un angolo di avvolgimento fisso o variabile, generalmente questa tecnica è utilizzata per la realizzazione di componenti cilindrici. In questo caso i problemi collegati alla viscosità della resina possono essere eliminati [19], ma tale tecnologia non permette la realizzazione di componenti a superficie concava. Le tecnologie precedentemente citate potrebbero essere si adattate per la fabbricazione di nanocompositi, ma fino ad oggi non è stata possibile alcuna industrializzazione visti gli scarsi risultati ottenuti in termini di prodotto-processo. Viste le potenzialità di questa classe di materiali, i nanocompositi, potrebbero essere utilizzati in applicazioni strutturali, come film impermeabili ai gas, come coating resistenti al graffio, in cavi per incrementare la resistenza alla fiamma. Queste applicazioni, però, sono da considerare realizzabili a lungo termine, è sicuramente necessario, infatti, lo sviluppo di tecnologie ad hoc che consentano l'ottimizzazione delle proprietà dei compositi e del contenimento dei costi di processo.

Tecniche di caratterizzazione per i nanocompositi

Le tecniche di caratterizzazione sono un punto cruciale per la comprensione delle proprietà fisiche e chimiche di base dei nanocompositi a matrice polimerica, servono a facilitare la comprensione di questa classe emergente di materiali dando informazioni utili riguardanti proprietà intrinseche [19]. Nella ricerca nell'ambito dei nanocompositi vengono utilizzate varie tecniche di caratterizzazione, sicuramente tra le più utili ed utilizzate, vi sono la wide-angle X-ray diffraction (WAXD), la small-angle X-ray scattering, la scanning electron microscopy (SEM), e la trasmissione electron microscopy (TEM) [9,20].

La tecnica SEM consente di ottenere immagini di caratteristiche superficiali del provino in questione, esistono poi altre 2 tecniche di microscopia, la scanning probe microscopy (SPM) e la scanning tunneling microscopy (STM), che risultano essere di grande utilità soprattutto nello studio di nanotubi [19]. La SPM sfrutta l'interazione tra una sottile punta e la superficie, per ottenere l'immagine, nell'STM una sottile punta conduttiva è posta ad una distanza molto ridotta dalla superficie del campione (solitamente circa 0.5 nm), in maniera tale che gli elettroni possano "aprire un passaggio" nel gap tra punta e superficie [2]. Questo metodo consente di ottenere informazioni superficiali ed elettroniche a livello atomico. L'invenzione dell'STM ha suggerito lo sviluppo di altri microscopi "scanning probe", come ad esempio l'atomic force microscope

(AFM) [2]. Vi è poi la spettroscopia Raman che è molto utile nel momento in cui si studiano le proprietà di compositi caricati con carbonio [19].

Grazie alla semplicità ed alla sua validità, la WAXD è una delle tecniche più utilizzate per investigare la struttura dei nanocompositi [21,22] ed a volte può essere utile anche per studiare la cinetica dell'intercalazione del polimero fuso [23]. Nei nanocompositi polimero silicato lamellare, una struttura completamente esfoliata è caratterizzata ad esempio dall'assenza di determinati picchi nello spettro WAXD nel range $1.5^\circ < 2\theta < 10^\circ$, che corrispondono alla distanza basale del silicato in questione [24]. In ogni caso uno spettro WAXD non è in grado di fornire con certezza informazioni circa i meccanismi di formazione dei nanocompositi e le loro strutture.

Il TEM invece consente di ottenere una comprensione qualitativa della struttura interna del composito, la distribuzione spaziale delle varie fasi, la presenza di eventuali strutture difettose, tramite una osservazione diretta, in alcuni casi, di alcuni atomi. Quindi la tecnica TEM è complementare alla WAXD [25]. La SAXS è invece tipicamente utilizzata per osservare strutture nell'ordine di 10 Å, nel range 0 o $0.5-5^\circ$. Per caratterizzazioni termiche e per studiare la cura dei polimeri (tipicamente per i termoindurenti), le tecniche più utilizzate sono la differential scanning calorimetry (DSC), la thermogravimetric analysis (TGA), la thermomechanical analysis (TMA), la dynamic mechanical analysis (DMA) e tecniche geometriche.

Dimensioni del rinforzo

Le “nanocariche” impiegate nei nanocompositi a matrice polimerica possono presentarsi come **nanoparticelle isodimensionali** (nanoparticelle sferiche di silice o nanoinclusioni di semiconduttori) se le tre dimensioni sono dell'ordine del nanometro, **nanotubi** o **whiskers**, a formare una struttura elongata se due dimensioni sono in scala nanometrica e la terza è più grande o infine come **nanolamelle** se caratterizzati da una sola dimensione dell'ordine dei nanometri.

Passando da particelle isodimensionali a particelle bidimensionali si massimizzano le interazioni tra i nanofillers e la matrice, che sono alla base delle proprietà uniche dei nanocompositi.

Negli ultimi dieci anni, sono stati sviluppati i nanocompositi polimero fillosilicato (PLSN: Polymer layered silicate nanocomposite). L'alto fattore di forma della carica inorganica

(50-1000) insieme alla elevata area superficiale (fino a 750 m²/g) degli strati di fillosilicato conferiscono al materiale buone caratteristiche meccaniche; l'ottenuta dispersione a livello nanoscopico dell'argilla nella matrice polimerica riduce la mobilità delle macromolecole con un sensibile effetto rinforzante mentre l'elevata superficie interfacciale permette il trasferimento degli sforzi dalla matrice alla carica (rinforzante) con conseguente significativo innalzamento delle proprietà meccaniche quali il modulo di Young e la tenacità.

PLSN: polymer-layered silicate nanocomposites

Molti materiali inorganici, come fibre di vetro, talco, carbonato di calcio e minerali argillosi sono stati usati con successo come additivi o rinforzanti per migliorare la rigidità e la resistenza dei polimeri.

L'entità del miglioramento delle proprietà dei polimeri caricati dipende da molti fattori quali il rapporto di forma, il grado di dispersione e orientazione del filler nella matrice polimerica e l'adesione all'interfaccia tra i due. Generalmente i materiali inorganici non interagiscono correttamente con i polimeri organici, al fine di realizzare una buona dispersione o un'adeguata adesione, sono necessari trattamenti superficiali. Recentemente silicati come **montmorillonite**, **ectorite** e **saponite** hanno attirato l'attenzione dei ricercatori come materiali rinforzanti di polimeri a causa del loro, potenzialmente elevato, rapporto di forma e per le uniche caratteristiche di intercalazione/esfoliazione. Tali materiali argillosi hanno una struttura a strati (generalmente dello spessore di circa 1 nm) che, se propriamente esfoliata può portare a lamelle (prossime a 1µm nelle dimensioni laterali) di rigidità elevata disperse nella matrice polimerica.

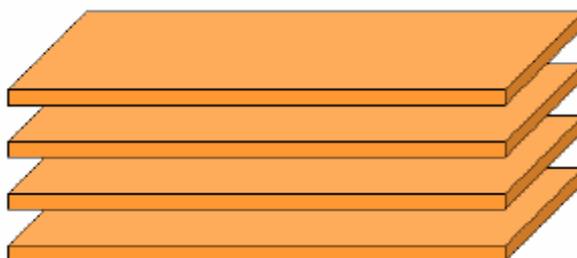


Figura3-struttura lamellare materiali argillosi

Per realizzare una migliore interazione con i polimeri organici, i cationi (di solito sodio) presenti sulla superficie della montmorillonite per bilanciare la carica negativa degli strati alluminio/magnesio silicati, sono scambiati con molecole organiche aventi un gruppo cationico (ex.: ioni alchilammonio) per produrre una *organoargilla* (**organoclay**).



Figura 4 – Montmorillonite smectica (immagine al SEM del cuore del campione)

L'introduzione di organoclay nelle matrici polimeriche è conosciuta fin agli anni 50'. Nel 1950 Carter *et al.* svilupparono organoclay con varie *onio* basi (cationi tipo R_xA^+ che sono analoghi allo ione ammonio) come rinforzanti per elastomeri. Nel 1963 l'introduzione di organoclay nelle matrici di poliolefine termoplastiche fu scoperta da Nahin e Backlund of Union Oil Co.. Ottennero compositi molto resistenti ai solventi e con elevato carico tensile. Tuttavia non si concentrarono sulle caratteristiche di intercalazione delle organoargilla o sulle potenziali proprietà dei compositi. Nel 1976 Fujiwara e Sakamoto della Unichika Co. realizzarono il primo nanocomposito di PA ibrida e organoargilla. Una decade più tardi il team di ricercatori della Toyota perfezionò i metodi per produrre nanocompositi a base di nylon 6-clay usando la polimerizzazione *in situ*. Questi ricercatori realizzarono vari altri tipi di nanocompositi ibridi polimero-argilla a base di resine epossidiche, polistirene, polimeri acrilici, gomma e poliammidi.

Questi nanocompositi presentavano carico di snervamento, modulo elastico, temperatura di distorsione sotto carico (Heat Distortion Temperature - HDT) superiore e buone proprietà barriera per acqua e gas ma resistenza all'impatto paragonabile a quella del nylon 6. Numerosi

gruppi di ricercatori hanno poi realizzato nanocompositi di argilla a base di vari polimeri inclusi tra gli altri polistirene, resine epossidiche, polimetilmetacrilato, policaprolattame, poliolefine, poliuretani e poliammidi.

I fillosilicati

I materiali lamellari sono potenzialmente molto adatti ad essere utilizzati per la fabbricazione dei nanocompositi a causa del notevole effetto rinforzante e dell'elevato rapporto di forma degli strati che li costituiscono. Virtualmente tutte le famiglie di solidi lamellari mostrano questi attributi, ma le argille della famiglia delle smectiti (tra cui la montmorillonite è la più diffusa) e i silicati a strati sono i materiali più adatti per la progettazione dei nanocompositi, essenzialmente per due motivi: in primo luogo essi possono essere facilmente modificati chimicamente per essere resi compatibili con il polimero e poterli così disperdere a livello nanometrico; in secondo luogo essi si trovano dappertutto in natura e possono essere ottenuti in forma mineralogicamente pura a basso costo. Le smectiti possono essere anche sintetizzate, ma quelle reperite in natura e poi purificate normalmente presentano un costo di produzione minore rispetto a quelle sintetiche.

I silicati lamellari comunemente usati nei nanocompositi appartengono alla famiglia strutturale dei fillosilicati, caratterizzati dal possedere una forma laminare più o meno distorta. La montmorillonite, l'ectorite e la saponite, le varietà commercialmente più interessanti del gruppo delle argille smectitiche, sono i silicati lamellari più comunemente usati

Silicato	Posizione della sostituzione isomorfa	Formula generale
Montmorillonite	ottaedrica	$M_x(Al_{4-x}Mg)(Si)_8O_{20}(OH)_4$
Ectorite	ottaedrica	$M_x(Mg_{6-x}Li)(Si)_8O_{20}(OH)_4$
Saponite	tetraedrica	$M_x(Mg_6)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

Tabella 1

Le smectiti presentano una struttura costituita da terne di lamine cristalline, caratterizzate da sostituzioni di ioni metallici all'interno della propria struttura che conferiscono uno sbilanciamento di carica; questo viene bilanciato in natura dalla presenza di inclusioni di ioni Na^+ e/o Ca^{2+} e/o K^+ tra le lamelle.

Il reticolo cristallino della montmorillonite è formato da tre strati bidimensionali, in cui uno strato centrale ottaedrico di allumina o magnesia è fuso a due strati tetraedrici esterni di

silice (il Si è occasionalmente sostituito da Al) tramite il vertice, in modo che gli atomi di ossigeno dello strato ottaedrico appartengano anche allo strato tetraedrico (Figura 5-a-b).

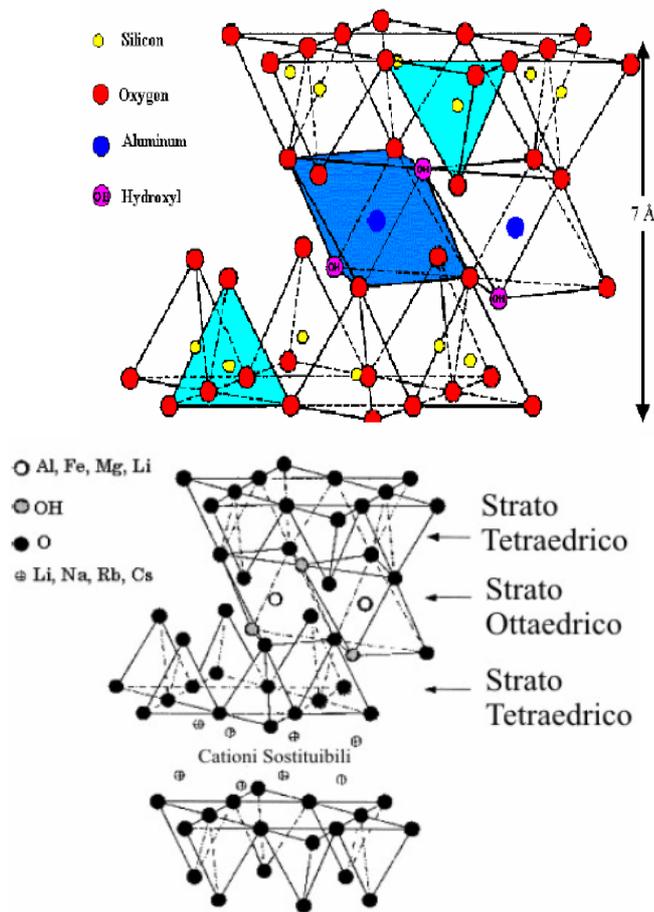


Figura 5a-b-reticolo Montmorillonite

Lo spessore degli strati dei silicati lamellari è circa 1 nm e le altre due dimensioni possono variare da 300 Å a diversi micron dipendentemente dal silicato. I cristalli lamellari sono caratterizzati dalla presenza all'interno dell'interstrato (spazio compreso tra le lamine) di ioni e molecole di H₂O tenuti insieme da legami di tipo ione-dipolo. La presenza di questi ioni è dovuta al fatto che le lamine dell'argilla non sono neutre, ma presentano un accumulo di cariche negative residue generate dalla sostituzione isomorfa degli atomi costituente il reticolo (Al³⁺ al posto di Si⁴⁺, Mg²⁺ o Fe²⁺ al posto di Al³⁺); dovendosi ristabilire la neutralità elettrica, ioni di metalli alcalini ed alcalino-terrosi (principalmente Na⁺, Ca²⁺ e K⁺) si intercalano tra le lamine del fillosilicato, accompagnati da molecole di H₂O (Figura 4a-b). L'effetto legante degli ioni

metallici e delle molecole di H₂O interlaminari rendono difficile una delaminazione puramente meccanica, mentre può essere effettuata inserendo le catene polimeriche tra gli strati.

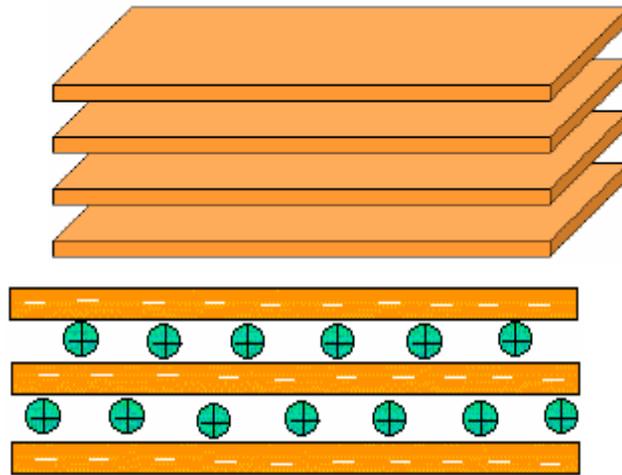


Figura 6a-b argilla cationica

I cationi e l'acqua, più o meno saldamente legati, non fanno parte della struttura cristallina e sono facilmente sostituiti da altri cationi o molecole. Questa caratteristica è alla base di produzione di argille modificate per la realizzazione di nanocompositi.

La superficie di un'argilla è idrofila, quindi la diffusione di un polimero tra le lamine risulta complessa. È necessario modificare organicamente la superficie dell'argilla rendendola lipofila (od organofila). Si utilizzano a tal fine molecole con la testa idrofila, che si attaccano alla superficie dell'argilla, e catene alifatiche per rendere lipofilo lo stato tra le lamine e favorire l'intercalazione del polimero. Il tipo di compatibilizzante usato dipende dal tipo di argilla (anionica o cationica); in alternativa si utilizzano gli amminoacidi, che hanno doppia funzionalità.

In particolare, le lamine della montmorillonite presentano una carica negativa e quindi attraggono controioni positivi, come gli ioni sodio o calcio. Questi cationi, come descritto in precedenza, non sono fortemente legati alla superficie dell'argilla e possono essere sostituiti da altri tipi di molecole piccole (ex.: ioni inorganici possono venire rimpiazzati da cationi organici come quelli di ammonio primari, secondari, terziari o quaternari) per rendere l'argilla più compatibile con la matrice organica.

Per una data argilla, la massima quantità di cationi che può essere sostituita è costante ed è individuata dalla capacità di scambio canonico (CEC, cation exchange capacity) di quella specie. La CEC si misura in milliequivalenti per grammo (meq/g) o più frequentemente su 100

grammi (meq/100g) e, per quanto concerne la montmorillonite, si sono trovati valori compresi tra 80 e 150 meq/100g (dipendentemente dal grado di sostituzioni isomorfe avvenute nel reticolo).

Da un punto di vista morfologico, si è visto che ogni strato può essere considerato come una lamella di diametro all'incirca di 100-200 nm e di spessore di 1 nm; le lamelle tendono ad aggregarsi per formare i reticoli cristallini aventi uno spessore di qualche decina di nanometro; questi a loro volta si agglomerano per dare origine alle particelle primarie, l'insieme delle quali costituisce gli aggregati.

Preparazione del filler

Generalmente i PLSN sono ottenuti dall' **intercalazione** (inserzione reversibile di una specie in una ospitante a struttura lamellare che mantiene la propria struttura) di un polimero o di un monomero che polimerizza successivamente tra le gallerie dei cristalli lamellari.

La preparazione dei nanocompositi polimerici è però ostacolata dalla natura idrofoba del polimero rispetto a quella idrofila del nanofiller. La morfologia superficiale e la distribuzione del filler di dimensioni nanometriche nella matrice polimerica, inoltre, determina le proprietà base dei nanocompositi.

Le particelle di nanofiller devono essere disperse singolarmente nella matrice polimerica in modo che la natura eterogenea del materiale sia evidente solo su scala nanometrica; ciascuna particella deve contribuire allo stesso modo alle proprietà complessive del composito.

Il primo passo è, quindi, la preparazione del filler, che può, come abbiamo visto precedentemente, avere solo una (*lamelle*), due (*fibre*) o tutte e tre (*nanoparticelle sferiche*) le dimensioni nanometriche. Ad ogni forma corrispondono proprietà dei nanocompositi diverse. Abbiamo già detto che l'efficienza di rafforzamento dipende dal rapporto di forma delle particelle del filler. Il nanofiller deve poi essere **compatibilizzato** per aumentarne il carattere idrofobo e favorirne l'adesione e la dispersione nella matrice polimerica. Recentemente si sta studiando una nuova tipologia di nanofiller ibridi organici/inorganici per i quali non sono necessari trattamenti di compatibilizzazione, tuttavia i nanofiller attualmente in uso rimangono i composti lamellari naturali analizzati nel paragrafo precedente.

La compatibilizzazione dei fillosilicati viene realizzata attraverso reazioni di scambio ionico in modo da sostituire i cationi metallici (generalmente Na⁺ e Ca²⁺) con altri aventi

maggiore affinità con la matrice polimerica; le dimensioni dell'interstrato del silicato aumentano favorendo la penetrazione delle catene polimeriche tra gli strati ed incrementando ulteriormente le interazioni tra le due fasi (Figura 7a-b).

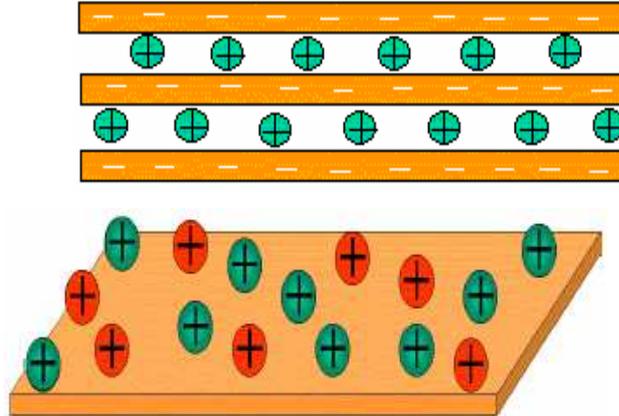


Figura 7a-b compatibilizzazione argilla

Gli agenti compatibilizzanti sono costituiti da un gruppo idrofilo, che si lega a gruppi polari come H_2O e argilla, e uno organofilo affine al polimero; quelli di uso comune sono gli amminoacidi, i silani e gli ioni alchilammonio.

Le catene di compatibilizzante si dispongono all'interno delle gallerie del silicato in vari modi dipendentemente dalla densità di carica dell'argilla e della natura del sale stesso. In generale, quanto più il radicale alchilico è lungo e maggiore è la densità di carica dell'argilla, tanto più lunga è la distanza alla quale le lamelle sono spinte; infatti entrambi i parametri citati contribuiscono ad accrescere il volume occupato dal surfattante.

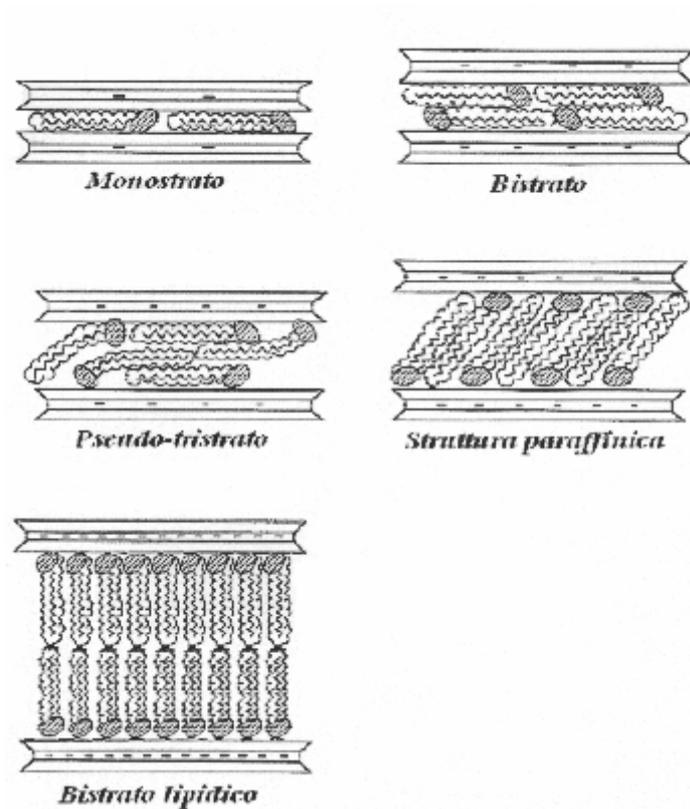


Figura 8- orientazione del modificante (alchilammonio) nelle gallerie dei fillosilicati con densità di carica crescente

All'aumentare della densità di carica dell'argilla, le catene alchiliche del modificante si dispongono (Figura 8):

- parallelamente alla superficie delle lamelle a formare un unico strato
- parallelamente alla superficie delle lamelle a formare un doppio strato
- a formare uno pseudo-tristrato
- a formare una struttura paraffinica inclinata
- a formare un bistrato lipidico

Queste strutture furono inizialmente dedotte dagli studi agli infrarossi e ai raggi X; più recentemente le analisi delle proprietà molecolari dei modificanti nelle gallerie, hanno confermato l'esistenza di queste strutture.

Classificazione e morfologia

I PLSN possono essere classificati in base alla natura dei componenti e del metodo di preparazione scelti :

- Intercalati
- Esfoliati o delaminati

Quando un polimero non può essere intercalato tra le lamine dei silicati, la distanza interlamellare tipica dell'argilla rimane invariata; ne risulta una struttura a fasi separate, le cui proprietà sono quelle dei microcompositi tradizionali.

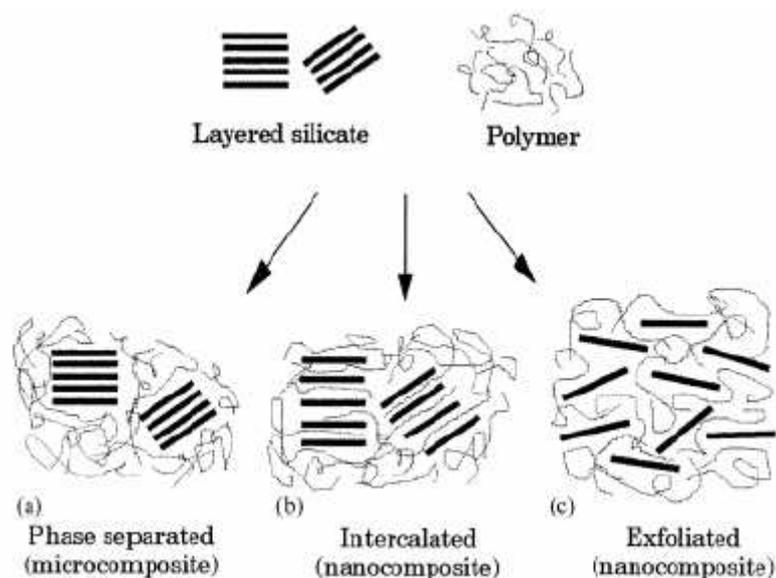


Figura 9- classificazione compositi

Ma osserviamo più da vicino le due famiglie di nanocompositi: quelli con particelle intercalate e quelli con particelle esfoliate (Figura 9).

I **nanocompositi intercalati** sono costituiti da singole molecole di polimero insinuate tra i piani cristallini del fillosilicato; gli strati del filler vengono allontanati (generalmente 1-4 nm) ma il silicato mantiene la sua ordinata struttura a strati. La morfologia finale è quella di un composito in cui la fase cristallina è sempre presente e non completamente dispersa nella fase plastica.

Nei **nanocompositi esfoliati** la penetrazione delle molecole di polimero è molto più estesa: la distanza tra le lamelle aumenta al punto da divenire maggiore del loro raggio di girazione con conseguente totale annullamento delle interazioni tra le lamelle stesse che quindi perdono il loro parallelismo e risultano orientate casualmente le une rispetto alle altre. La fase cristallina viene dunque distrutta così che si ottiene un'eccellente dispersione della carica nella matrice a cui corrispondono i massimi incrementi prestazionali possibili.

Si può dire che un nanocompositi intercalato costituisce un sistema a miscibilità limitata, mentre un nanocompositi delaminati è un sistema a completa miscibilità.

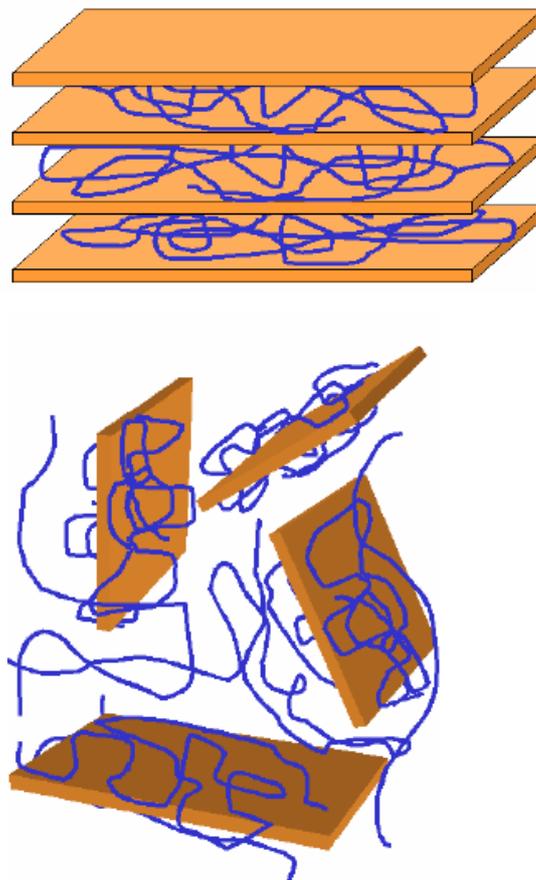


Figura10 nanocomposito intercalato-nanocomposito esfoliato

In realtà intercalazione ed esfoliazione così come sono stati presentati sono casi estremi, ideali: in generale un PLSN sarà parzialmente intercalato e parzialmente esfoliato, potendosi avere ad esempio un contenuto aumento della distanza tra le lamelle (tipico di un intercalato) orientate però casualmente (come in un esfoliato) o, viceversa, lamelle molto distanziate ma disposte parallelamente le une rispetto alle altre.

Da notare che difetti locali nella struttura del fillosilicato o del polimero, o una non ottimale miscelazione, possono influenzare anche notevolmente la morfologia finale del nanocomposito.

Principali metodi di preparazione

Sono state prese in considerazione diverse metodologie per preparare i PLSN; attualmente le tecniche più conosciute e diffuse sono:

- Intercalazione del polimero da soluzione
- Polimerizzazione in situ
- Intercalazione diretta del polimero fuso (per polimeri termoplastici)
- Intercalazione diretta per sintesi

Intercalazione del polimero da soluzione

L'intercalazione del polimero da soluzione (Figura 11) è un processo nel quale il polimero viene scambiato con un opportuno sovente precedentemente intercalato. Poiché le forze che tengono le lamelle del silicato sono deboli, questo può essere sfaldato in singoli strati per mezzo di un solvente nel quale il polimero viene solubilizzato in separata sede. È quindi necessario scegliere un solvente in grado sia di sciogliere il polimero sia di diffondere nell'argilla. Le due soluzioni vengono poi mescolate e il polimero si adsorbe sulle lamine del silicato. In seguito il solvente evapora o precipita e le lamine tornano a riunirsi intrappolando il polimero al loro interno e formando una struttura ordinata multistrato.

Questa tecnica è adatta ai polimeri solubili in acqua (il compatibilizzante non è richiesto poiché le argille sono già idrofile) o ai polimeri solubili in solventi organici.

Questo metodo però presenta alcuni inconvenienti legati non solo all'identificazione di adeguati sistemi nanofiller-polimero-solvente, ma soprattutto all'estrazione del solvente; infatti la stabilità termica di quest'ultimo può aumentare molto una volta intercalato, rendendo necessari trattamenti termici sotto vuoto estremamente lunghi e costosi.

Ciò rende questo metodo di sintesi inapplicabile a polimeri di rilevanza industriale. Si deve inoltre considerare che l'impiego di solventi ha un costo da calcolarsi sia in termini di materie prime sia di smaltimento e impatto ambientale.

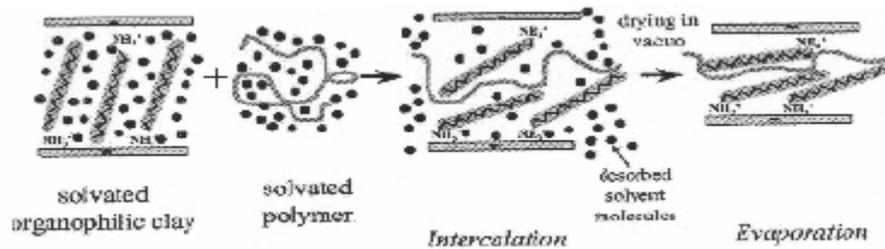


Figura 11 – Schema della preparazione di un nanocomposito mediante intercalazione del polimero da soluzione. I puntini neri rappresentano le molecole di solvente

Polimerizzazione in situ

La polimerizzazione *in situ* (Figura 12) consiste nel mescolare fillosilicato e monomero in modo da far penetrare quest'ultimo negli interstrati della carica e successivamente promuovere la reazione di polimerizzazione, cosicché il polimero in crescita si trovi già all'interno delle gallerie. E' quindi il monomero stesso a distanziare le lamelle del silicato, coadiuvato in ogni caso da un modificante organico per permetterne, o facilitarne, l'ingresso nelle gallerie. Per intercalare direttamente il monomero all'interno dell'argilla si sfrutta la polarità del monomero. La polimerizzazione può essere attivata sia con il calore o con radiazioni, sia con la diffusione di un opportuno iniziatore organico o di un catalizzatore.

La conoscenza del rapporto tra le velocità di polimerizzazione extra e intralamellare è un fattore molto importante che permette di prevedere il tipo di struttura ottenibile. Infatti, se la velocità di reticolazione intralamellare è molto superiore a quella extralamellare, quando il sistema comincia a reticolare si ha una diminuzione della quantità del monomero all'interno dell'interstrato e ciò fa sì che altro ne diffonda tra le lamine. Al procedere della polimerizzazione la distanza tra le lamine aumenta e si forma un sistema completamente delaminato. Risulta quindi di estrema importanza catalizzare la reticolazione nell'interstrato dell'argilla per mezzo di specifici compatibilizzanti che rendano la superficie lipofila, fungendo da catalizzatori della reticolazione.

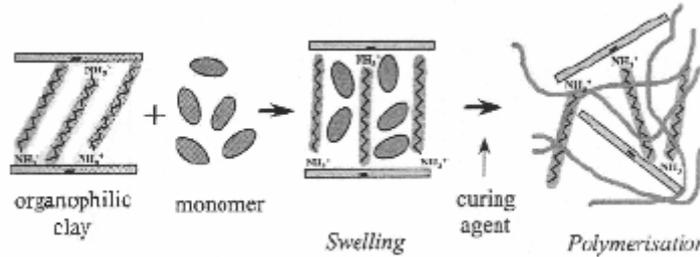


Figura12- Schema della preparazione di un nanocomposito mediante polimerizzazione in situ. È il monomero stesso a distanziare le lamelle del silicato, comunque coadiuvato ad un modificante organico

A proposito dell'effetto delle caratteristiche delle argille sulla morfologia (e quindi sulle proprietà) del nanocomposito è bene sottolineare come le alte temperature possano alterare sensibilmente la natura del fillosilicato. Il modificante (sale di alchilammonio) può infatti decomporsi con diminuzione sia dell'affinità dell'argilla con la matrice, sia dell'ampiezza degli interstrati, con duplice negativo effetto sulla morfologia del materiale: la penetrazione delle catene polimeriche (o la loro crescita) nelle gallerie potrebbe allora risultare fortemente ostacolata con possibile conseguente sviluppo di aggregati argillosi di dimensioni micrometriche (e non nanometriche) e indesiderato calo delle proprietà.

Intercalazione diretta del polimero fuso

Questa nuova metodologia che consiste nell'intercalazione diretta del polimero allo stato fuso (Figura 13), non richiede l'uso di solventi. Da un punto di vista industriale questa è la tecnica più interessante, utilizzata per polimeri termoplastici.

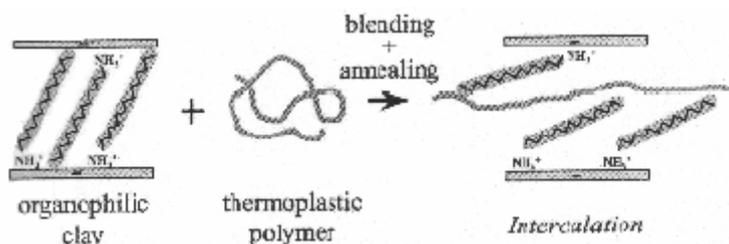


Figura 13- Schema della preparazione di un nanocomposito tramite intercalazione diretta del polimero fuso

Una volta portato il polimero a temperatura superiore a quella di transizione vetrosa, vi si disperdono le particelle di argilla. Il silicato lamellare è miscelato con la matrice polimerica in uno stato fuso. In tale stato se le superfici degli strati sono sufficientemente compatibili con il polimero, questo può diffondersi e formare sia un nanocomposito esfoliato che uno intercalato.

Mediante il riscaldamento e l'applicazione di sforzi di taglio durante il mixing si può avere intercalazione e in alcuni casi delaminazione dell'argilla a seconda del grado di penetrazione del polimero nel silicato.

La lavorazione dei nanocompositi termoplastici così ottenuti può essere fatta con le tecniche di lavorazione tradizionali con cui sono processati i polimeri termoplastici (estrazione e iniezione). Questo rappresenta un enorme vantaggio ma per contro tale metodologia presenta lo svantaggio fondamentale di difficile ripeterimento di sistemi cristallo-compatibilizzante-polimero realmente efficaci.

Intercalazione diretta per sintesi

In questa tecnica, basata su forze d'autoionione, il polimero promuove la nucleazione e la crescita dei cristalli inorganici ospiti e li intrappola quando essi crescono. I silicati sono formati in situ in una soluzione acquosa contenente il polimero. Questo metodo è utilizzato per trattare argille anioniche che per decalcinazione a 500 °C danno origine ad ossidi che per successiva degradazione formano perossidi lamellari. E' possibile disperdere questi ossidi in presenza del polimero e poi per estrazione del solvente si ha una ricrescita tra gli strati di questi ossidi lamellari e quindi una struttura completamente delaminata.

PA6 rinforzata con montmorillonite

Nel 1970, Kato preparò un *complesso polimero-argilla* costituito da un polimero organico e da un minerale argilloso. Lui intercalò un monomero acrilico acido tra le lamine silicate della montmorillonite ed eseguì una polimerizzazione *in situ* del monomero, aumentando la distanza basale tra gli strati di montmorillonite ad un valore compreso tra 9.6 e 17.4 Å.

Nel 1976, Fujiwara e Sakamoto realizzarono per la prima volta un nanocomposito nylon 6-argilla in due stadi. Prima ottennero un complesso amminocarbossilico acido-montmorillonite con una incrementata distanza basale di 15.2 Å, per mezzo di reazioni di scambio ionico tra lo ione Na⁺ nell'interstrato della montmorillonite e un acido amminocarbossilico protonato. Nel secondo stadio, l'ε-caprolattame fu intercalato tra gli interstrati del complesso e poi polimerizzato *in situ*. Il nanocomposito nylon 6- montmorillonite così ottenuto presentava una maggiore distanza basale (69.8 Å). Questo composto risultava processabile con i convenzionali metodi di stampaggio. Questa procedura è attualmente all'origine della tecnologia dei nanocompositi nylon 6-argilla. Usuki *et al.* successivamente, infatti, svilupparono un nanocomposito nylon 6-argilla usando una tecnologia simile.

Metodo della polimerizzazione in situ

Come già detto sopra i nanocompositi nylon 6-argilla possono essere sintetizzati attraverso un meccanismo in due stadi. Tuttavia questo metodo non è economicamente conveniente per la produzione industriale dei polimeri composti per il suo alto costo. I ricercatori hanno cercato di migliorare il processo di produzione e finalmente hanno portato a termine un "metodo di polimerizzazione *in situ*" che produce direttamente un nanocomposito utilizzando solamente uno specifico silicato lamellare (una mica sintetica rigonfiabile) e l'ε-caprolattame in uno stadio, permettendo di tralasciare lo stadio di preparazione del complesso acido amminocarbossilico-argilla. Questo nuovo metodo ha reso economicamente possibile la produzione dei nanocompositi e ha contribuito al loro rapido sviluppo in applicazioni pratiche.

La polimerizzazione *in situ* include i seguenti processi che possono essere successivi o simultanei:

- formazione di un filler nanometrico (esfoliazione degli strati del silicato da un silicato lamellare)

- formazione di una matrice di nylon 6 (polimerizzazione dell' ϵ -caprolattame)
- formazione di un composito (miscela di nylon 6 e lamelle di silicato)

La Figura 14 mostra una micrografia al TEM della sezione trasversale del nanocomposito. Le lamelle di silicato esfoliate sono disperse casualmente nella matrice. Lo spessore delle lamelle del silicato è circa 1 nm e la lunghezza circa 30-100 nm. Questo prova che il nanocomposito è ormai formato mentre la polimerizzazione si completa.



Figura 14 – Transmission Electron Microscopy (TEM) micrograph of the nanocomposite

Proprietà del nanocomposito nylon 6-argilla

I nanocompositi presentano dei miglioramenti molto interessanti rispetto ai compositi tradizionali sia dal punto di vista strutturale, quindi delle proprietà meccaniche, sia dal punto di vista delle proprietà funzionali, cioè delle proprietà ottiche e di barriera. I vantaggi di un nanocomposito, rispetto ad un polimero caricato, furono dimostrati per la prima volta in Giappone da un gruppo di ricercatori del Toyota Research Center. Essi realizzarono un sistema nanocomposito a matrice nylon 6 caricato con montmorillonite e riscontrarono un miglioramento straordinario di tutte le proprietà: aumento del modulo a trazione, aumento della resistenza a trazione, riduzione del coefficiente d'espansione termica, riduzione della permeabilità, aumento della resistenza all'impatto. In *tabella 2* è riportata la comparazione tra le proprietà del nylon 6 e quelle del nanocomposito avente come matrice il nylon 6 e caricato con il 4% in peso di silicato.

PROPRIETA'	NYLON 6	NANOCOMPOSITO	$\Delta\%$
Modulo tensile [GPa]	1.1	2.1	+91%
Resistenza a trazione [MPa]	69	107	+55%
Temperatura di distorsione [$^{\circ}\text{C}$]	65	145	+123%
Forza d'impatto [kJ/m^2]	2.3	2.8	+22%
Assorbimento d'acqua[%]	0.87	0.51	-41%
Coefficiente d'espansione termica	$13 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	-51%

Tabella 2

Oltre ad un generale aumento di tutte le prestazioni, è interessante notare come l'aumento della resistenza a trazione e del modulo non siano accompagnate da una diminuzione della resistenza all'impatto, come generalmente accade nei comuni polimeri caricati.

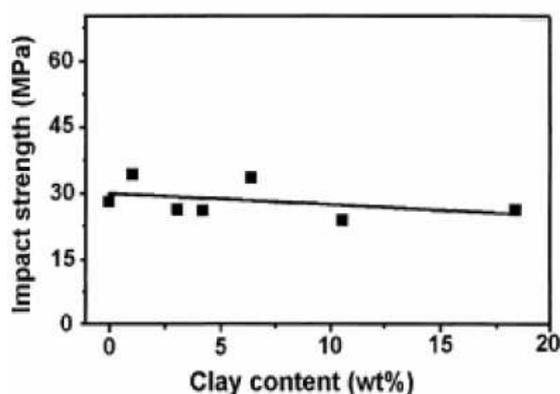


Figura 15 Resistenza all'impatto in funzione del contenuto di silicato

Questi dati sono di notevole rilievo se si considera che la concentrazione di carica impiegata è solo del 4%. L'aumento della temperatura di distorsione termica da 65°C a 145°C ha consentito alla Toyota di utilizzare questo materiale per realizzare la cinghia di trasmissione del motore, dove è esposto a temperature a cui il comune nylon rammollirebbe. E' significativa inoltre la riscontrata riduzione della permeabilità all'acqua, che rende possibile l'utilizzo del nanocomposito nella produzione delle pellicole per il confezionamento.

L'incremento del modulo, l'invariata tenacità, la diminuzione del coefficiente d'espansione termica, la riduzione della permeabilità gassosa, l'incremento della resistenza ai solventi sono risultati rilevati su nanocompositi ottenuti da diversi polimeri e con diverse

tecniche di preparazione (Figura 16). Quindi è lecito pensare che questo incremento delle proprietà sia una caratteristica tipica dei nanocompositi rispetto ai compositi convenzionali.

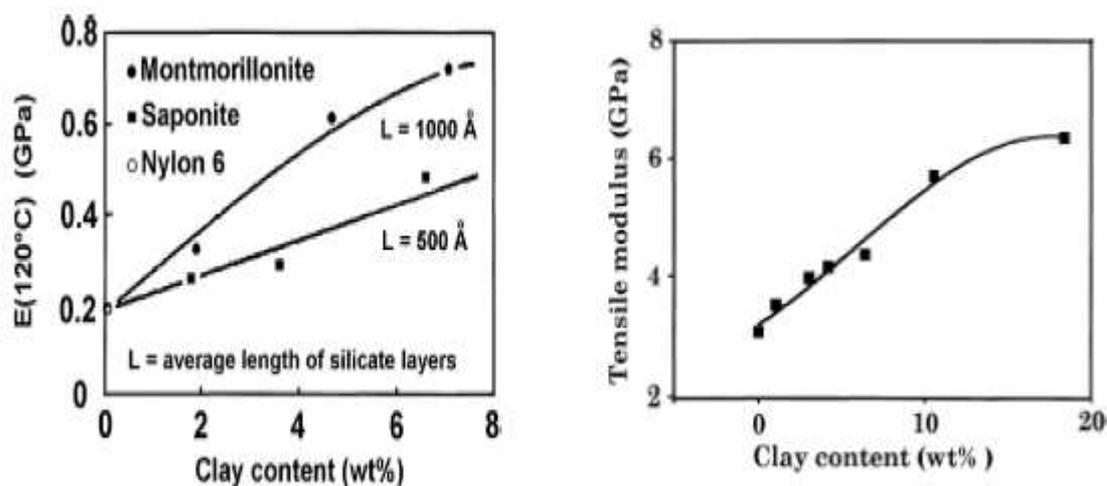


Figura 16 Dipendenza del modulo elastico a 120°C (a) e a temperatura ambiente (b) del nanocomposito dal contenuto di organoargilla

L'aumento del modulo elastico non è una novità, in quanto “qualsiasi” fibra inorganica all'interno di una matrice polimerica aumenta il modulo elastico del composito. In realtà la cosa straordinaria è che per concentrazioni estremamente basse di nanofillers si hanno aumenti notevoli del modulo elastico (con il 5% di fillers si ha un aumento del 100%). In tal modo si ottengono proprietà elevate con materiali con densità più basse, lavorabilità migliore, e qualità superficiali maggiori, in quanto le basse concentrazioni di fillers permettono di conservare le proprietà superficiali del polimero. Non conviene usare concentrazioni elevate di nanofillers, perché se esse sono maggiori del 5% in peso si osserva un brusco decadimento delle proprietà meccaniche (si formano degli agglomerati di particelle).

Le proprietà di un nanocomposito dipendono comunque dal tipo di sistema (argilla-polimero-compatibilizzante) e dalla morfologia. Non è detto a priori che un nanocomposito abbia proprietà migliori del polimero di partenza. Questo è sempre vero però per gli elastomeri, per i quali si ha un contemporaneo aumento di tutte le proprietà meccaniche. Ciò sembra essere dovuto al fatto che nell'elastomero, una volta applicato il carico, prima che il materiale arrivi a rottura, le lamine dell'argilla hanno il tempo di orientarsi parallelamente al carico applicato e si ha quindi una massimizzazione delle proprietà meccaniche del materiale.

Oltre a quest'incremento delle prestazioni, recentemente è stato osservato che i nanocompositi, in assenza di additivi, esibiscono caratteristiche di ritardo della fiamma.

Proprietà funzionali

La proprietà di barriera dei nanocompositi, cioè la scarsa permeabilità, è legata all'impermeabilità delle argille. Questa bassa permeabilità è dovuta alla tortuosità del percorso che una molecola di gas permeante deve compiere per attraversare un nanocomposito. All'aumentare della dimensione planare del nanocomposito diminuisce la permeabilità del nanocomposito, in quanto aumenta il percorso della molecola.

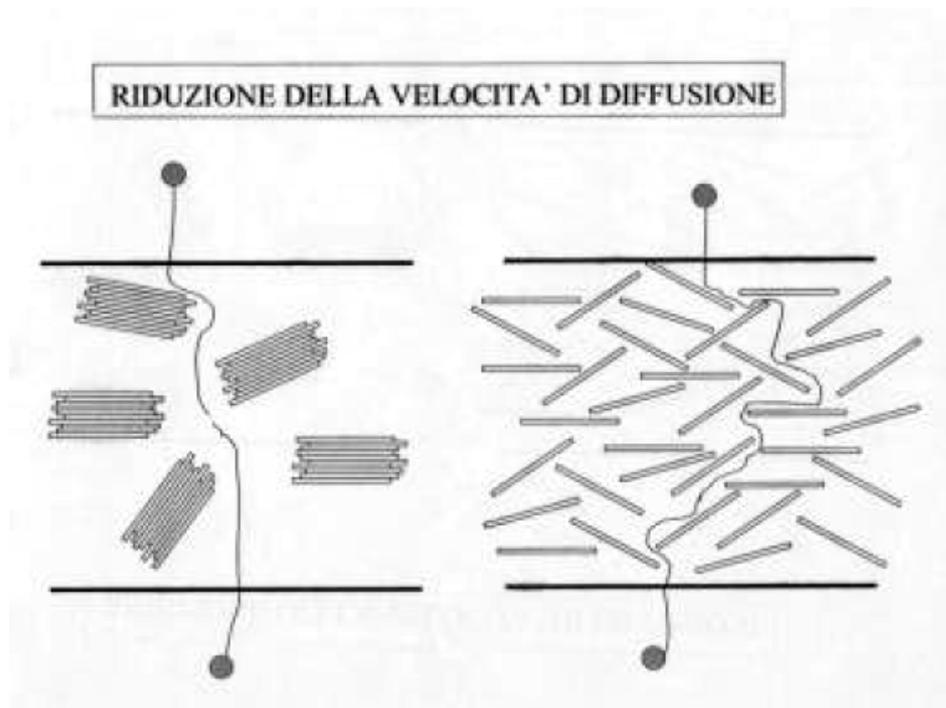


Figura 17 Riduzione della velocità di diffusione di gas attraverso un nanocomposito

Proprietà ottiche

In un film nanocomposito, se si è avuta la delaminazione dell'argilla, la lunghezza d'onda della luce è maggiore dello spessore delle lamine e il film risulta trasparente. La possibilità di realizzare film trasparenti e a bassa permeabilità apre nuove prospettive nel campo dell'imbottigliamento e dell'imballaggio.

Proprietà termiche

Dal punto di vista termico i nanocompositi mostrano un aumento della stabilità termica e della resistenza alla fiamma. Quest'ultima proprietà è dovuta ad una ridotta velocità di rilascio del calore durante la combustione e ad una diminuzione della temperatura d'innescio incendio (ridotta velocità di propagazione dell'incendio).

La resistenza alla fiamma è dovuta alla formazione sulla superficie del materiale di un tessuto carbonioso detto "char". Questo char è molto compatto e quindi si riducono gli scambi gassosi del comburente (ossigeno) con il combustibile. La formazione del char è una caratteristica comune a tutti i nanocompositi finora studiati. Lo strato carbonioso probabilmente agisce come una barriera protettiva, in grado di ridurre i trasferimenti di calore e massa tra fiamma e polimero.

Aree di applicazione

Con il risparmio di peso e il miglioramento di molte altre proprietà, le applicazioni automobilistiche sono per i nanocompositi un target scontato. Le applicazioni automobilistiche includono l'utilizzazione come coperture del motore, maniglie delle portiere, collettori d'aspirazione e rivestimenti delle cinghie di trasmissione (Figure 18).

Le applicazioni più generali includono l'uso come ventole e spazzole per aspirapolvere, vani per le macchine utensili, coperture delle falciatrici e rivestimenti per equipaggiamenti elettronici portatili, come telefoni mobili e cercapersone.



Figura18

Molti articoli sportivi high-tech vedono l'impiego di nanocompositi. In particolare la HEAD ha in catalogo un modello di racchetta da tennis prodotta affiancando nanocompositi rinforzati con nano tubi ai tradizionali compositi in fibra di carbonio.

Per le loro proprietà di barriera ai gas i nanocompositi sono utilizzati per imballaggi alimentari, sia flessibili sia rigidi. Usando materiali e processi brevettati, il guscio interno di una palla da tennis è rivestito con una barriera chiamata Air D-Fense™ by InMat™ LLC, che impedisce il flusso d'aria che lentamente esce dall'interno. La permeazione dell'aria è ridotta del 200%. Le normali palle lasciate fuori dal contenitore dopo due settimane o meno non possono essere più utilizzate da giocatori esigenti. Double Core™ è giocabile dopo oltre quattro settimane (Figura 19).

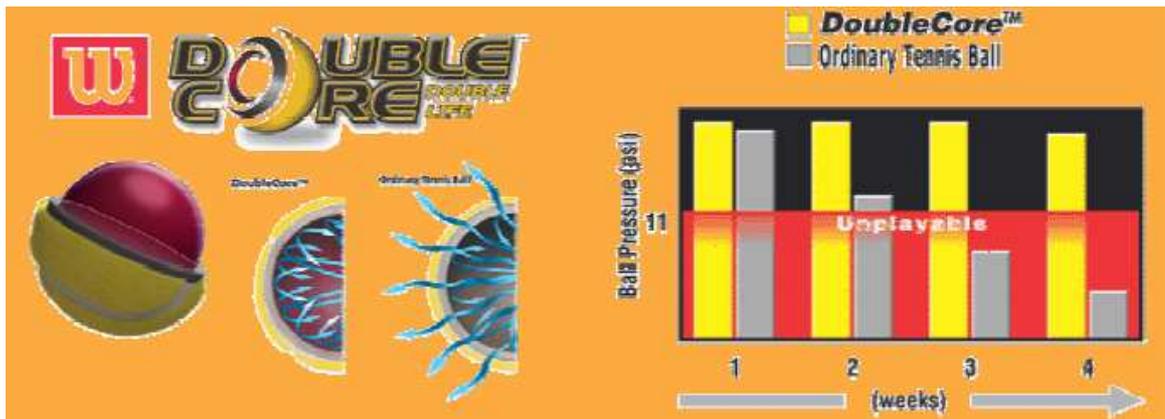


Figura 19

Esempi specifici di utilizzo per imballaggi includono il confezionamento per carni trattate, formaggio, cereali, pasticceria, latticini, cartoni per succhi di frutta, bottiglie per birra e bevande gassate.

L'uso dei nanocompositi permette di aumentare considerevolmente la durata di molti tipi di cibi. I nanocompositi polimero/silicato lamellare si stanno dimostrando abbastanza promettenti per questa applicazione.



Figura 20

Per la loro elevata trasparenza i nanocompositi sono utilizzati per rivestire polimeri trasparenti, in quanto ne migliorano tenacità e durezza senza interferire con le caratteristiche di trasmissione della luce.

La capacità dei nanocompositi di ridurre la trasmissione di solventi attraverso il polimero ha portato alla loro utilizzazione sia come serbatoi di carburante sia come componenti della linea di alimentazione dello stesso nelle automobili. L'interesse per questo tipo di prodotti è dovuto

anche al fatto che la ridotta trasmissione del carburante è accompagnata da una significativa riduzione dei costi dei materiali.

Grazie alla minore permeabilità dei nanocompositi rispetto ai compositi convenzionali, essi sono utilizzati al posto dei polimeri in ambiente umidi. Infatti, l'aggiunta di una carica minerale al polimero è il metodo principale per ridurre l'assorbimento di acqua di quest'ultimo in ambienti umidi.

Il settore del tessile è uno dei più attivi nella ricerca delle applicazioni delle nanotecnologie. In particolare si cerca di funzionalizzare i tessuti con l'utilizzo delle nanocariche con le loro caratteristiche intrinseche e in alcuni casi di rinforzare i materiali con cui vengono realizzati i tessuti.

Uno dei settori estremamente rilevanti per le applicazioni di nanocompositi e polimeri nano strutturati è quello dei coating. La cura per le proprietà superficiali di un materiale e di un prodotto è in continua crescita per diverse ragioni. In alcuni casi si preferisce avere dei materiali con particolari proprietà superficiali senza dover curare troppo le proprietà dell'intero materiale poiché è solo la superficie che deve assolvere ad un determinato compito. Esempi importanti di questi casi risiedono in prodotti per applicazioni estetiche, prodotti con superfici resistenti all'abrasione, corrosione, prodotto con elevate proprietà di idrofobia/idrofilia, prodotti con proprietà ottiche (antiriflesso, antiscratch, ecc.). In tutti questi casi sono le superfici che garantiscono il raggiungimento dei requisiti richiesti e non l'intero volume di materiale utilizzato. L'incremento delle proprietà superficiali si ottiene molto spesso ricoprendo il materiale con uno strato (coating) di un materiale diverso che però possiede le proprietà richieste. La ricerca ha dimostrato che la nano strutturazione di questi coating e l'utilizzo di nanoparticelle in aggiunta ai materiali tradizionalmente utilizzati per la produzione di questi rivestimenti offre la possibilità di incrementare le caratteristiche funzionali del coating stesso.

L'utilizzo di coating nano-strutturati può aumentare notevolmente la resistenza all'abrasione o all'erosione per agenti atmosferici, in particolare in queste tipologie di coating sono utilizzate anche nanoparticelle come allumina o fullereni in quanto grazie alla loro durezza contribuiscono significativamente ad incrementare la resistenza all'erosione e all'abrasione. Molti dispositivi quali strumenti di bordo negli autoveicoli, display, ecc sono ricoperti con strati di plastiche trasparenti al fine di proteggerli dall'esterno. Si può pensare a plastiche ricoperte con un coating con proprietà antigraffio e antiriflesso che migliorano la durata e la visibilità del dispositivo. L'utilizzo di nanoparticelle di ossido di silicio e ossido di titanio migliora in modo significativo le proprietà del coating.

I nanocompositi sono attualmente utilizzati in diverse applicazioni del campo dell'aerospazio. Uno dei principali fattori che determinano manutenzione della struttura degli aerei è legato all'erosione causata da agenti atmosferici. L'impiego di vernici nanocomposite consente di migliorare la prestazione in termini di resistenza all'abrasione contribuendo in modo significativo ad una riduzione degli spessori di vernice da applicare (e quindi riduzione del peso) e ad allungare i tempi di manutenzione del velivolo.

Sistemi rinforzati con nanotubi di carbonio (CNTs)

I nanotubi in carbonio sono stati scoperti in maniera fortuita nel 1991 dal ricercatore giapponese Sumio Iijima, che ne ha osservato la presenza di tra i prodotti secondari della produzione di fullereni [26].

E' estremamente difficile dare una definizione precisa dei nanotubi di carbonio, soprattutto a causa dell'enorme varietà di taglie e conformazioni che essi possono avere. In generale è possibile dividere i nanotubi in due grandi famiglie : i nanotubi a parete singola (single-walled nanotubes, o SWNT) e i nanotubi a parete multipla (multi-walled nanotubes, o MWNT).

I SWNT possono essere considerati, per conformazione e struttura, come degli appartenenti alla famiglia dei fullereni, mentre i MWNT sono più prossimi alla famiglia dei nanofilamenti, di cui rappresentano un caso particolare.

Per meglio comprendere la natura e le caratteristiche dei nanotubi è quindi necessario chiarire cosa si intenda per "fullereni" e "nanofilamenti".

I fullereni

Fino al 1985 erano note solamente due forme di carbonio cristallino : quella tridimensionale del diamante (sp^3) e quella planare della grafite (sp^2). Gli studi dello scienziato americano Richard E. Smalley hanno portato alla scoperta (grazie alla quale egli ha ottenuto il premio Nobel) di una terza forma di arrangiamento regolare degli atomi di carbonio : quella dei fullereni. I fullereni sono delle "gabbie" approssimativamente sferiche formate da un arrangiamento ordinato di strutture esagonali e pentagonali di atomi di carbonio. La quantità di poligoni presenti e la loro relativa proporzione determinano la forma e le dimensioni del fullerene¹. Il primo fullerene scoperto è il C₆₀ (*Fig. 21*), che ha la stessa forma di un pallone da calcio, ed è per questo conosciuto anche col nome di "buckyball". Questa famiglia di composti ha preso il nome di "fullereni" in onore dell'architetto Richard Buckminster-Fuller, le cui creazioni chiamate "cupole geodesiche" ricordano la struttura dei fullereni (*Fig. 22*). I fullereni vengono prodotti artificialmente con un sistema di vaporizzazione del carbonio ad alta temperatura ma sono stati ritrovati in minime percentuali anche in nella miniera di carbone di Yinpinglang, in Cina.

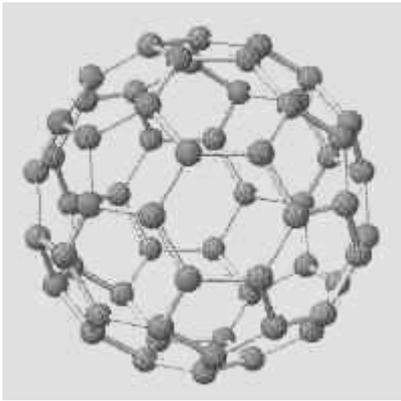


Figura 21 Fullerene C60 Buckyball

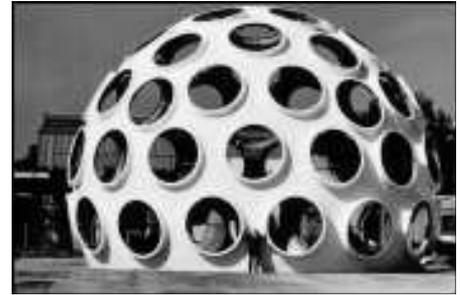


Figura 22 Cupola geodesica di Richard Buckminster-Fuller

Nanofibre o nanofilamenti di carbonio

Le nanofibre, o nanofilamenti, sono delle strutture fibrose il cui diametro è compreso tra qualche decina e qualche centinaio di nanometri. Queste fibre possono avere strutture molto differenti, spaziando dai "graphite whiskers", costituiti da uno strato di grafite arrotolato più volte su se stesso, fino alle fibre "platelet", costituite da strati di grafite perpendicolari all'asse della fibra.

In generale è possibile dividere i nanofilamenti in tre grandi famiglie, a seconda dell'angolo esistente tra l'asse del filamento e il piano degli strati di grafite. Si possono quindi distinguere le fibre "platelet" (angolo = 0° , grafite perpendicolare all'asse), "herringbone", o a "spina di pesce" ($0^\circ < \text{angolo} < 90^\circ$) oppure tubolari (angolo = 90°) (Fig. 23).

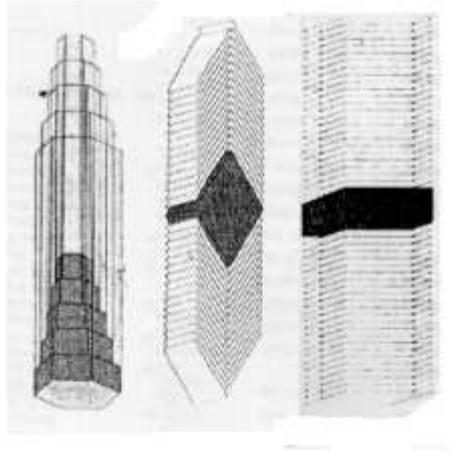


Figura 23 Fibre in carbone di tipo tubolare, a spina di pesce, platelet [27]

Bisogna comunque segnalare il fatto che non esiste una denominazione "standard" dei nanofilamenti, e che i termini e le definizioni utilizzate nelle pubblicazioni dipendono esclusivamente dalle scelte personali degli autori.

Nanotubi a parete singola-SWNT

I primi SWNT sono stati prodotti nel 1993 per mezzo di un sistema ad arco elettrico con elettrodi composti da una miscela carbone-cobalto [28]. Un SWNT ideale può essere descritto come un tubo in carbonio formato da uno strato di grafite arrotolato su se stesso a formare un cilindro, chiuso alle due estremità da due calotte emisferiche (*Fig. 24*). Il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura (le sue semisfere) sono formate da esagoni e pentagoni, come i normali fullereni. Per questa ragione i SWNT possono essere considerati come una sorta di "fullereni giganti", e sono per questo motivo chiamati anche "buckytubes".

Nella realtà i nanotubi presentano spesso dei difetti strutturali o delle imperfezioni nella struttura geometrica (ad esempio la presenza di strutture pentagonali o ettagonali nel corpo del tubo) che deformano il cilindro.

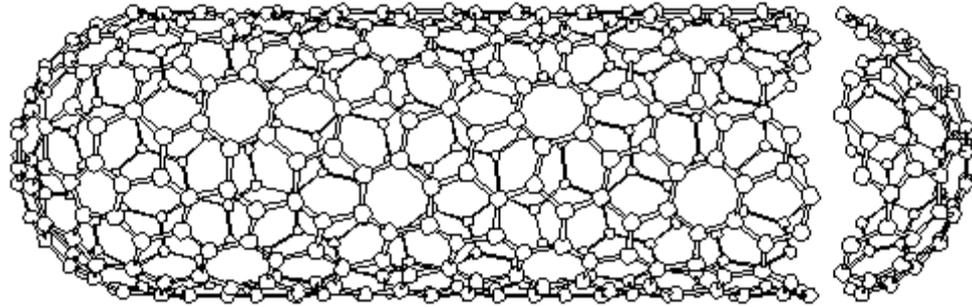


Figura 24 SWNT ideale chiuso alle due estremità da due semi-fullereni

Il diametro di un SWNT è compreso tra un minimo di 0,7 nm (corrispondente al doppio della distanza interplanare della grafite) e un massimo di 10 nm, ma nella stragrande maggioranza dei casi il diametro è inferiore ai 2 nm.

L'elevatissimo rapporto (104 – 105) tra lunghezza e diametro dei SWNT consente di considerarli come delle nanostrutture virtualmente monodimensionali, e conferisce a queste molecole delle proprietà peculiari, che vedremo in seguito. Ogni SWNT è caratterizzato dal suo diametro e dal suo "vettore chirale" (n,n) o "elicità", cioè dalla direzione di arrotolamento della grafite in rapporto all'asse del tubo (Fig. 25).

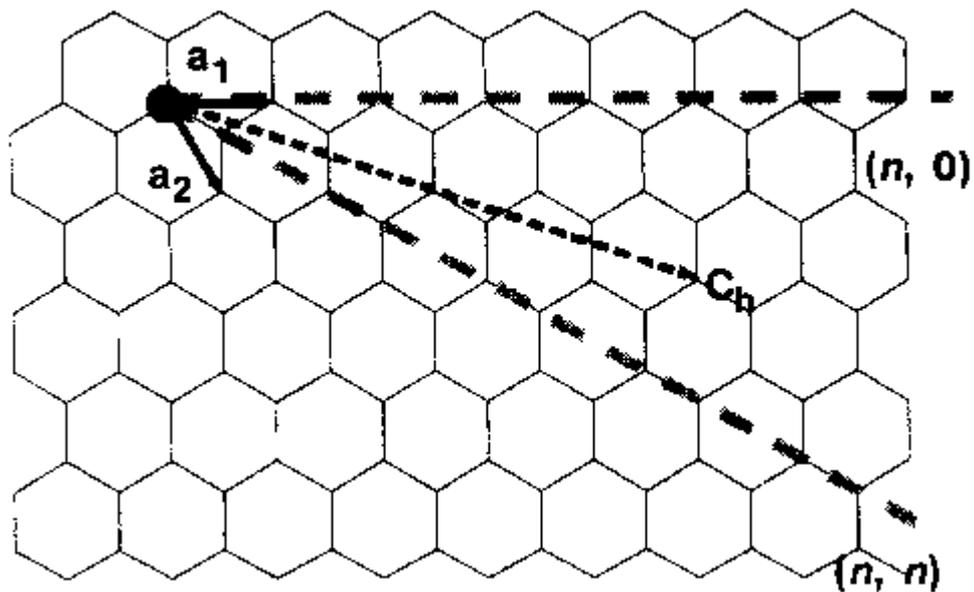


Figura 25 Strato di grafite con le possibili direzioni di arrotolamento

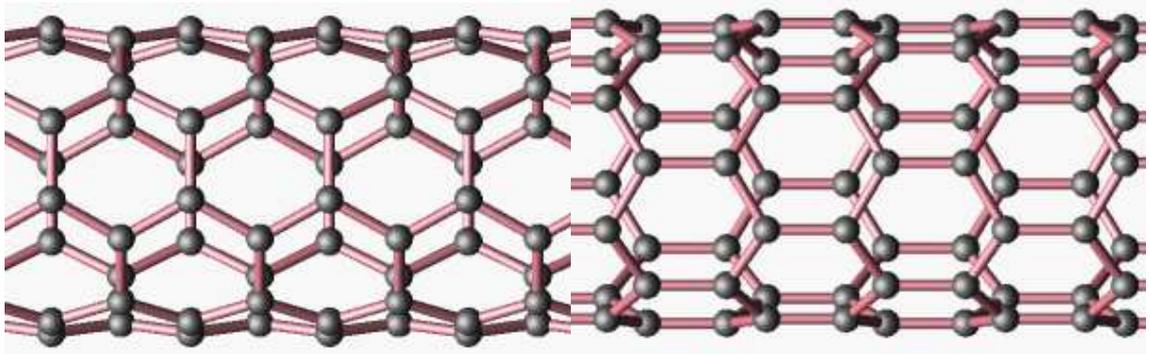


Figura 2.6 Nanotubo (10,10) armchair

Figura 27 Nanotubo (9,0) zig-zag

Nanotubi a parete multipla MWNT

I MWNT sono nanotubi formati da più SWNT concentrici, e vengono perciò chiamati nanotubi "a parete multipla". Possono essere presenti dei legami tra le varie pareti (lip-lip interactions) che pare stabilizzino la crescita di questi nanotubi (*Fig. 28*). [29].

Il diametro dei MWNT è di norma maggiore di quello dei SWNT, e cresce con il numero di pareti, potendo arrivare fino a qualche decina di nanometri. Il confine tra i nanotubi a pareti multiple e i nanofilamenti non è molto ben definito, e un MWNT di grandi dimensioni può essere considerato come un caso particolare di fibra tubolare. L'eventuale presenza di un grande numero di difetti strutturali o di interazioni tra pareti all'interno del tubo rende ancora più labile questa separazione.

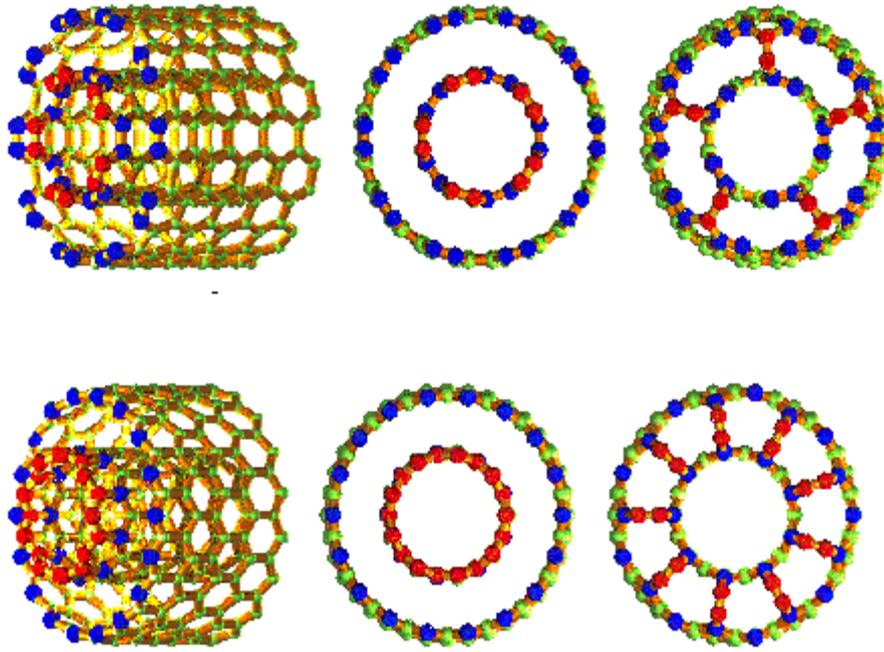


Figura 28 Immagini generate al calcolatore di DWNT con e senza interazioni tra pareti

I MWNT hanno spesso un grande numero di imperfezioni nella loro struttura, e mostrano un'estrema varietà di forme nella loro zona terminale.

Proprietà e possibili usi

A partire dalla scoperta dei nanotubi da parte di Iijima [26], numerosi studi sono stati effettuati per determinare le loro proprietà fisiche e chimiche, sia per sperimentazione diretta sui campioni, sia utilizzando delle simulazioni al computer.

Allo stesso tempo i ricercatori stanno sviluppando dei sistemi efficaci per poter sfruttare queste proprietà in vista di un'applicazione pratica.

Resistenza Meccanica

La resistenza meccanica di un manufatto dipende da numerosi fattori, tra i quali i più importanti sono la forza dei legami atomo - atomo del materiale costruttivo e l'assenza di difetti strutturali nel reticolo cristallino.

La presenza di difetti gioca un ruolo fondamentale nei processi di rottura per trazione, dato che per rompere un provino completamente privo di difetti sarebbe necessario vincere nello stesso istante le forze di coesione di tutta la superficie perpendicolare alla direzione di trazione. Nella realtà la presenza di difetti diminuisce enormemente la forza necessaria a rompere il provino.

Per portare a rottura un nanotubo privo di difetti occorre quindi spezzare tutti i legami covalenti carbonio - carbonio che lo compongono. Dato che questi legami sono i più forti conosciuti in natura, ne consegue che i nanotubi dovrebbero avere una resistenza meccanica elevatissima.

Una fibra costituita da nanotubi di carbonio sarebbe quindi non solamente la più resistente mai fatta, ma addirittura la più resistente che sia possibile fare [30].

E' stato calcolato che il modulo di Young teorico di un nanotubo possa arrivare sino a 4 TPa [31], e la sua resistenza a trazione (tensile strength) dovrebbe essere di circa 220 GPa (100 volte più grande di quella dell'acciaio, ma a fronte di un peso 6 volte minore).

In questo tipo di misurazione vi sono due principali difficoltà: la prima è quella di isolare un nanotubo per poterlo sottoporre ai test, la seconda è l'enorme difficoltà di manipolare degli oggetti di taglia nanometrica. Per questa ragione è spesso necessario ricorrere a delle simulazioni a computer, che però risentono fortemente delle approssimazioni e dai modelli teorici utilizzati nella simulazione. I nanotubi non sono solo estremamente resistenti alla rottura per trazione, ma anche molto flessibili, e possono essere piegati ripetutamente fino a circa 90° senza rompersi o danneggiarsi. L'estrema resistenza dei nanotubi, unita alla loro flessibilità, li renderebbe ideali per l'uso come fibre di rinforzo nei materiali compositi ad alte prestazioni, in sostituzione delle normali fibre in carbonio, del kevlar o delle fibre di vetro.

A queste enormi potenzialità fa però da contraltare il problema tecnologico della costruzione di tali fibre, dato che al momento non e' possibile costruire delle fibre macroscopiche costituite da nanotubi. Grazie alle loro piccole dimensioni e alle loro proprietà di resistenza meccanica i nanotubi possono essere utilizzati anche per applicazioni speciali di alto livello, come per esempio quella di sonda per i microscopi a effetto tunnel (Scanning tunnelling).

Un'applicazione che per il momento potrebbe apparire fantascientifica è l'uso dei nanotubi per la costruzione di nanomacchine. Un gruppo di fisici dell'università di Berkeley è riuscito ad utilizzare un MWNT come se fosse un tubo telescopico (*Fig. 29*), facendo uscire e rientrare più volte le pareti più interne in quelle esterne. Un nanotubo di questo tipo potrebbe essere usato come "nano-molla" o "nanoammortizzatore" in una macchina di dimensioni nanometriche. [32]

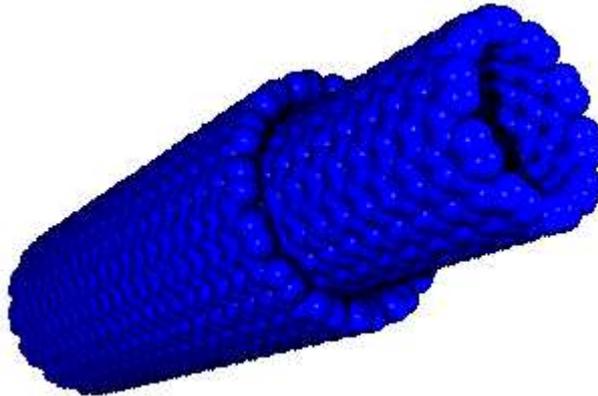


Figura 29 Nanotubo telescopico creato dall'università di Berkeley

Sottofondendoli ad un campo elettrico oscillante, i nanotubi vibrano e, controllando attentamente la frequenza di oscillazione, è possibile portarli a risonanza come se fossero le corde di una "nano-chitarra". Le sperimentazioni in tal senso hanno dimostrato che ogni nanotubo ha una sua precisa frequenza di risonanza, dipendente dalla lunghezza, dal diametro e dalla morfologia. Tale interessante proprietà potrebbe essere sfruttata in numerose applicazioni di nanotecnologia, che vanno dalla creazione di "nanobalance" (nelle quali il nanotubo vibrante avrebbe la funzione di molla) [33] fino alla costruzione di nano-attuatori elettromeccanici [34].

Conduttività

La struttura elettronica dei nanotubi è molto simile a quella della grafite, dotata di buone capacità di conduzione in direzione planare, e sarebbe quindi lecito aspettarsi un comportamento simile da parte dei nanotubi. I nanotubi hanno invece mostrato delle sorprendenti proprietà di conduttività che cambiano secondo la loro geometria: i SWNT "armchair" mostrano un

comportamento metallico [35], gli altri un comportamento da metallo o da semiconduttore a seconda dei casi [36]. E' stato anche notato che, in determinate condizioni, gli elettroni possono passare all'interno di un nanotubo senza scaldarlo (fenomeno chiamato "conduzione balistica") [37]. Queste proprietà rendono i nanotubi molto interessanti per lo sviluppo di "nanocavi" o "cavi quantici", che potrebbero sostituire il silicio nel campo dei materiali per l'elettronica, e consentire il passaggio dalla microelettronica alla nanoelettronica. Per fare ciò occorrerebbe però sviluppare una tecnica di produzione di nanotubi di forme e dimensioni diverse e strettamente controllabile, cosa che al momento è ancora impossibile. Le proprietà di conduzione dei nanotubi può essere variata "drogandoli", ovvero inserendo nella loro struttura degli atomi di azoto e di boro. Tra i risultati più interessanti in questo campo c'è un nanodiodo formato da due nanotubi (di cui un conduttore e un semiconduttore) fusi tra loro, che agisce come un normale diodo, facendo passare la corrente in un senso e non nell'altro.[38] Un'altra possibile applicazione della proprietà di conduzione dei nanotubi è il loro uso come cannoni elettronici per la produzione di schermi al plasma ad altissima definizione.

Adsorbimento di gas e capillarità

A causa della loro forma tubolare, i nanotubi mostrano delle forti proprietà di capillarità [39-40], e il loro grande rapporto superficie/peso li rende teoricamente ideali per l'adsorbimento dei gas. In entrambi i casi è necessario aprire le estremità dei tubi per permettere al liquido o al gas di entrare. Questa apertura può essere effettuata mediante ossidazione con ossigeno [41], CO [42] oppure acidi ossidanti come HNO₃ o H₂SO₄ [43]. Le proprietà di adsorbimento dei nanotubi in carbonio sono state studiate soprattutto nel caso dell'adsorbimento dell'idrogeno, in particolare in vista di un suo possibile uso nelle "celle a combustibile", dato che tutti i sistemi fino ad oggi utilizzati per lo stoccaggio dell'idrogeno (bombole, druri, carboni attivi) richiedono di lavorare ad alta pressione e bassa temperatura per poter immagazzinare una sufficiente quantità di idrogeno. Gli studi sulla capacità di adsorbimento di idrogeno da parte di nanotubi e nanofibre hanno dato risultati diversi e talvolta addirittura contraddittori: anche le simulazioni al computer danno risultati differenti a seconda dei modelli e delle approssimazioni usate. Un articolo sull'adsorbimento di idrogeno su nanofilamenti, che darebbe risultati straordinari (adsorbimento di una quantità di idrogeno pari al 20-30% del peso del carbonio adsorbente), non ha avuto in seguito conferme, ed è stato fortemente criticato da tutta la comunità scientifica. [44]

Grande interesse hanno suscitato invece alcuni esperimento di adsorbimento di idrogeno su nanotubi "drogati" con litio o potassio [45].

Metodo di stoccaggio	Idrogeno stoccato (Kg/dm ³)	Percentuale di H ₂ in peso
Idrogeno gassoso (200 atm.)	1.64 * 10 ⁻⁴	100
Idrogeno liquido	0.071	100
FeTiH _{1,93}	0.098	2
LaNi ₅ H _{6,7}	0.12	1.5
Mg ₂ NiH ₄	0.087	3.8
Carbone attivo	0.013	0.5
Nanofibre(19)	0.7	63
Nanotubi ossidati(21)	0.05	5
Nanotubi drogati con Litio(20)	0.2	20

Tabella 3 Sistemi di stoccaggio dell'idrogeno a confronto

Metodi di sintesi

I nanotubi possono essere prodotti principalmente utilizzando quattro diverse tecniche, tre delle quali si basano sulla vaporizzazione di un blocco di grafite (e quindi lavorano ad altissima temperatura) e una invece sulla decomposizione di un precursore gassoso. Tutti questi metodi richiedono la contemporanea presenza di una sorgente di carbonio e un catalizzatore metallico.

Arco elettrico

E' il primo metodo utilizzato per la produzione dei nanotubi, ed è molto simile a quello utilizzato per la sintesi dei fullereni. Nella camera di reazione (*Fig. 30*) vi sono due elettrodi in grafite, tra i quali si applica una differenza di potenziale di circa 20 V. Uno dei due elettrodi è

parzialmente riempito con un metallo che ha la funzione di catalizzatore della formazione di nanotubi (cobalto, ferro o nichel).

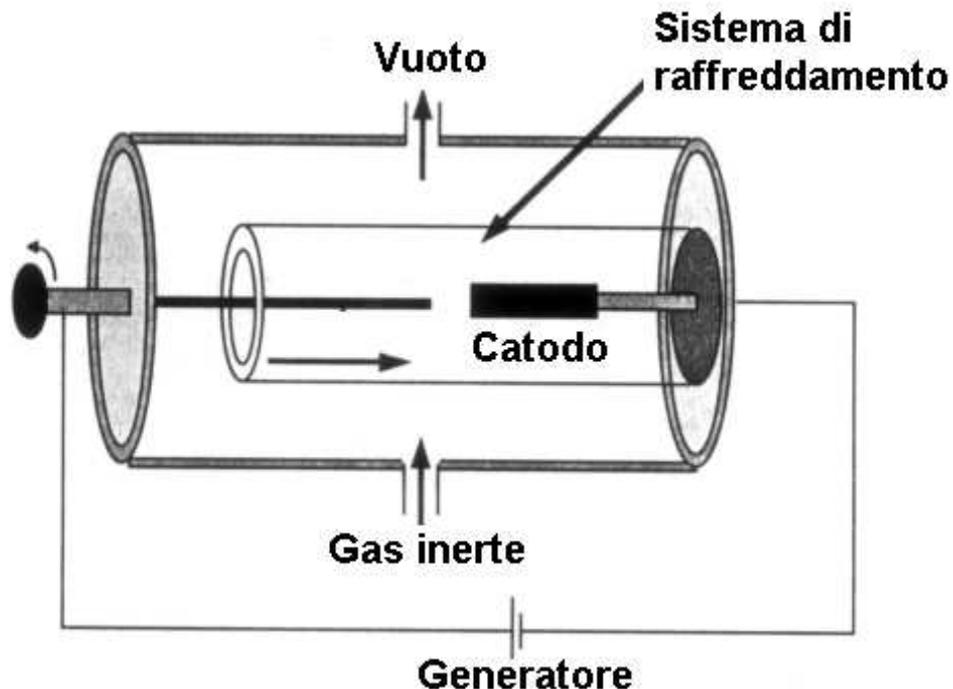


Figura 30 Schema di un arco elettrico per la produzione di nanotubi

La camera di reazione viene riempita di gas inerte e successivamente posta sotto vuoto controllato. In seguito si avvicinano tra loro i due elettrodi, fino ad avere una scarica elettrica di 50-200 ampere. La temperatura tra i due elettrodi raggiunge i 4000°C, e questa temperatura elevata causa la sublimazione di una parte del carbonio dell'anodo. Il carbonio così sublimato si deposita sulle pareti del reattore e sull'elettrodo stesso, formando una sorta di "ragnatela"

Il carbonio ottenuto secondo questo metodo presenta una grande varietà di morfologie, tra cui appunto quella dei nanotubi. Cambiando le condizioni di reazione (quantità e tipo di catalizzatore, intensità di corrente, presenza di gas inerte ecc.) è possibile spingere la reazione verso le morfologie desiderate. I primi nanotubi prodotti secondo questo metodo erano dei MWNT, ma oggi si arriva a produrre abbastanza selettivamente dei SWNT (10,10) di piccola taglia (0.7-1.6 nm di diametro) e piuttosto omogenei in dimensione.

Questi nanotubi non sono comunque mai puri, ma mescolati con svariate altre forme di carbonio, come la grafite, i fullereni e lo "sporco di carbonio" (carbon soot).

Vaporizzazione Laser

Questo metodo è una variazione di quello ad arco elettrico nel quale la miscela di carbonio e metallo è vaporizzata tramite un laser. La vaporizzazione laser dà percentuali molto più elevate (fino al 70-90%) e una migliore qualità di nanotubi rispetto al sistema ad arco elettrico [46-47].

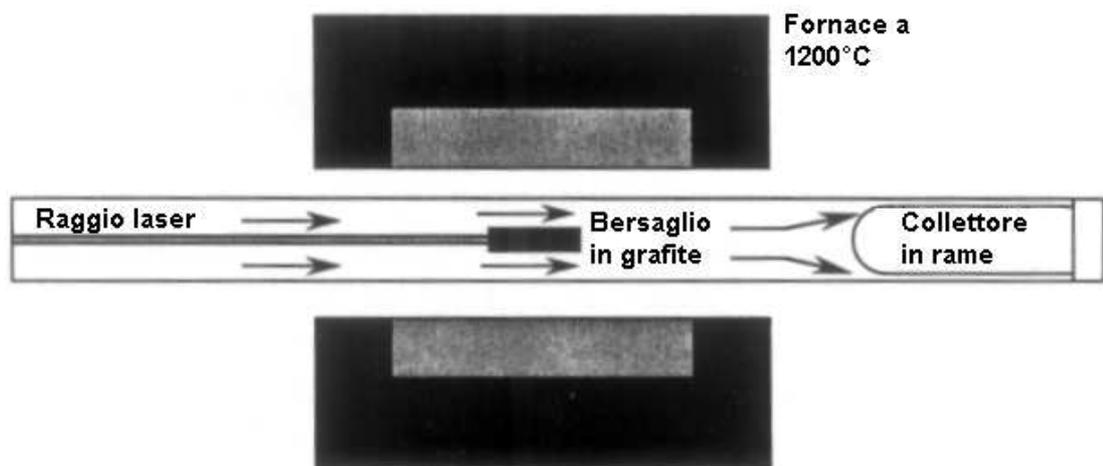


Figura 31 Schema di un sistema a vaporizzazione laser per la produzione di nanotubi

Sintesi mediante forno solare

Questo sistema è stato sviluppato a Odeillo, in Francia, ed utilizza l'energia solare concentrata per mezzo di un forno solare a specchio parabolico per vaporizzare la grafite mescolata al catalizzatore (cobalto, nichel, ittrio) (Fig. 32). Questa tecnica è ancora in fase di sviluppo ed è stata sperimentata solamente con un piccolo forno da 2 kW di potenza, ma si ipotizza la sua applicazione su forni più grandi (1000 kW) [48].

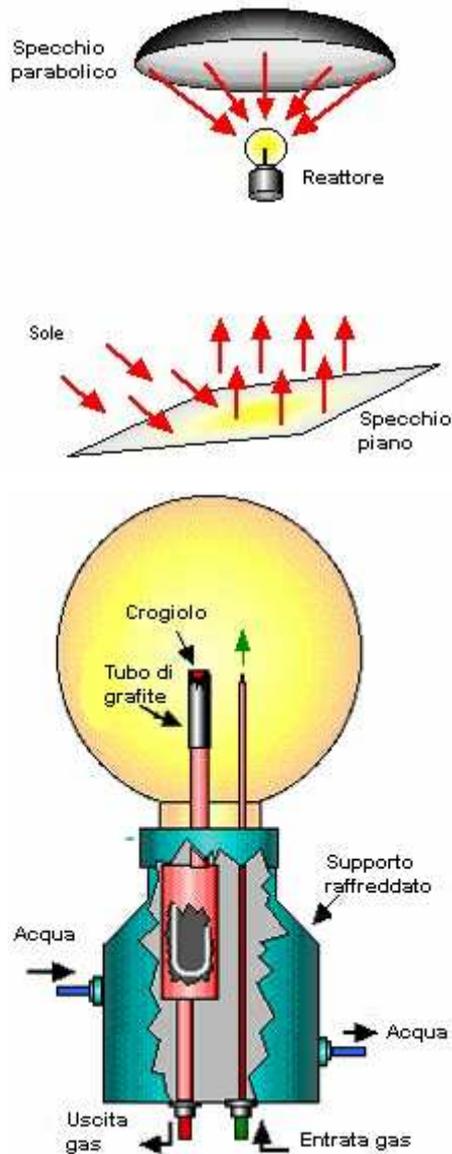


Figura 32 Sistema di produzione di nanotubi per mezzo di un forno solare. In alto è possibile vedere lo schema della posizione degli specchi solari e del reattore. L'immagine in basso è invece un dettaglio del reattore, in cui è visibile il blocco di grafite sottoposto a vaporizzazione. Il carbonio vaporizzato viene trasportato dai gas inerti fino alla zona raffreddata con acqua, dove viene raccolto sotto forma di nanotubi.

CVD (Chemical Vapour Deposition)

E' il solo metodo continuo (o semi-continuo) per la produzione di nanotubi, quindi il più interessante per le possibili applicazioni a livello industriale. E' derivato dal metodo di produzione delle fibre in carbone (vapour grown carbon fibers, VGCF), e consiste nella

decomposizione di un gas contenente carbonio (idrocarburi, CO ecc) su un catalizzatore finemente disperso. I nanotubi prodotti con questo metodo sono di taglia più grande e più eterogenea rispetto a quelli prodotti mediante arco elettrico o laser e sono del tipo a parete multipla, ma in determinate condizioni si possono avere anche SWNT [49-53].

Altri metodi

Tra i metodi utilizzati, ma ancora in fase di sviluppo preliminare, possiamo segnalare:

- Elettrolisi di elettrodi in carbone [48]
- Sintesi a partire da polimeri [48]

Tecniche di purificazione

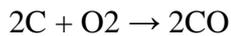
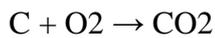
I nanotubi prodotti sono sempre contaminati da numerosi elementi indesiderati, tra i quali altre forme di carbonio (filamenti, fullereni, carbonio amorfo), particelle metalliche provenienti dal catalizzatore o, nel caso dei nanotubi prodotti col metodo CVD supportato, granuli di supporto. I sistemi di purificazione dei nanotubi sono numerosi, ma presentano tutti il problema di non essere in grado di purificare i tubi senza danneggiarli. Purificazioni molto spinte possono portare ad una perdita di più del 90% dei nanotubi prodotti e possono danneggiare seriamente la loro morfologia iniziale. I risultati ottenuti sono comunque differenti a seconda della tipologia di deposito da purificare.

Per separare i nanotubi dalle altre forme di carbone presenti nel deposito è possibile utilizzare differenti metodi fisici o chimici : filtrazione [54], centrifugazione o microfiltrazione di soluzioni trattate agli ultrasuoni [55], cromatografia, ossidazione o riduzione selettiva. L'ossidazione può essere effettuata con soluzioni ossidanti (ad esempio una miscela acido solforico - permanganato di potassio) o per ossidazione in presenza di ossigeno ad alta temperatura(31), (32), secondo le reazioni seguenti :

Ossidazione con permanganato



Ossidazione all'aria



La riduzione è effettuata con idrogeno ad alta temperatura (900°C per 4,5 h [56]). Sia l'ossidazione che la riduzione sfruttano la maggiore reattività chimica del carbone amorfo e dei fullereni rispetto a quella dei nanotubi. A causa della presenza di strutture pentagonali (meno stabili di quelle esagonali) le parti terminali dei tubi sono più reattive di quelle centrali e sono spesso distrutte dai trattamenti di purificazione per ossidazione e riduzione, dando così origine a dei nanotubi aperti. Essendo molto difficile ossidare (o ridurre) le forme di carbonio indesiderate senza distruggere allo stesso tempo una gran parte dei tubi, occorre trovare un compromesso tra quantità e purezza dei nanotubi prodotti. I nanotubi prodotti mediante arco elettrico sembrano essere più resistenti ai trattamenti di purificazione chimica rispetto a quelli prodotti mediante CVD (*Fig. 33*), probabilmente perché l'alta temperatura alla quale sono sottoposti provoca una migliore grafittizzazione delle pareti. I trattamenti fisici sono meno distruttivi, ma sono molto complessi e danno risultati meno soddisfacenti.

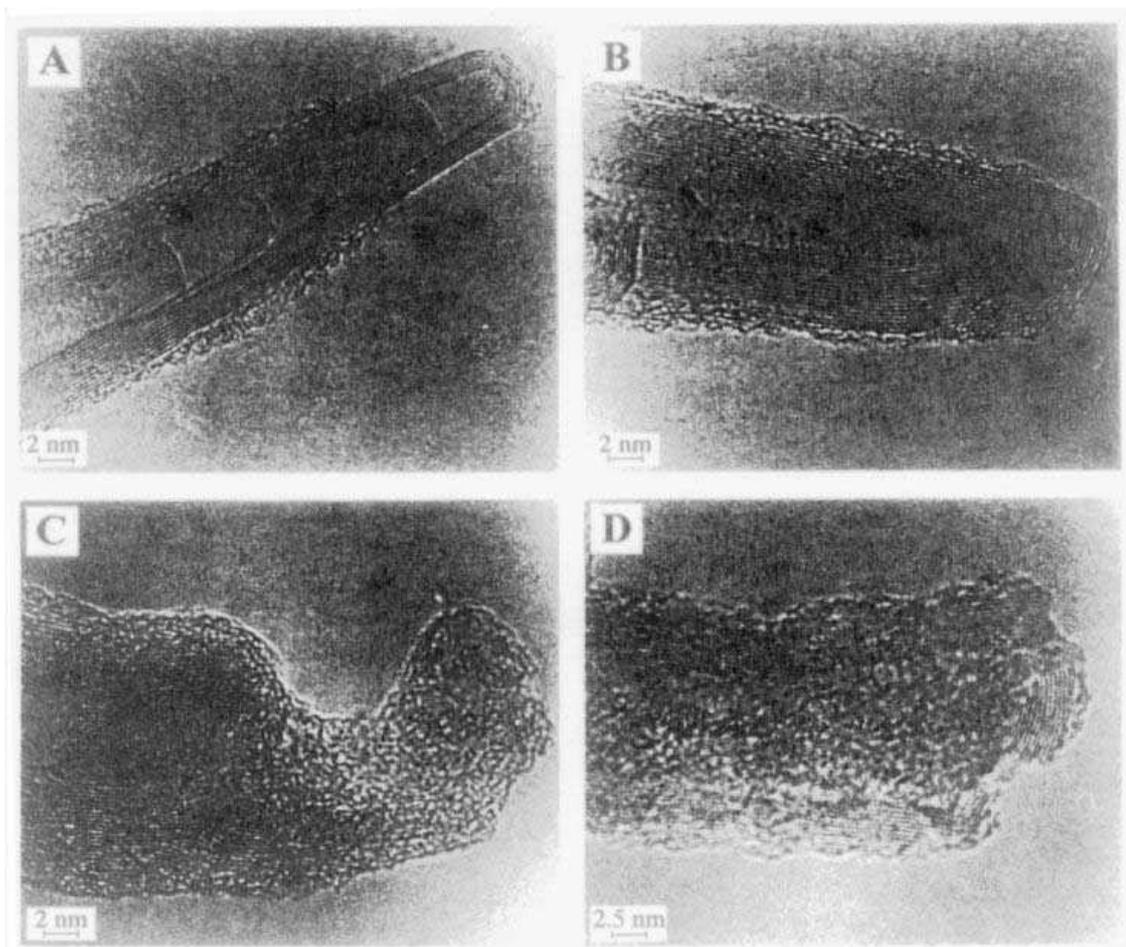


Figura 33 Nanotubi prodotti mediante arco elettrico (A e B) o mediante CVD (C e D) dopo i trattamenti di purificazione. I nanotubi prodotti mediante CVD sono visibilmente più danneggiati. [57]

A causa del loro stesso meccanismo di formazione, i nanotubi hanno molto spesso una particella di catalizzatore metallico ad una delle estremità. Tale particella deve essere necessariamente eliminata per ottenere un prodotto finale puro. Per ottenere questo risultato si possono utilizzare metodi chimici come l'ossidazione e il trattamento con acidi, oppure fisici come la sublimazione sotto vuoto a alta temperatura. [58]. Tutte le tecniche utilizzate in letteratura presentano il grave difetto di non essere sufficientemente selettive nella loro azione: i procedimenti di ossidazione e di riduzione distruggono anche i nanotubi ed occorre distruggere fino al 99% del materiale presente all'inizio del procedimento per avere dei campioni finali sufficientemente puri [59-60]. Nel caso in cui i nanotubi siano stati preparati mediante CVD su catalizzatore supportato, occorre separare il supporto inerte dai nanotubi prodotti. La separazione può essere effettuata per via chimica, mediante un trattamento con soluzioni acide (HNO_3 , HF) che dissolvono il supporto, seguito da filtrazione e essiccazione [56]. L'attacco del deposito con

soluzioni acide può contribuire positivamente all'eliminazione di una parte delle particelle metalliche attaccate alle estremità dei tubi.

Meccanismi di crescita

I veri meccanismi di crescita dei nanotubi sono per il momento sconosciuti e vi sono con tutta probabilità grandi differenze tra la formazione di SWNT o di MWNT, tra nanotubi prodotti mediante arco elettrico o via CVD, e addirittura tra nanotubi prodotti via CVD in condizioni operative differenti. L'unico dato che pare essere sicuro è che la formazione dei nanotubi sia strettamente legato alla presenza di particelle metalliche di taglia nanometrica, avente la funzione di promotori del processo di crescita.

SWNT

Alcune simulazioni al computer hanno dimostrato che, durante la crescita dei SWNT nei processi ad alta temperatura (laser o arco elettrico), l'estremità del tubo resta aperta, e che la sua chiusura comporta la terminazione del processo di crescita. Per i nanotubi prodotti mediante CVD la teoria più accreditata è quella conosciuta sotto il nome di "meccanismo yarmulke", proposta da Smalley. Secondo questa teoria la prima tappa della crescita del tubo è la formazione di uno strato emisferico di carbone sulla superficie del catalizzatore. Il carbone adsorbito sulla superficie libera del catalizzatore diffonde nel volume della particella, la attraversa, e una volta arrivato dall'altro lato "spinge" la calotta ad allontanarsi dalla particella metallica, formando le pareti del nanotubo. Se, al contrario, le condizioni operative sono sfavorevoli alla crescita del tubo, la particella viene coperta da una serie di strati concentrici di carbone che danno luogo alla tipica struttura "a cipolla" che viene spesso ritrovata mescolata ai nanotubi.

MWNT

Il meccanismo di crescita dei MWNT è, come quello dei SWNT, sconosciuto. Il dibattito tra i ricercatori è ancora aperto, e differenti teorie sono state proposte per spiegare la formazione dei tubi concentrici. Le possibili interpretazioni sono molte ed è probabile che tutti i meccanismi proposti possano avere luogo in condizioni diverse. In generale tutte le teorie sono concordi sull'aspetto di base del meccanismo: il carbonio (proveniente dalla decomposizione dell'idrocarburo nel caso della CVD o dalla vaporizzazione della grafite nel caso dell'arco elettrico e del laser) è adsorbito sulla superficie libera del catalizzatore e diffonde all'interno della particella per alimentare la crescita del tubo. A partire da questo schema vi sono innumerevoli possibili varianti: la particella può restare al suo posto ed avere la funzione di "base" per la crescita del tubo (meccanismo "base-growth") oppure allontanarsi dal supporto, al quale resta collegata tramite il tubo (meccanismo "tip-growth") (*Fig. 34*). Nel primo caso il risultato finale sarà un tubo chiuso da una calotta in carbone, nel secondo caso sarà invece chiuso dalla particella di catalizzatore (lei stessa spesso ricoperta di carbone) (*Fig. 36*).

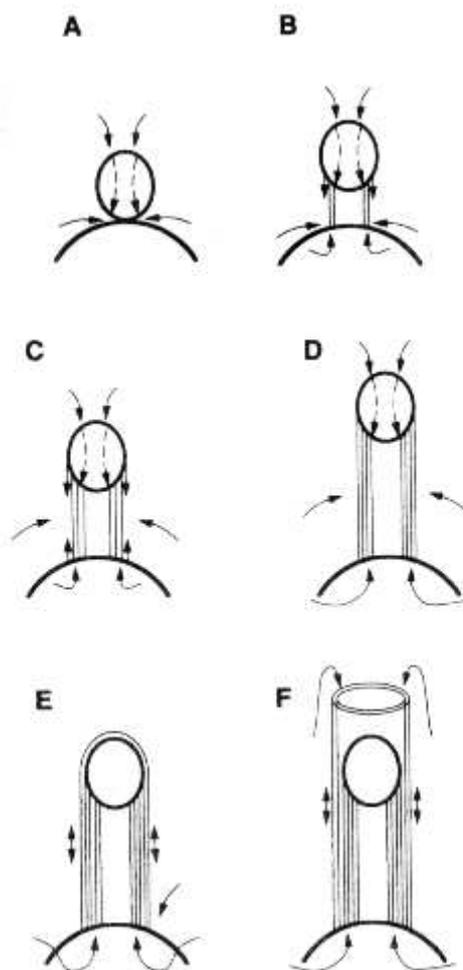


Figura 34 Schema di uno dei possibili meccanismi di crescita di un MWNT a partire da una piccola particella di catalizzatore e una più grande, che svolge anche la funzione di support (immagini A,B,C e D). Il carbonio che costituisce il tubo può giungere sia dalla particella più piccola (meccanismo "tip growth") sia da quella più grande ("base growth"). L'eventuale formazione di una calotta di carbone sulla superficie della particella più piccola (E) causa la sua disattivazione e la crescita può continuare solamente mediante il meccanismo "base growth"(F).

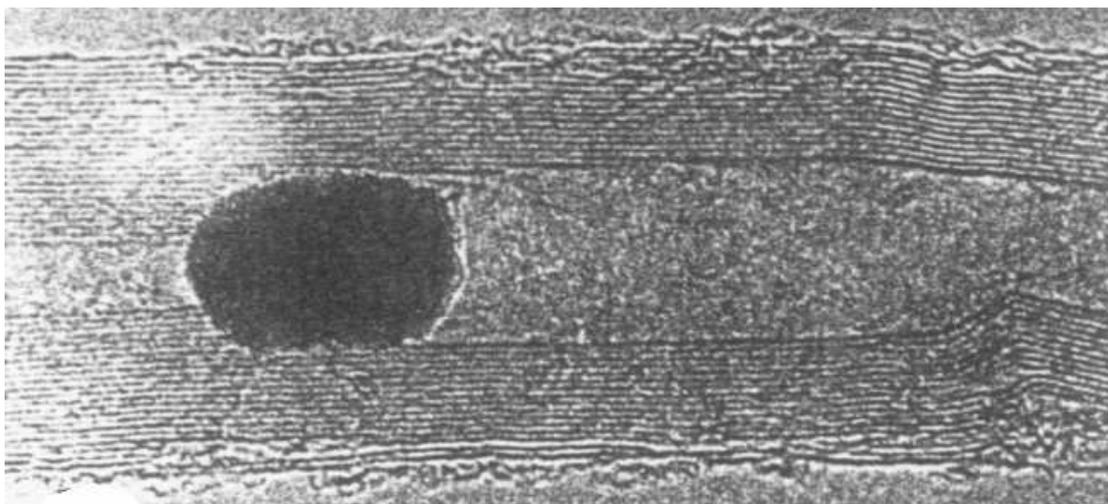


Figura 35 MWNT con una particella all'interno, corrispondente alla fase "F" del meccanismo proposto.
[61]

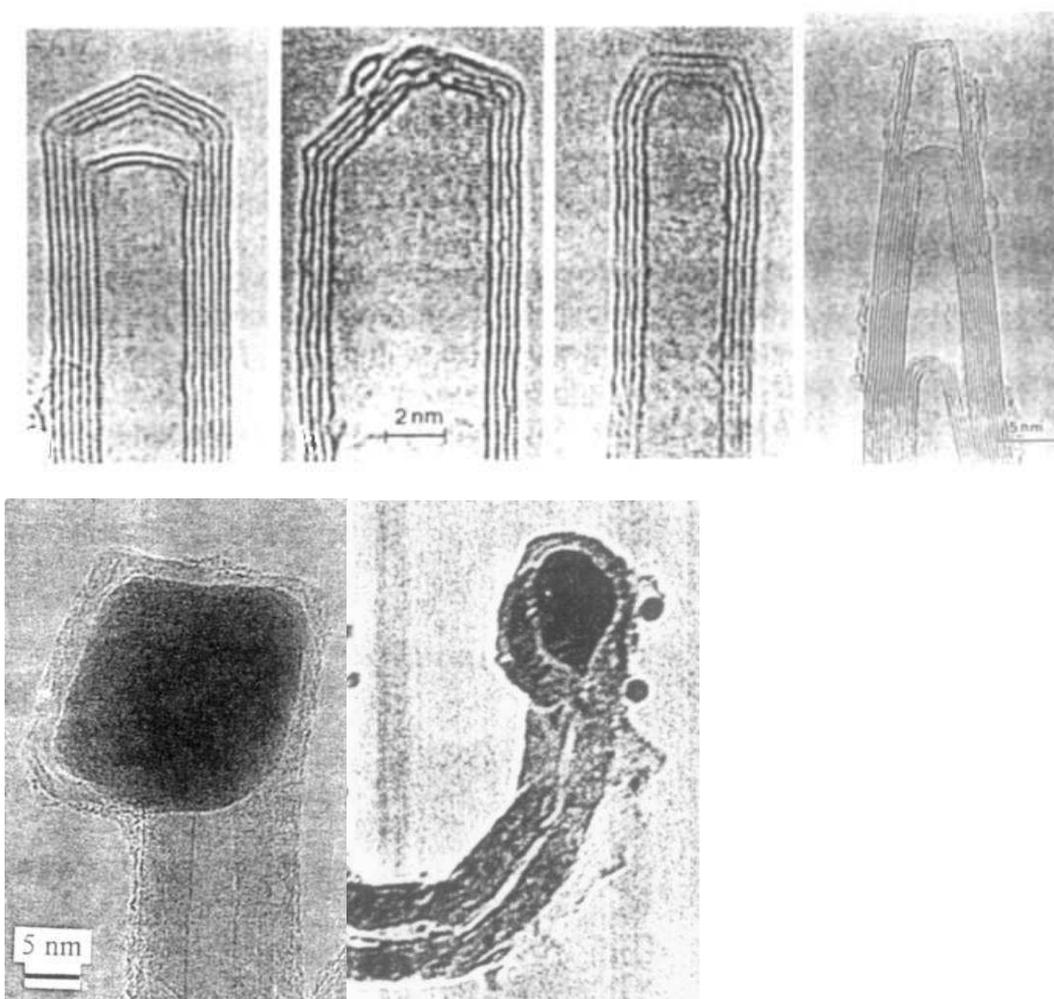


Figura 36 Esempi delle differenti forme della parte terminale di un nanotubo MWNT, con o senza particella di catalizzatore all'estremità. Nelle immagini la particella di catalizzatore è coperta da diversi strati concentrici di carbonio.[62-64]

Pare che la formazione di SWNT piuttosto che di MWNT dipenda dalla tappa cineticamente determinante nel processo di crescita. Se la tappa determinante (cioè la più lenta) è quella della diffusione del carbonio all'interno della particella si avrà crescita preferenziale di MWNT, mentre se la tappa più lenta è l'alimentazione di carbonio alla particella di catalizzatore si ha formazione preferenziale di SWNT [52].

Nanocompositi polimero metallo

Polveri metalliche iperfini possono essere utilizzate per la fabbricazione di compositi polimerici nanostrutturati. In tali materiali, le nuove proprietà dei metalli mesoscopici vengono utilizzate per fornire ai materiali plastici caratteristiche funzionali avanzate. Questa nuova classe di materiali si offre ad un ampio numero di applicazioni. Le applicazioni dei nanocompositi metallo-polimero risultavano originariamente limitate alla preparazione di membrane catalitiche non porose, basate su dispersioni di nanopolveri di catalizzatori eterogenei (Pd, Pt e loro leghe) in polimeri idrofili (PVP, PVA, PEO, ecc.). Questi sistemi sono caratterizzati da una attività catalitica superiore a quella prevedibile sulla base del solo aumento di area di superficie (effetto supercatalitico) e di una selettività e specificità diversa da quella caratteristica delle analoghe polveri micrometriche, dovuta alla prevalenza del comportamento dei siti agli spigoli ed ai vertici dei cristalli su quello relativo ai siti dei piani basali. Oggi vengono riconosciuti a questi materiali una miriade di potenzialità applicative in svariati settori tecnologici. Tra queste particolarmente importanti sono le applicazioni nei settori dell'ottica, delle microonde e della sensoristica. Plastiche ottiche (es. PC, PMMA, PS) caricate con microcluster metallici possono essere utilizzati sia come filtri colore che assorbitori per l'UV. Caricando la matrice con nanocariche metalliche, si ha profonda incidenza sulle caratteristiche meccaniche tipiche della matrice polimerica (transizione vetrosa, cristallinità, proprietà barriera, etc) aprendo la strada verso l'applicazione dei nanocompositi corrispondenti, nei più svariati campi.

Preparazione delle nanoparticelle metalliche

TECNICA TOP-DOWN: è basata su tecniche di miniaturizzazione mediante litografia a fasci di elettroni, ioni o raggi X. In particolare, un monolite viene progressivamente tagliato in modo da generare prima un 'quantum well' (struttura bidimensionale, cioè con sole due dimensioni finite), quindi ad un 'quantum wire' (struttura monodimensionale, con una sola dimensione finita) ed infine ad un 'quantum dot' (struttura zerodimensionale, in cui tutte le dimensioni sono in scala nanometrica).

TECNICA BOTTOM-UP: la nanostruttura è generata per addizioni successive di atomi. La tecnica è basata su procedure chimiche vale a dire di precipitazione da fase vapore o da solidi e liquidi sovrassaturi. I metodi di miniaturizzazione non sono al momento in grado di produrre nanostrutture con una dimensione inferiore ai 100nm per limitazioni legate principalmente alla capacità di focalizzazione dei fasci. I metodi nanochimici sono i più adeguati in quanto consentono la produzione di quantità massive di materiale nanostrutturato, si offrono ad un trasferimento su ampia scala e consentono il controllo della dimensione delle strutture fin da un livello atomico o molecolare.

Dispersione delle nanoparticelle nel polimero

Particolarmente importanti sono la dimensione e la forma per ottenere delle proprietà predefinite del nanomateriale.

Allo stato attuale due tecniche, nell'ambito ristretto dei nanocompositi metallo-polimero, vengono usualmente citate in letteratura, ovvero:

- metodo di sintesi **In-Situ**;
- metodo di sintesi **Ex-Situ**.

Nel metodo in-situ le nanoparticelle vengono generate direttamente in seno alla matrice polimerica dalla decomposizione di un precursore metallico. Prima il monomero viene polimerizzato in soluzione con gli ioni metallici, quindi il metallo viene ridotto per l'ottenimento

delle nanoparticelle. Questa seconda fase può essere condotta attraverso riduzione chimica, termica o fotoindotta.

Nella tecnica ex-situ, prima le nanoparticelle sono prodotte attraverso metodo di sintesi chimica, quindi vengono distribuite nella soluzione da polimerizzare.

Si pensi alla possibile applicazione di nanocluster isolati di metallo con proprietà ferromagnetiche incorporate in una matrice dielettrica polimerica. Tali piccoli aggregati di atomi possono fungere da semplici bit con valori dipendenti dal momento magnetico assumibile in accordo con la direzione del campo magnetico esterno. Si possono immaginare le potenzialità di una simile applicazione nel campo del DATA STORAGE.

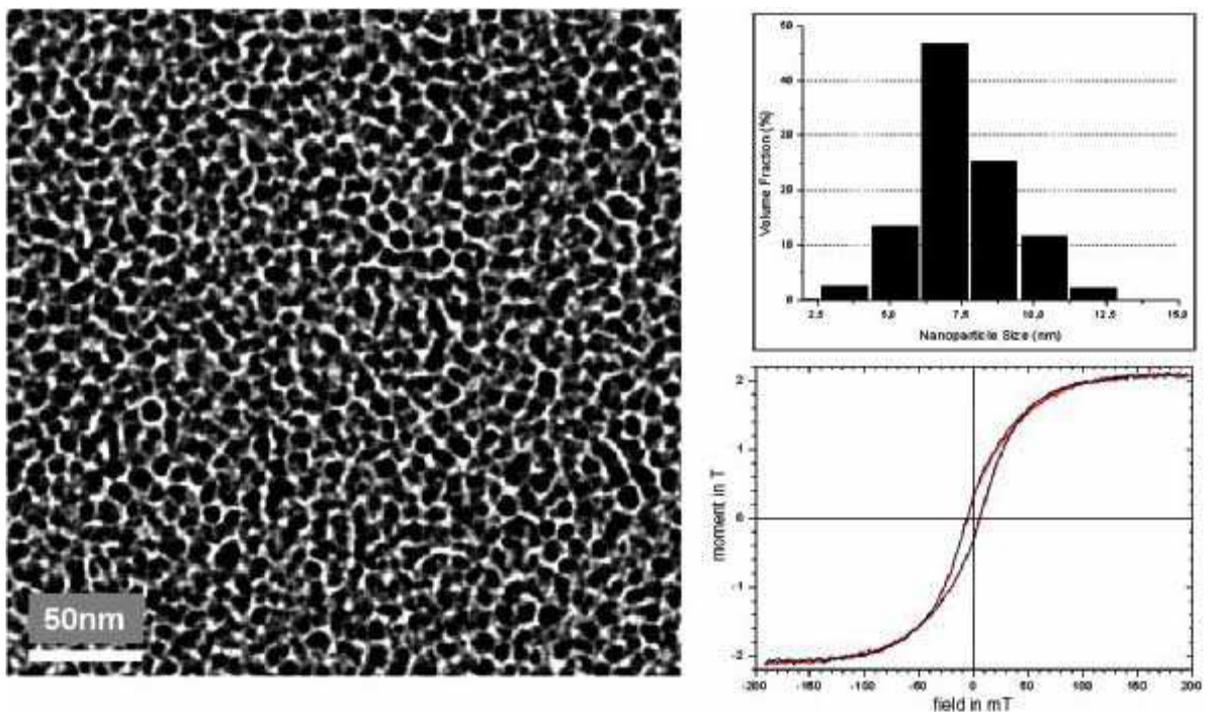


Figura 37 Immagine TEM di un nanocomposito soft di Teflon con particelle metalliche in lega ternaria Fe-Ni-Co. La distribuzione delle dimensioni delle particelle nella matrice polimerica è stretta e centrata a 6-8 nm. A destra è riportata la curva di magnetizzazione, tipica di un dominio singolo, delle particelle in lega ternaria disperse in 3D nel Teflon.

Immagine TEM di un nanocomposito soft di Teflon con particelle metalliche in lega ternaria Fe-Ni-Co. La distribuzione delle dimensioni delle particelle nella matrice polimerica è stretta e centrata a 6-8 nm. A destra è riportata la curva di magnetizzazione, tipica di un dominio singolo, delle particelle in lega ternaria disperse in 3D nel Teflon.

MATERIALI E METODI

Materiali

I materiali impiegati durante la sperimentazione sono stati molteplici. Nel caso dei compositi a matrice termoindurente è stato utilizzato sempre il medesimo rinforzo, della **montmorillonite**, un fillosilicato contenente alluminio e magnesio e caratterizzato da una particolare struttura cristallina, dovuta alla sovrapposizione di lamine di pirofillite.

È un componente primario di molte argille e si trova come elemento principale nella bentonite, un'argilla a grana finissima, derivata, probabilmente, da una cenere vulcanica più o meno intensamente alterata da azioni idrotermali. Essa è presente inoltre nei terreni argillosi originatisi dal disfacimento di graniti e di rocce eruttive povere di silice.

La montmorillonite si presenta in forma di minutissime squame, spesso riunite in masse terrose microcristalline, untuose al tatto, friabili, dotate di un notevole potere assorbente e solubili negli acidi.

Una particolare proprietà di questo materiale è la tissootropia, cioè quella caratteristica peculiare di poche argille di dar luogo, quando viene dispersa nell'acqua con opportuna concentrazione, a delle sospensioni di tipo colloidale. Queste sospensioni se agitate si mantengono allo stato liquido, denominato sol, ed assumono invece una certa consistenza, chiamata gel, se lasciate in stato di riposo. Inoltre, se sono iniettate sotto pressione in terreni porosi impregnati di acqua, penetrano profondamente in essi attraverso le fessure ed i vuoti, occludendoli e svolgendo un'azione impermeabilizzante.

La montmorillonite è un importante minerale industriale e viene utilizzata, tra l'altro, per l'elevato potere assorbente nella purificazione dei carburanti, degli oli minerali e delle acque, dopo un'opportuna attivazione. Trova impiego anche nell'industria delle ceramiche, della carta, dei saponi, della gomma e dei coloranti.

Il reticolo cristallino della montmorillonite è formato da uno strato centrale ottaedrico, d'allumina o magnesia, fuso a due strati tetraedrici esterni di silice tramite i vertici, in modo che gli ioni ossigeno dello strato ottaedrico appartengano anche allo strato tetraedrico.

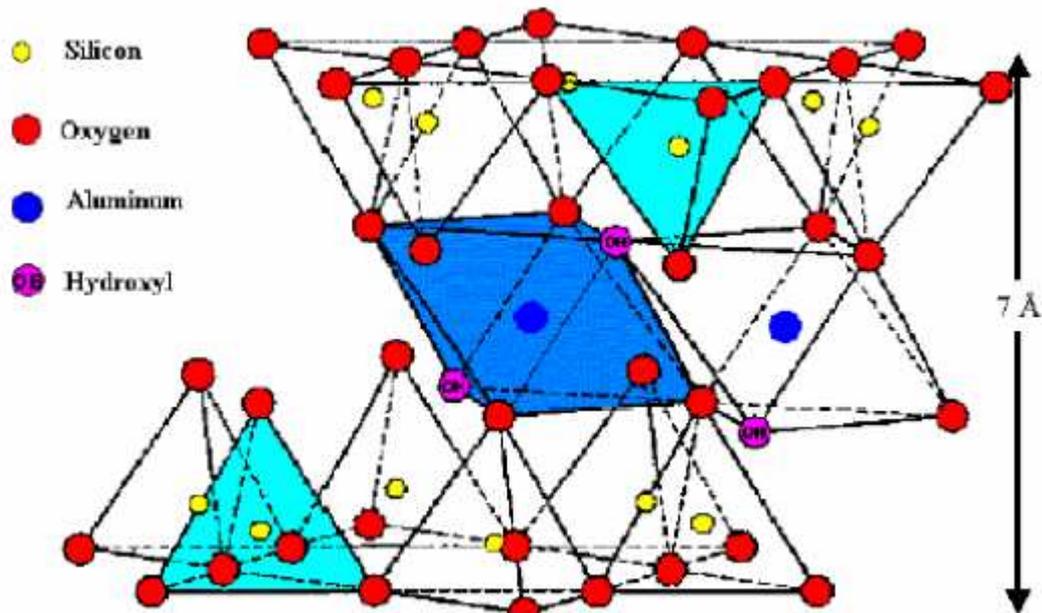


Figura 38 Struttura della montmorillonite

Lo spessore degli strati dei silicati lamellari è di circa 1 nm e le dimensioni laterali possono variare da 300 angstrom a diversi micron, a seconda del silicato. Queste lamine si organizzano a formare pile con un regolare gap di Van der Waals chiamato interstrato o galleria.

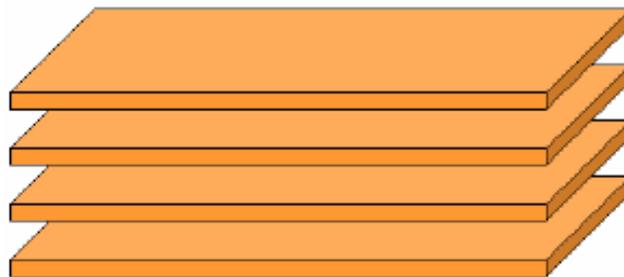


Figura 38 Lamine ed interstrati

I cristalli lamellari sono caratterizzati dalla presenza all'interno dell'interstrato, ovvero lo spazio compreso tra le lamine, di ioni e molecole di acqua che sono legati da legami di tipo ione - dipolo. La presenza di questi ioni è dovuta al fatto che le lamine dell'argilla non sono neutre ma presentano delle cariche residue, generate dalla sostituzione isomorfa degli atomi costituenti il cristallo (alluminio al posto del silicio e magnesio al posto dell'alluminio) e compensate dagli ioni intercalati. Esistono, infatti, due famiglie di argille, quella cationica,

avente cariche residue negative, e quella anionica, caratterizzata da cariche residue positive. Nella montmorillonite la parziale sostituzione isomorfa di atomi monovalenti o bivalenti con alluminio fa sì che ci sia un eccesso di cariche negative all'interno degli strati, controbilanciate da cationi alcalini o alcalino-terrosi intercalati nell'interstrato.

La superficie di un'argilla è normalmente idrofila ed è quindi difficile far diffondere un polimero all'interno delle lamine. Bisogna quindi modificare organicamente la superficie delle argille rendendola organofila. Si utilizzano a tal fine delle opportune molecole con una testa idrofila, che si aggancia alla superficie dell'argilla, ed una catena alifatica, che rende lipofila la galleria favorendo l'intercalazione del polimero. Il tipo di compatibilizzante dipende dal tipo di argilla, se è anionica o cationica, mentre a volte si utilizzano gli amminoacidi, che hanno una doppia funzionalità.

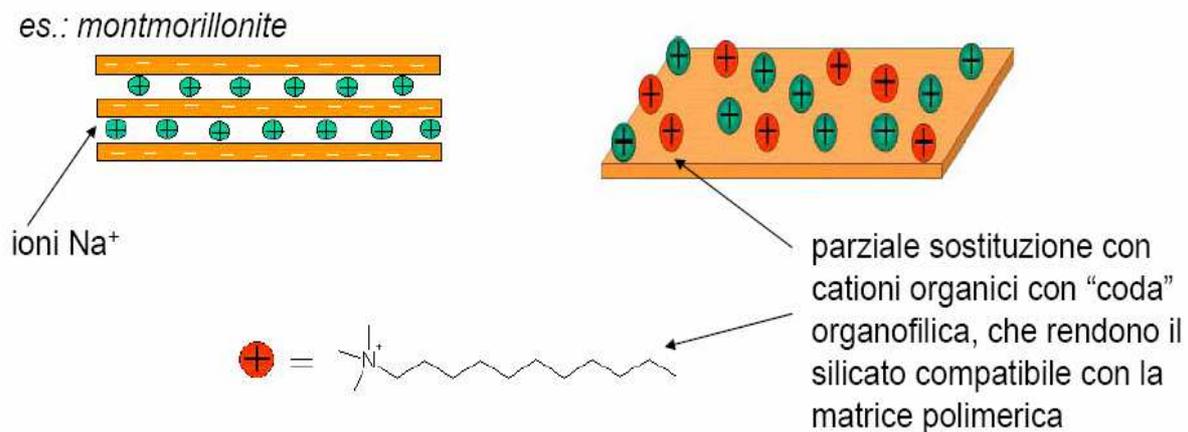


Figura 39 Schema sostituzionale

Essendo le argille modificate organofiliche, la loro energia superficiale è più bassa rispetto a quella delle argille non modificate ed è quindi più compatibile con quella dei polimeri organici. In ben definite condizioni sperimentali questi polimeri possono essere intercalati all'interno delle gallerie. Quando i cationi idratati sono scambiati con cationi organici di solito si ha una maggiore spaziatura tra gli strati. In un dato range di temperature, infatti, sono solo due i parametri che definiscono lo spazio d'equilibrio tra gli strati: la capacità di scambio cationico del silicato lamellare, che influenza l'impacchettamento delle catene, e la lunghezza delle catene delle code organiche, che favorisce lo sviluppo spaziale della struttura.

La carica utilizzata nella sperimentazione è stata la DELLITE® 43B, una nanoclay derivante da una montmorillonite naturale, purificata intensamente e modificata con un sale ammonico quaternario, al fine di renderla compatibile con il polimero e favorire l'intercalazione tra le lamelle impilate del fillosilicato. Questa carica è un additivo per polimeri e viene usata per migliorare alcune proprietà fisiche, termiche e meccaniche della matrice stessa. Viene utilizzata, di solito, con le resine poliesteri ma anche con le epossidiche, le acriliche, le poliolefine, il polistirene, l'etilene vinil-acetato ed ogni tipo di elastomero.

I vantaggi apportati da questa nanocarica sono:

- Barriera all'ossigeno, alla CO₂ e al vapor d'acqua
- Stabilità termica
- Durezza
- Riduzione del punto di frattura allo stato fuso
- Resistenza ai solventi e ai prodotti chimici
- Diminuzione del peso
- Ritardante di fiamma

L'inserimento della carica all'interno della matrice polimerica varia in base al tipo di matrice impiegata. Con i polimeri termoindurenti si miscela la quantità desiderata di **Dellite® 43B** con la resina e si aggiungono in seguito l'agente reticolante e gli altri additivi. In questo caso la quantità di carica non supera il 5 % del peso complessivo del composto. Le proprietà della montmorillonite sono riportate nella tabella seguente:

Montmorillonite	
	
Classificazione <u>Strunz</u>	VIII/H.19-20
Formula chimica	$(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$
Proprietà cristallografiche	
Gruppo cristallino	
Sistema cristallino	monoclino
Classe di simmetria	prismatica
Parametri di cella	a = 5.17, b = 8.94, c = 9.95
Gruppo puntuale	2/m
Gruppo spaziale	C 2/m
Proprietà fisiche	
Densità	1,7-2 g/cm ³
Durezza (<u>Mohs</u>)	1-2
Sfaldatura	perfetta secondo {001}
Frattura	
Colore	bianco, bianco-grigio, giallo, brunastro, verdastro, rosa e bluastro
Lucentezza	fievole
Opacità	non trasparente
Riflessi	bianca
Diffusione	molto abbondante

Per quanto concerne, invece, le matrici termoindurenti, è stata utilizzata una resina **poliestere insatura**, commerciale, per la realizzazione di film, coating e bulk. La resina poliestere è la resina più economica e la più conosciuta. E' ottenuta artificialmente, è molto viscosa ed appare simile alle resine vegetali. Come tutte le resine sintetiche non viene commercializzata come tale, ma ne vengono venduti i suoi precursori nella forma di due componenti separati, l'oligomero e l'agente reticolante, che vengono miscelati al momento dell'uso.

A differenza di altre resine molto utilizzate, come ad esempio la epossidica, quella presa in esame presenta un tempo di utilizzo dopo catalisi, noto come pot life, relativamente breve. Inoltre, mentre nei sistemi epossidici l'indurimento avviene associando la resina con l'indurente, che diventa parte integrante del prodotto finito, in quanto le molecole dei due componenti formano nuovi complessi molecolari a catena lunga, nella resina poliestere è il catalizzatore ad innescare la reazione, che avviene tra le molecole di resina già presenti. Alla resina viene aggiunta una quantità di catalizzatore che varia in base alla temperatura, da un minimo dell'1 % ad un massimo del 3 % in peso, e la rende estremamente dura. Ciò comporta caratteristiche prestazionali buone ma non eccezionali e ne è frequente l'utilizzo, ad esempio, in laminazioni di scafi appunto in vetro-resina.

Altri impieghi sono la base per gli adesivi, la matrice nei materiali compositi, le condotte ed i pannelli edilizi, le resine a scambio ionico per la purificazione dell'acqua e la sostituzione al posto del piombo nella realizzazione di piccole statue.

Il catalizzatore impiegato nella sperimentazione, il metil - etil chetone perossido, è stato fornito insieme alla resina ed è stato aggiunto in percentuali prossime al 2 %.

Viene chiamato catalizzatore un generico composto in grado di modificare la velocità di una reazione chimica senza essere consumato alla fine della reazione stessa. La modifica è nella stragrande maggioranza dei casi un aumento di velocità, e l'effetto è tale da rendere possibili reazioni che in condizioni normali non procederebbero in maniera apprezzabile.

In generale, un catalizzatore modifica il meccanismo di reazione della reazione a cui partecipa e generalmente si adopera per abbassare il salto di energia potenziale, detto energia di attivazione, che i reagenti devono avere per raggiungere uno stato di transizione.

Per la realizzazione, invece, delle schiume nanocaricate a matrice termoindurente, sono state utilizzate **polveri di resina epossidica o epossipoliestere**, in particolare si tratta di resine commerciali (3M Scotchkote 206N), disponibili in commercio sotto forma di polvere verde, che cura in temperatura e che trova la sua applicazione principe come coating per proteggere i metalli dalla corrosione

Vista la tecnologia di schiumatura realizzata (schiumatura allo stato solido), la scelta della polvere è fondamentale; infatti, è necessario che la polvere abbia una temperatura di transizione vetrosa sufficientemente alta da poter garantire la sua densificazione attraverso la compattazione a freddo evitando l'insorgere di fenomeni di degrado nel materiale. Durante la successiva fase di ebollizione, la resina polimerizza e le bolle diventano sempre più stabili. La temperatura tuttavia non deve essere eccessivamente alta al fine di evitare che la resina bruci o si degradi, infatti, in questo caso la cinetica sarebbe più veloce della polimerizzazione.

Per quanto riguarda, invece, i materiali utilizzati per la fabbricazione e la caratterizzazione di nanocompositi a matrice termoplastica, come matrici sono stati scelti polimeri ad alte prestazioni, tipicamente utilizzati per applicazioni tribologiche: **poliammide 6 (Durethan B30S)**, **poliammide 66 (Durethan A31)** e **POM (Delrin 500)**. Le matrici termoplastiche sono state miscelate con differenti percentuali in peso di diverse nanocariche: **silica, allumina, biossido di titanio e nanotubi di carbonio (CNT)**.

Strumentazioni

Di seguito si riportano invece le principali strumentazioni utilizzate per la fabbricazione dei diversi campioni e per la successiva fase di caratterizzazione.

La **bilancia utilizzata** in diverse fasi della sperimentazione è il modello BP 211D della Sartorius e la struttura è riportata nello schema seguente:

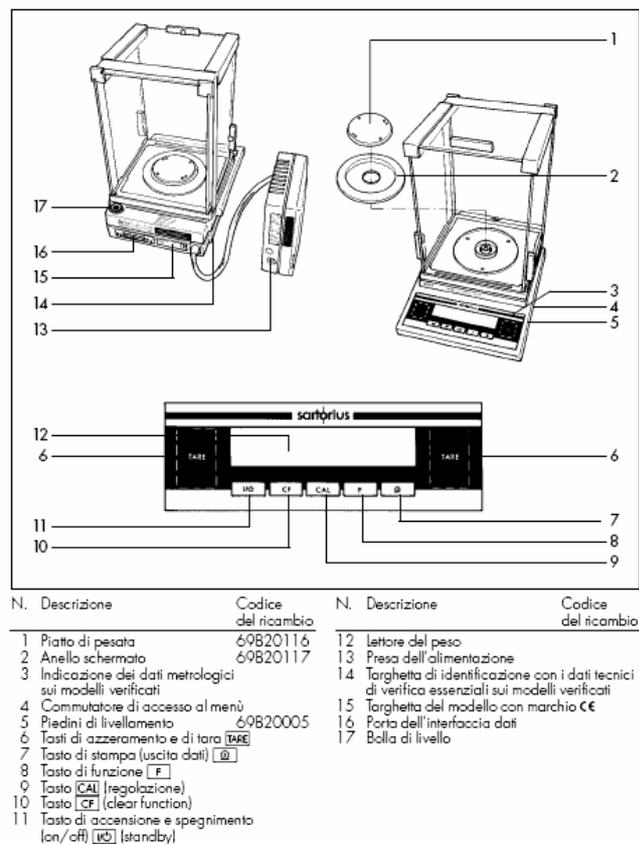


Figura 40 Bilancia analitica

La miscelazione, fase di fondamentale importanza per la realizzazione di nanocompositi, è più volte stata realizzata attraverso un **agitatore elettromagnetico** (modello F60 della FALC) proprio per rendere il più omogeneo possibile il composto, al fine di favorire, per mezzo degli sforzi di taglio indotti dai magneti in rotazione, la delaminazione della montmorillonite e la conseguente penetrazione del polimero tra le lamelle. Risultano aumentati di conseguenza la superficie all'interfaccia tra la matrice ed il rinforzo ed il livello di dispersione delle cariche.

Questo particolare agitatore produce dei campi elettromagnetici che mettono in rotazione appositi magneti che vanno inseriti nella soluzione da miscelare. Possiede inoltre una piastra in alluminio in grado di scaldare il composto, se necessario, ma durante la sperimentazione questa funzione non è stata utilizzata. Il numero di giri al minuto e la temperatura si possono impostare attraverso due manopole collocate sul lato anteriore del dispositivo. Le specifiche tecniche sono riportate nella scheda che affianca l'immagine:



Figura 41 Stirrer Magnetico

Per dosare il composto miscelato (resina-nanocariche) e poterlo stendere sopra i substrati è stato utilizzato uno stepper della Socorex con due differenti siringhe. Questo strumento consente di dosare perfettamente la quantità di liquido utilizzata grazie ad una rotella che indica il volume uscente in ogni avanzamento e ad un grilletto che fa avanzare lo stantuffo un passo alla volta. Per avere una maggiore precisione, è stata utilizzata una siringa dosatrice piccola per versare le giuste quantità di catalizzatore ed una media per depositare la quantità desiderata del composito sul substrato. Il rapporto tra le due siringhe è di 1 ml a 5 ml, a parità di step di avanzamento.

La deposizione uniforme del composto su substrati, più volte realizzata nel corso delle sperimentazioni, è stata possibile per mezzo uno **spin-coater** della Chemat Technology, il modello KW-4° riportato nella foto 3.14.



Figura 42 Spin Coater

Con questa tecnica, a causa della forza centrifuga dovuta alla rotazione del supporto, il composto tende a stendersi ricoprendo uniformemente la superficie del substrato. Il liquido in eccesso, invece, è spinto all'esterno del disco rotante e viene espulso. Lo spin-coater è costituito da un piccolo supporto rotante con un foro praticato al centro, attraverso cui viene realizzato il vuoto in modo da tenere il substrato da ricoprire aderente al supporto. Un coperchio garantisce la sicurezza per l'operatore e la generale pulizia dell'ambiente circostante. Lo strumento permette di controllare sia la velocità, in un range variabile tra 500 ed 8000 rpm, che la durata della rotazione, tra 0 e 60 secondi. In particolare consente di impostare due valori per questi parametri ed in modo automatico vengono ripetuti consecutivamente l'uno all'altro. Nella prima fase, di deposizione, la velocità massima effettiva raggiunge i 2500 rpm e la rotazione avviene al massimo per 18 secondi. Il composto si stende su tutto il provino ma in modo disuniforme. La

seconda fase, più precisa, consente di regolare lo spessore del rivestimento per cui la velocità può raggiungere gli 8000 rpm e la durata in funzionamento fino a 60 secondi. Questo metodo di deposizione viene utilizzato in alcuni casi per realizzare più strati uno sopra l'altro, a patto di eseguire il trattamento termico tra i vari rivestimenti.

Per la fase successiva di polimerizzazione della resine, è stato utilizzato un **forno di tipo a muffola**. La temperatura massima del forno Nabertherm è di 1200°C e permette di impostare dei programmi di temperatura. La camera è profonda 38 mm, larga 20 mm e alta 20 mm. Una termocoppia consente di conoscere la temperatura all'interno della camera con un'approssimazione di 5°C.

Per lo stampaggio dei provini in nanocomposito, a matrice termoplastica, è stata utilizzata una **Pressa elettrica per stampaggio ad iniezione *Fanuc Roboshot S-2000i 50B***

Le principali caratteristiche di questa pressa sono:

- Azionamento totalmente elettrico (e non idraulico)
- Forza di chiusura di 50 t
- Capacità di lavorare materiali caricati (e dunque abrasivi per il sistema di stampaggio)

Caratteristiche del gruppo di chiusura:

- chiusura: ginocchiera a 5 punti
- dimensioni piastre porta stampo: 500x460 mm²
- corsa di apertura stampo: 250 mm
- luce tra le colonne: 360x320 mm²

Caratteristiche del gruppo di iniezione:

- massimo volume iniettabile 50 cm³
- massima pressione di iniezione 210 MPa



Figura 43 Pressa per stampaggio ad iniezione.Fanuc totalmente elettrica

Macchina universale per prove meccaniche

La macchina universale per prove meccaniche consente di eseguire diverse tipologie di prove meccaniche tra cui: trazione, compressione, flessione a tre punti, indentazione.

Tale macchina ha una capacità di 50 KN ed è composta da un telaio con piano d'appoggio del pezzo e da una traversa mobile movimentata da motori elettrici passo-passo ad alta precisione. I dati misurati dalla macchina sono successivamente elaborati da un computer mediante l'uso di un software apposito.



Figura 44 Macchina per prove meccaniche

Il software utilizzato è il TestWorks 4: esso permette di associare, ad un'elevata velocità d'uso, la massima flessibilità.

Per la descrizione di tutte le caratteristiche si seguiranno i seguenti step:

- Unità di carico
- Automazione integrata
- Accessori

UNITA' DI CARICO

Telaio di prova, materiale MTS Alliance RT/50, modello 100087598 costituito da:

- sistema di prova universale da tavolo con capacità nominale di 50kN;
- guida esclusiva della traversa su sei punti: due colonne ed una vite con cuscinetti a ricircolazione di sfere, classe 50, su ciascun lato;
- azionamento delle viti con motore AC a bassa inerzia e senza spazzole;
- struttura completamente metallica;
- pannello per l'operatore con comandi per il posizionamento della traversa, inizio/fine/pausa della prova e display digitale con visualizzazione dello stato del sistema, risultati ed indicazione se entro la banda di tolleranza;

- rilevatore dei limiti della posizione della traversa senza contatto;
- elettronica di controllo con tecnologia avanzata DSP, velocità di acquisizione max di 100 Hz per canale;
- risoluzione a 24 bit con qualunque velocità di acquisizione;
- sistema antirotazione per il montaggio della cella di carico
- misura assoluta della posizione della traversa mediante encoder ad alta risoluzione.

AUTOMAZIONE INTEGRATA

Il software utilizzato per l'acquisizione dei dati è il TestWorks V.4.07, mod. 100089755 con interfaccia utente Windows. Esso consente il controllo completo della stazione di prova ed è dotato delle seguenti caratteristiche:

- metodi di prova standard (secondo ISO e ASTM) per trazione, compressione, flessione, laminazione, taglio, FIMEC, e scivolosità;
- pannello di controllo virtuale per la completa movimentazione della traversa via software e la visualizzazione dei valori programmati per la prova;
- visualizzazione in tempo reale del grafico di prova in modalità autoranging senza alcun intervento dell'operatore;
- controllo prova in regime di corsa;
- totale esportabilità dei dati e dei risultati in ambiente Office;
- statistiche dei risultati;
- completa elaborazione grafica;
- grafici interattivi con tutte le unità di misura ingegneristiche;
- salvataggio dei grafici di prova come file immagine;
- "Formula Calculator" per una semplice generazione di formule speciali;
- Autodiagnostica completa;
- Compatibilità con sistemi operativi Windows 2000/XP Pro;
- Velocità di acquisizione dati fino a 1000 HZ per canale;
- Modalità di acquisizione multipla;
- Gestione dell'acquisizione programmabile per ogni gradino di prova;
- Criteri di acquisizione a frequenza fissa o ad incrementi determinati della variabile.

ACCESSORI

- Cella di carico serie Interface, modello 1000090865, con elementi di misura in lega speciale Nichel Cromo ad alta resistenza a fatica ed autocompensati in temperatura:

Capacità nominale (trazione/compressione)	± 10kN
Riconoscimento e calibrazione	Automatici
Max sovraccarico	150% senza spostamento di zero
Accuratezza del trasduttore	0.04%
Isteresi	0.03%
Creep	0.025%

- Cella di carico serie Interface, modello 100024677, con elementi di misura in lega speciale Nichel Cromo ad alta resistenza a fatica ed autocompensati in temperatura:

Capacità nominale (trazione/compressione)	± 50kN
Riconoscimento e calibrazione	Automatici
Max sovraccarico	150% senza spostamento di zero
Accuratezza del trasduttore	0.04%
Isteresi	0.03%
Creep	0.025%

Prova FIMEC

La prova FIMEC (Flat-top Cylinder indenter for Mechanical Characterization) è una prova non distruttiva, utile per la caratterizzazione meccanica locale. Lo strumento utile per la realizzazione della prova di indentazione strumentata è composto da una base sulla quale è posto il provino e da una traversa mobile alla quale è solidale una cella di carico ed ad essa una punta cilindrica a testa piatta solitamente in carburo di tungsteno (tenuta da un opportuno portapunta) a diametro variabile. È possibile impostare la velocità di movimentazione della traversa mobile e quindi di penetrazione della punta all'interno del campione, contemporaneamente una cella di carico registra il carico che il materiale oppone alla penetrazione della punta., ovviamente è possibile ottenere anche diagrammi sforzo-penetrazione del materiale sottoposto alla prova.

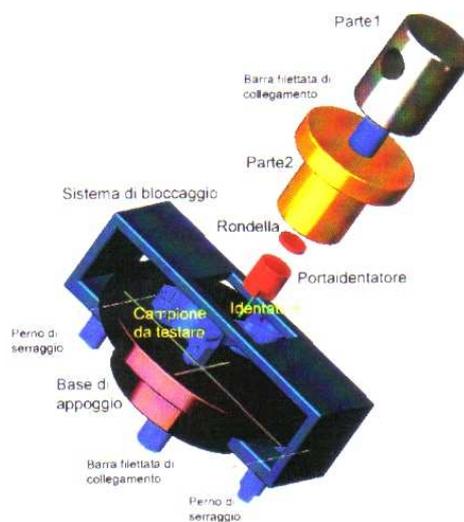


Figura 45 esplosivo di un sistema punta-portapunta per prove FIMEC

Un esempio della curva sforzo-penetrazione tracciata dal software è riportata in figura. Da questo tipo di curve è possibile ottenere, per i materiali metallici, utili informazioni circa il comportamento meccanico del materiale, si ottengono infatti informazioni con buona precisione circa il modulo elastico e la tensione di snervamento.

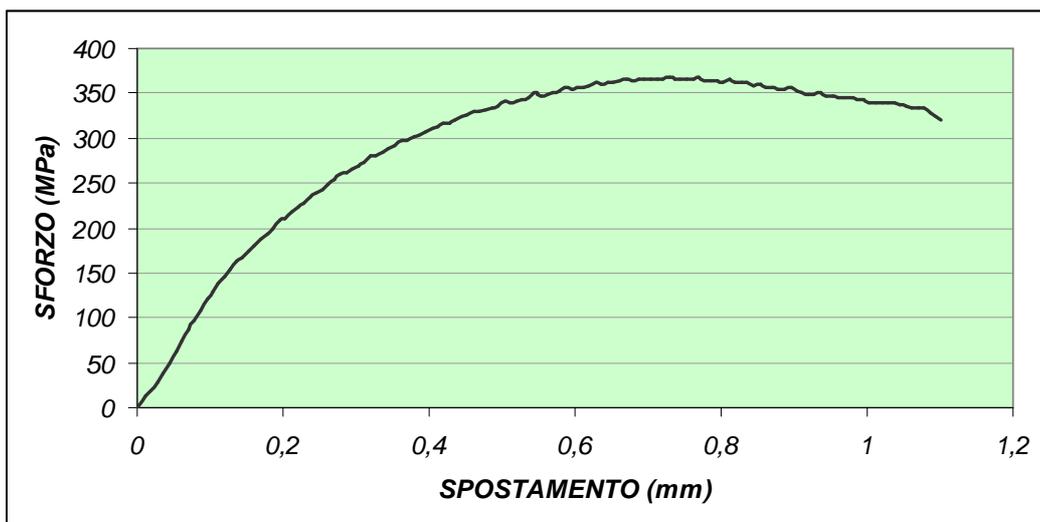


Figura 46 Esempio di Diagramma sforzo-deformazione

Come è intuibile lo stato tensionale indotto dalla penetrazione è piuttosto complesso. Una rappresentazione di tale stato, ottenuto con un'analisi FEM è riportato in figura 47. In quest'analisi è stata simulata la deformazione di un mezzo elasto-plastico in seguito alla penetrazione di un punzone perfettamente rigido.

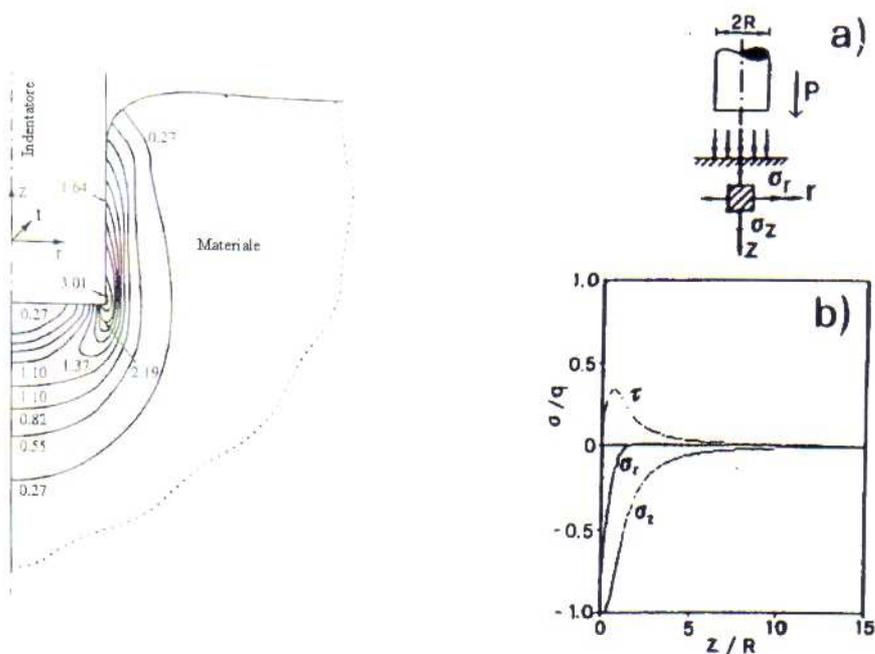


Figura 47 Simulazione FEM della penetrazione. Oltre alla configurazione deformata sono disegnate le curve di Von Mises normalizzate.

Lo stato tensionale nel provino durante la prova di indentazione dipende da alcune condizioni di prova:

- Velocità di penetrazione
- Dimensione del penetratore
- Temperatura di prova

Durante la caratterizzazione del materiale su una superficie occorre fare attenzione alla distanza tra due impronte adiacenti, esse devono essere tali da fare in modo che i campi di stress generati non abbiano sovrapposizione, ed inoltre i punti scelti per l'indentazione non devono essere troppo vicini alla periferia della pasticca in modo da non risentire dell'effetto di bordo.

Le tecniche termoanalitiche

Le analisi termiche sui materiali polimerici danno uno spettro completo del loro comportamento e dell'influenza che variabili ambientali e di processo hanno su di esso. Tra le tecniche di caratterizzazione più diffuse vi sono il DSC (Differential Scanning Calorimeter), il DMA (Dynamic Mechanical Analyser), il TMA (Thermo-Mechanical Analyser), il TGA (Thermo-Gravimetric Analyser) e il DTA (Differential Thermal Analyser). A seconda del materiale che va studiato si possono scegliere tra queste le tecniche più indicate; nel caso specifico sono state effettuate delle prove DSC insieme ad alcune prove DMA.

I risultati che si ottengono con queste prove sono di estrema importanza per caratterizzare materiali polimerici in quanto si ottengono informazioni direttamente correlate alla lavorabilità del materiale e successivamente alle performance del prodotto finito. La principale virtù di queste tecniche di misura è quella di mostrare in maniera estremamente chiara come i materiali polimerici e i loro relativi prodotti finiti rispondono ai trattamenti termici: più esattamente esse misurano e confrontano le proprietà dei materiali, le qualità dei prodotti finiti, la stabilità dimensionale, le temperature di processo ottimali, il comportamento e la resistenza nei vari ambienti. Per maggiore chiarezza sono stati riportati in tabella i principali tra i metodi di misura

sopra elencati e le loro relative applicazioni. Dalla tabella si evince come è possibile in determinati casi effettuare la misura della stessa grandezza utilizzando le diverse prove.

Proprietà fisica misurata	Metodo di analisi termica
Massa	Analisi termogravimetrica (Thermogravimetric analysis) - TGA
Massa	Analisi gas evoluto (Evolved gas analysis) - EGA
Temperatura	Analisi termica differenziale (Differential termal analysis) - DTA
Temperatura ed entalpia	Calorimetria a scansione differenziale (Differential scanning calorimetry) - DSC
Dimensioni	Analisi termomeccanica (Thermomechanical analysis) -TMA
Proprietà acustiche	Termosonimetria (Thermosonimetry)
Proprietà ottiche	Termoptometria-(Thermoptometry)
Emissioni fotochimiche	Fotocalorimetria differenziale (Differential photocalorimetry) - DPC
Proprietà elettriche	Termoelettrometria (Thermoelectrometry)
Proprietà magnetiche	Termomagnetometria (Thermomagnetometry)
Proprietà dinamo-meccaniche	Analisi dinamo-meccanica (DMA)

Calorimetria a scansione differenziale - DSC
<p>Determinazione delle temperature di fusione, cristallizzazione, vaporizzazione, transizione vetrosa, cura</p> <p>Monitoraggio delle zone metastabili</p> <p>Monitoraggio della nucleazione artificiale</p> <p>Costruzione dei diagrammi di fase per l'analisi della composizione, purezza</p> <p>Calore di fusione, di cristallizzazione, di reazione</p> <p>Effetti della pressione sul processo di cura</p> <p>Cinetica e meccanica dei processi di cura e decomposizione</p>
Analisi termogravimetrica - TGA
<p>Stabilità termica del materiale</p> <p>Cinetica della reazione</p> <p>Analisi della composizione per sistemi pluricomposti</p> <p>Presenza di elementi volatili</p>
Dinamic mechanical analysis - DMA
<p>Transizione vetrosa e transizioni secondarie</p> <p>Variazione del modulo elastico con la temperatura</p> <p>Spettro dei tempi di rilassamento</p> <p>Energia di attivazione come funzione della frequenza</p> <p>Variazione della viscosità con la temperatura</p>
Analisi termomeccanica - TMA
<p>Coefficiente di dilatazione lineare e di volume</p> <p>Temperatura di transizione vetrosa</p> <p>Creep</p> <p>Tensioni residue</p> <p>Temperatura di rammollimento</p> <p>Tempo di gelo e flusso della resina</p>

Il Calorimetro a scansione differenziale– DSC

Il DSC è uno strumento tramite il quale viene misurata una differenza di energia (in funzione della temperatura) tra un campione ed un riferimento entrambi sottoposti ad un fissato programma di riscaldamento. Il materiale da caratterizzare viene inserito in una cella di misura, con atmosfera controllata raffreddata ad aria o ad azoto liquido, insieme ad un altro materiale inerte che rappresenta il riferimento.

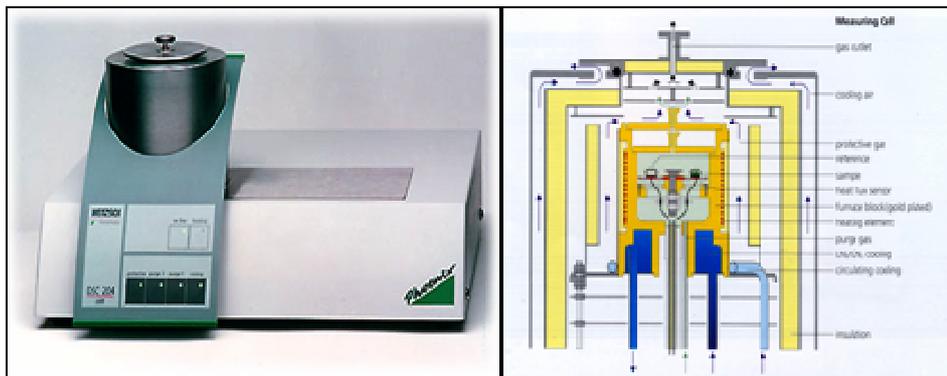


Figura 48 DSC impiegato

La cella come è possibile osservare nella figura è costituita da un disco termoelettrico in costantana sopra in quale sono inseriti i due contenitori rispettivamente del campione e del riferimento. Il calore viene fornito attraverso il disco termoelettrico in costantana e la differenza di flusso termico tra i due materiali viene misurata con l'ausilio di una termocoppia cromo-costantana ricavata utilizzando la piattaforma in costantana ed un disco in cromo posizionato sotto i due contenitori. Il Δt misurato viene inviato ad un amplificatore di segnale e successivamente elaborato da un calcolatore in modo tale da fornire in uscita la differenza di flusso termico in entrata o in uscita dal campione rispetto al riferimento, il tutto in funzione della temperatura.

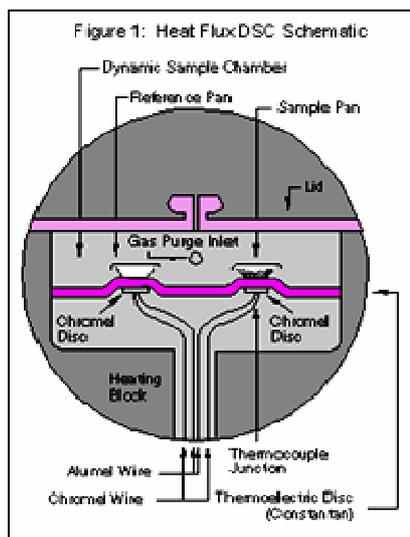


Figura 49 sezione di una cella del DSC

Se durante la prova il campione subisce una transizione, evidentemente, esso è portato ad acquisire più o meno calore di quanto faccia il riferimento che, per come è costituito, è inerte a tutte le temperature. Questo porta alla comparsa di un picco nella curva in uscita al DSC, che può essere nel verso endotermico o esotermico a seconda che il campione acquisisca più o meno calore rispetto al riferimento. L'area dei picchi è direttamente il calore scambiato durante la transizione. In figura è mostrato un termogramma “didattico” che presenta un caso riscontrabile nelle comuni analisi al DSC.

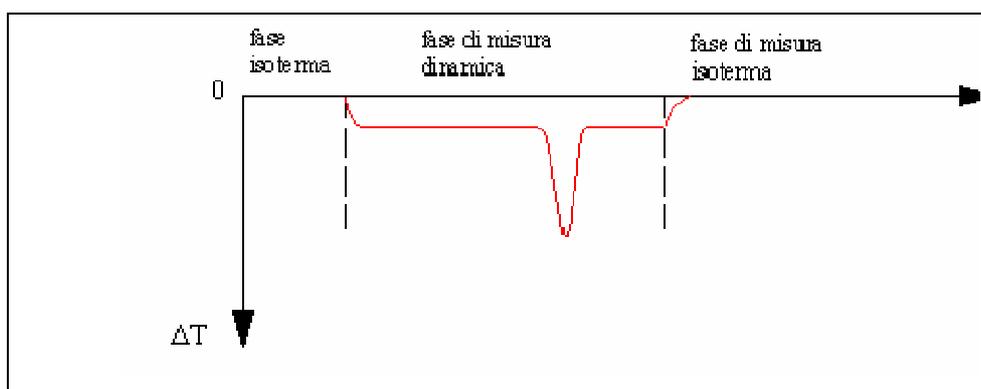


Figura 50 andamento del segnale ΔT misurato dal sensore DSC

Si vuole ora illustrare come lo strumento, a partire da una misura di differenza di temperatura, può fornire in uscita un flusso termico in funzione della temperatura stessa. Indicando con Q_s e Q_r il flusso termico rispettivamente del campione e del riferimento si ha:

$$\dot{H} = \dot{Q}_s - \dot{Q}_r \quad (1)$$

In accordo con la legge termica analoga della legge di Ohm, potremo scrivere

$$\dot{Q} = -\frac{T_s - T_r}{R_{th}} \quad (2)$$

dove si è indicato con R_{th} la resistenza termica. In genere il segno viene omissso definendo la trasformazione esotermica o endotermica. Sostituendo l'equazione della termocoppia $\Delta U = \Delta T \cdot S$ nella (2), dove con S si è indicata la costante della termocoppia e con ΔU la differenza di potenziale, si ottiene

$$\dot{Q} = \frac{\Delta U}{R_{th} \cdot S} \quad (3)$$

in cui i due termini a denominatore sono funzione della temperatura. Se si indica con E il loro prodotto, $E = R_{th} \cdot S$, quest'ultimo può essere considerato come il prodotto di un termine indipendente dalla temperatura E_{in} per un termine dipendente da essa E_{rel} , vale quindi la seguente

$$\dot{Q} = \frac{\Delta U}{E_{in} \cdot E_{rel}} \quad (4)$$

che rappresenta l'equazione fondamentale del DSC. La dipendenza dalla temperatura di E_{rel} è del tipo $E_{rel} = A + BT + CT^2$ le cui costanti A, B, C sono ottenibili mediante la taratura dello strumento.

Per rendere le grandezze calcolate indipendenti dalla massa, il tutto viene espresso ad unità di massa. Al fine di tenere conto di possibili effetti di ritardo nella misura la relazione (4) viene corretta con una costante di tempo il cui valore è variabile con il materiale e con la velocità di riscaldamento. La relazione fondamentale diventa quindi la seguente:

$$\dot{Q} = \frac{\Delta U + \tau_{signal} \dot{Q}}{E_{in} \cdot E_{rel}} \quad (5)$$

nella quale si è indicata con τ_{signal} la costante di tempo appena citata.

In figura si illustra una ipotetica curva ottenuta da un'analisi DSC per un materiale polimerico. Sull'asse delle ordinate si ha la differenza di flusso termico tra il campione e il riferimento mentre in quello delle ascisse la temperatura.

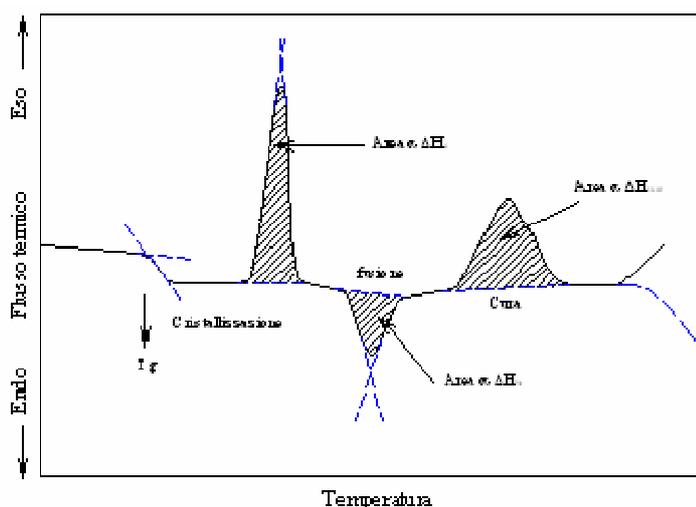


Figura 51 grafico qualitativo dei risultati di un DSC per un materiale polimerico

Da tale grafico è possibile ottenere svariate informazioni sia qualitative che quantitative sul materiale. Dal punto di vista quantitativo è possibile valutare le temperature alle quali si attivano le transizioni che il materiale subisce durante il riscaldamento ed il calore necessario per il passaggio di stato ΔH è stato messo in evidenza dalle aree campite in figura. Nel caso specifico è stato utilizzato un *Netzsch DSC 200 PC*

Analizzatore dinamo-meccanico – DMA

L'analisi meccanica dinamica consiste nel valutare come varia, con la temperatura, il comportamento di un materiale sottoposto ad un carico periodico. Con questa tecnica di analisi è possibile studiare il comportamento viscoelastico tipico dei materiali polimerici. Un carico applicato in maniera sinusoidale causa un modo di deformarsi anch'esso sinusoidale che, però, nei materiali viscoelastici non è in fase con esso.

In particolare, i materiali elastici si comportano in modo tale da avere una deformazione perfettamente in fase con il carico applicato, mentre per i materiali viscosi tale deformazione è in opposizione di fase.

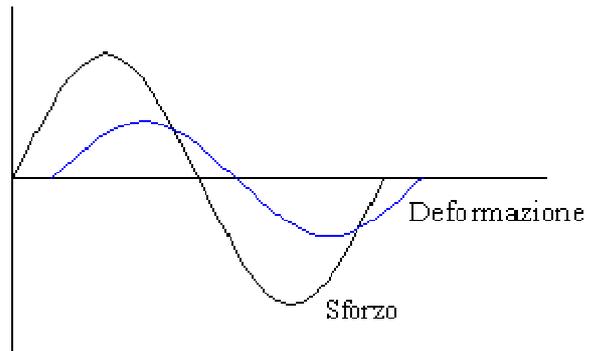


Figura 52 esempio di dati in uscita da un DMA

A seguire sono riportate alcune immagini del DMA impiegato nella configurazione di flessione a 3 punti.

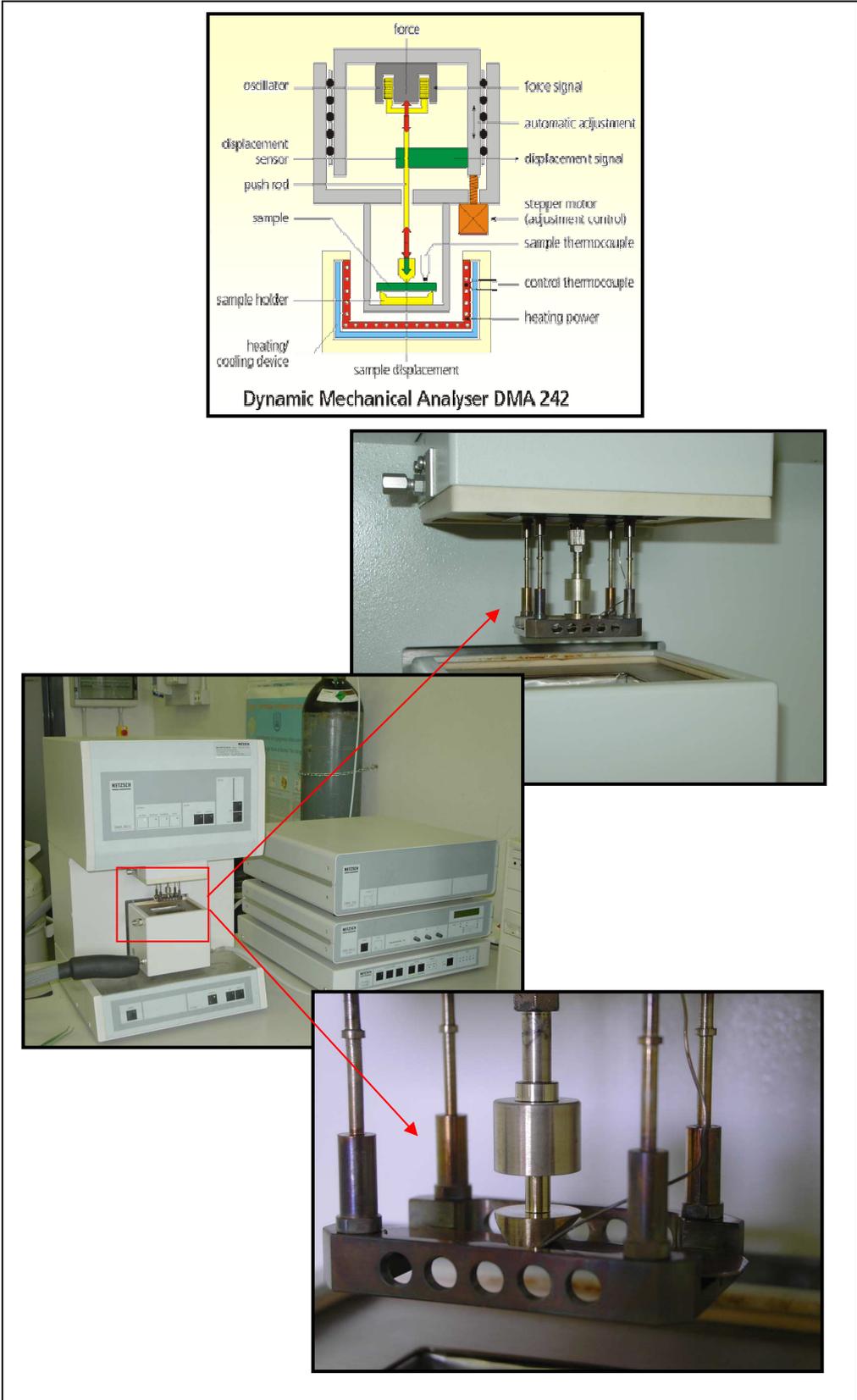


Figura 52 DMA impiegato per la caratterizzazione dei materiali con la configurazione a flessione

Da una generica prova si estraggono:

E' = modulo conservativo

E'' = modulo dissipativo

$\tan\delta = E''/E'$

Un materiale perfettamente elastico, poiché immagazzina tutta l'energia che gli viene fornita, presenta un $E''=0$ mentre un materiale perfettamente viscoso dissipa tutta l'energia che riceve e presenta, dunque, un $E'=0$.

I valori E' ed E'' possono essere visti come le due componenti di un modulo elastico complesso $E^*=E'+iE''$. Nel caso specifico sono stati utilizzati un *Netzsch DMA 242 C* ed un *Perkin Elmer DSC6*.

Analizzatore di superfici

L' analizzatore di superfici utilizzato, un *Taylor Hobson Talysurf CLI*, consente una doppia possibilità di scansione, può infatti effettuare misurazioni sia secondo una tecnica di contatto attraverso un tastatore, che secondo una tecnica senza contatto basata sul principio dell'aberrazione cromatica; in quest'ultimo caso si rileva la lunghezza d'onda di un fascio di luce bianca focalizzato sulla superficie e da essa riflesso.

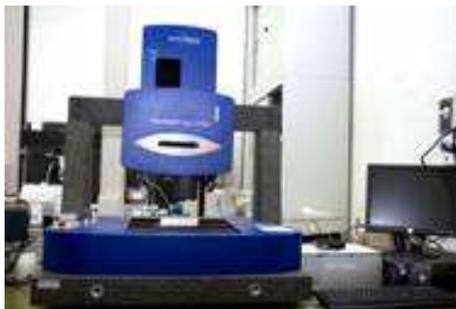


Figura 53 Analizzatore di superfici

Tribometro

Questo strumento (*CSM Instruments Standard Tribometer*) è usato per analizzare l'attrito e l'usura di parti in movimento. In un test tribologico, un pin con estremità sferica o piatta è caricato sul campione applicando una forza nota. Il coefficiente d'attrito è determinato durante il test misurando la forza di deflessione sul braccio. I coefficienti di usura del pin e del materiale in esame sono calcolati a partire dal volume del materiale perso durante il test.

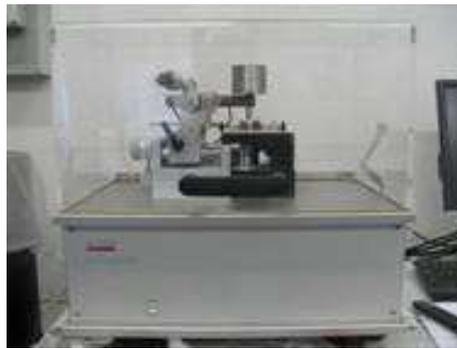


Figura 54 Micro Tribometro

Reometro

Il reometro utilizzato nella sperimentazione, un TA Instruments AR 2000ex, è uno strumento a controllo di tensione, deformazione e velocità. È usato per misurare il modo con il quale un fluido o una sospensione fluisce in risposta ad una forza applicata. Viene impiegato per quei fluidi che non possono essere descritti con un singolo valore di viscosità e che richiedono la misura di diversi parametri per la valutazione della stessa.



Figura 55 Reometro rotazionale

Liquidi non newtoniani

La legge di Newton per i fluidi, $\tau = \eta \dot{\gamma}$ stabilisce la proporzionalità diretta tra lo sforzo di taglio τ e la velocità di deformazione di taglio o gradiente di velocità $\dot{\gamma}$. Il fattore di proporzionalità η è la viscosità, che è quindi una misura della difficoltà di far scorrere un fluido: questa grandezza ha le dimensioni di uno sforzo moltiplicato per un tempo. L'unità di misura SI è $Pa \cdot s$, mentre nel sistema cgs è il *poise* ($dine \cdot s \cdot cm^{-2}$). Molti fluidi costituiti da molecole semplici, e spesso anche soluzioni diluite di macromolecole, obbediscono a questa legge. Quando η è costante e non dipende da τ e $\dot{\gamma}$ i fluidi sono detti *newtoniani*.

Si chiamano *curve di flusso* i diagrammi in cui lo sforzo o la viscosità (o i loro logaritmi) sono riportati in funzione della velocità di deformazione (o del suo logaritmo). Le curve di flusso in scala lineare sono rette passanti per l'origine degli assi, mentre in scala logaritmica sono rette con pendenza unitaria.

Molti liquidi non seguono l'eq. precedentemente descritta e sono generalmente indicati come *non newtoniani*. Per essi la viscosità varia con l'intensità dello sforzo: se essa aumenta si hanno i liquidi *dilatanti*, mentre se diminuisce i liquidi sono detti *pseudoplastici*. A questa seconda categoria appartengono invariabilmente i polimeri fusi ed in soluzione concentrata. Come mostrato in Figura 56, le curve di flusso in scala lineare dei liquidi dilatanti presentano una concavità verso l'alto, mentre quelle dei liquidi pseudoplastici hanno concavità verso il

basso. Le curve di flusso in scala logaritmica hanno pendenza rispettivamente maggiore e minore di 1.

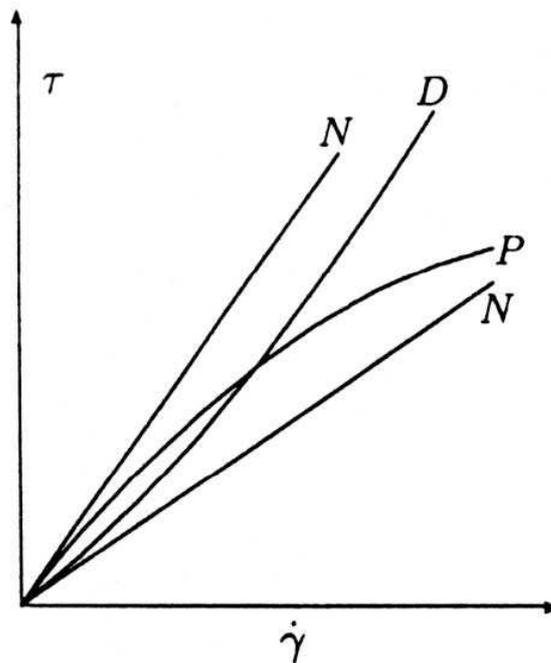


Figura 56 Curve di flusso

Il comportamento non newtoniano dei liquidi dilatanti e pseudoplastici non dipende dal tempo di applicazione dello sforzo, nel senso che, se questo è costante nel tempo, si registrano una velocità di deformazione ed una viscosità costanti. Alcuni liquidi, tuttavia, manifestano una dipendenza delle proprietà reologiche dal tempo. In certi casi una prolungata applicazione dello sforzo determina una riduzione, ed in altri casi un aumento, della viscosità. Sembra logico ipotizzare che la variazione della viscosità rifletta certe modificazioni strutturali, che peraltro possono essere soltanto temporanee: interrompendo lo sforzo, la viscosità ritorna al valore iniziale. Si chiamano *tixotropici* i liquidi nei quali si ha una diminuzione reversibile della viscosità all'aumentare del tempo di azione dello sforzo, e *reopectici* quelli in cui avviene il contrario. Il comportamento pseudoplastico dei liquidi polimerici può essere compreso facendo riferimento alle curve schematizzate in figura. Si osserva che per velocità di deformazione molto piccole o molto grandi la viscosità è costante e contemporaneamente lo sforzo ha un andamento lineare con pendenza unitaria, in accordo con l'eq. di Newton.

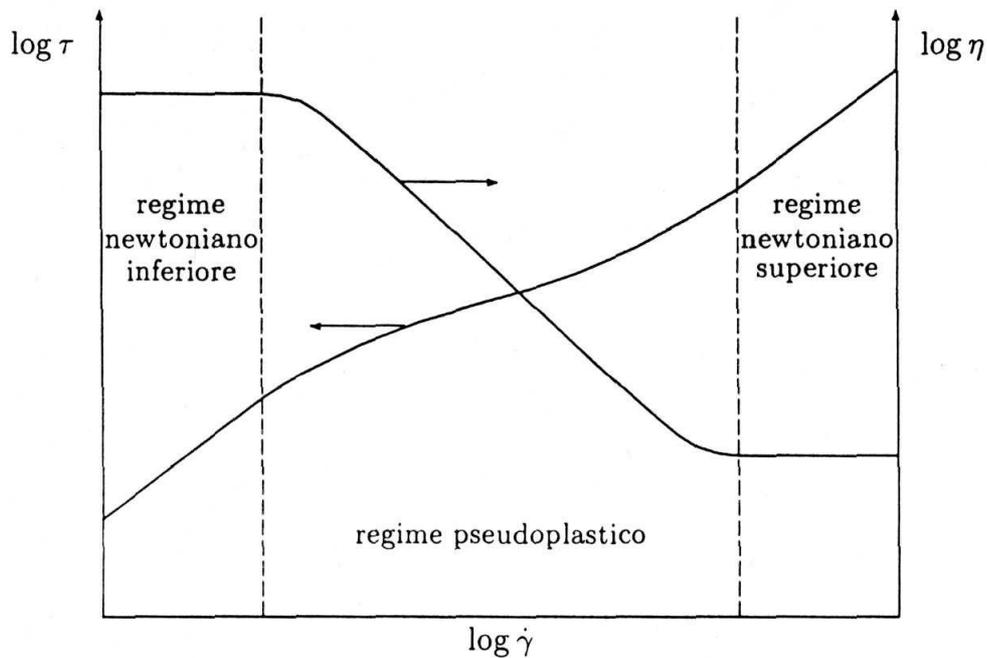


Figura 57 curve di flusso in scala logaritmica

Analizzando il comportamento di flusso di un fluido polimerico pseudoplastico si può vedere che a basse sollecitazioni l'agitazione termica cui sottostanno i segmenti delle macromolecole prevale sull'effetto orientante del campo di forze di taglio, e le macromolecole stesse mantengono la forma di gomitolo statistico che loro compete allo stato di quiete. Esse sono fortemente aggrovigliate le une con le altre (elevata densità di *entanglements*), e questo spiega la resistenza che oppongono a fluire, ossia l'elevato valore di viscosità. Aumentando l'intensità della sollecitazione le macromolecole tendono ad allinearsi nella direzione dello sforzo e a liberarsi dagli aggrovigliamenti (diminuisce la densità di *entanglements*): la resistenza al flusso diminuisce gradualmente e conseguentemente si manifestano le caratteristiche di pseudoplasticità. A sollecitazioni estremamente intense le macromolecole si distendono completamente e si liberano del tutto dagli aggrovigliamenti (densità di *entanglements* nulla) e la viscosità raggiunge un valore minimo determinato dall'attrito presente fra le diverse macromolecole in assenza di *entanglements*.

Per trattare quantitativamente il flusso non newtoniano è necessario disporre di relazioni tra lo sforzo e la velocità di deformazione sostitutive dell'eq. di Newton, dette *relazioni costitutive*. Come già detto, nei liquidi non newtoniani la viscosità dipende da sforzo di taglio e velocità di deformazione, ma tale dipendenza è in generale troppo complessa per stabilire delle relazioni analitiche sufficientemente maneggevoli. È quindi pratica comune fare ricorso a relazioni empiriche nelle quali, mediante l'introduzione di un adeguato numero di parametri, si

riproducono con sufficiente precisione gli andamenti sperimentali. Tali parametri non hanno un significato fisico ben definito, ma consentono di trattare matematicamente i fenomeni.

Viscosimetri rotazionali a piatto e disco e a piatto e cono

Il viscosimetro a piatto e disco è costituito da due dischi coassiali affacciati tra i quali è posto il fluido in esame. Si misura il momento torcente necessario per tenere in rotazione uno dei dischi con assegnata velocità angolare, quando tra essi viene messo il liquido da esaminare. La velocità del liquido è nulla sul piatto fisso, ed è pari ad ω sul disco rotante, alla distanza d dal piatto: esiste dunque un gradiente di velocità lungo la direzione dell'asse di rotazione, secondo la relazione: $\gamma = r\omega/d$, dove r è la distanza dall'asse. L'eq. mostra che in questo dispositivo il gradiente di velocità (tangenziale), o velocità di deformazione, non è costante, ma aumenta dal centro verso l'esterno. Tuttavia il flusso del liquido, tangenziale al disco, è perpendicolare al gradiente, e quindi anche in questo caso si ha un flusso viscosimetrico. E' possibile senza grosse difficoltà il valore del momento torcente applicato sulla massa di fluido.

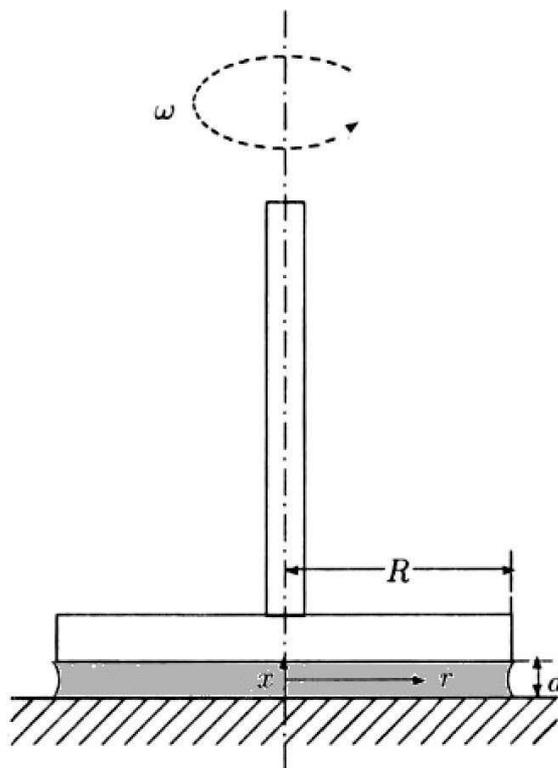


Figura 58 Configurazione piatto piatto

Per ovviare all'inconveniente che nel viscosimetro a piatto e disco la velocità di deformazione, e di conseguenza la sollecitazione di taglio, non è uniforme nella massa del liquido sottoposto ad esame, il disco rotante è spesso sostituito da una superficie conica molto appiattita. Si ha così il *viscosimetro a piatto e cono* schematicamente mostrato in Figura 59, in cui si realizza un tipo di flusso viscosimetrico simile a quello del viscosimetro a piatto e disco, con flusso in direzione tangenziale, il gradiente di velocità nella direzione azimutale. Lo spessore d del provino liquido tra il piatto e il cono cresce con la coordinata radiale. Se l'angolo tra le superfici del piatto e del cono è piccolo, esso può essere confuso con la sua tangente e con il suo seno. In tal caso si ha:

$$d=r \tan (\alpha)=r \alpha, \text{ e di conseguenza } u=\omega r \cos (\alpha)=\omega r$$

con u velocità tangenziale alla superficie del disco rotante con velocità angolare ω . Pertanto la velocità di deformazione sarà pari a u/d e cioè a ω/α e quindi indipendente da r .

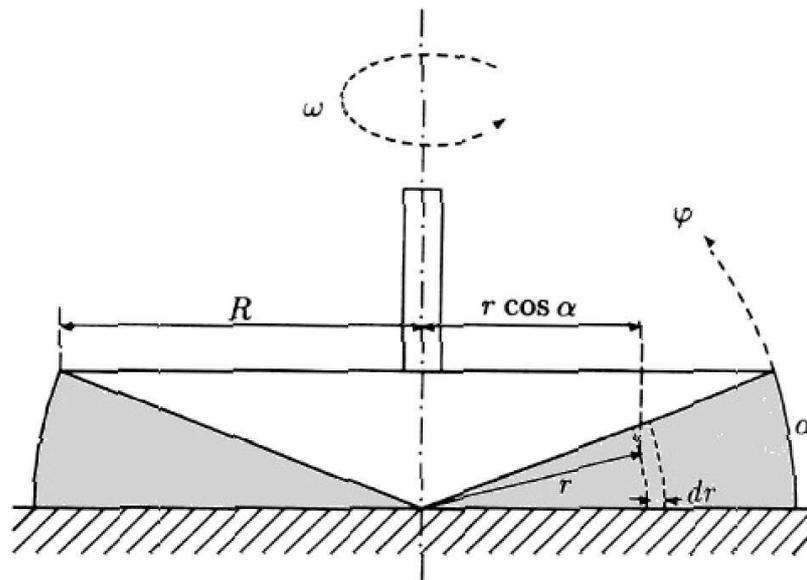


Figura 59 configurazione piatto cona

Anche in questo caso è possibile calcolare senza grosse difficoltà il valore del momento torcente agente sulla massa.

SPERIMENTAZIONE SUI NANOCOMPOSITI A MATRICE TERMOINDURENTE

Realizzazione e caratterizzazione di film spessi in nanocomposito polimero-silicato lamellare

Nella seguente sperimentazione sono state valutate le proprietà dinamo-meccaniche, nella configurazione di trazione, di film spessi in nanocomposito a matrice poliestere caricati con montmorillonite. Il metodo utilizzato per la realizzazione dei nanocompositi è stata quella della polimerizzazione *in situ* e si è cercato di mettere a punto una procedura di fabbricazione rapida, proponibile eventualmente a livello industriale. Il processo prevedeva un tempo totale inferiore ad 1 ora per ottenere i film spessi, che venivano poi tagliati per la preparazione dei campioni da sottoporre ad i vari test. Lo spessore finale dei film era di 250 μm e il contenuto di montmorillonite variava dallo 0 al 10%. Sono stati effettuati test di calorimetria a scansione differenziale per valutare l'effetto dell'argilla sulla cinetica di polimerizzazione della resina, mentre sono stati svolti anche classici test di trazione per realizzare un confronto con i risultati ottenuti dalle prove dinamo-meccaniche (svolte nella configurazione di trazione). Il massimo delle proprietà meccaniche, come si vedrà nel prosieguo, sono state ottenute per una percentuale (in peso) molto bassa di montmorillonite (1%), alla quale corrispondeva addirittura un incremento dello Storage Modulus pari al 55% rispetto alla resina non caricata.

Introduzione e stato dell'arte

I nanocompositi sono una classe emergente di materiali con proprietà uniche, non condivise dai convenzionali compositi. Nel 1996, Giannelis discusse di nanocompositi a matrice polimerica caricati con silicati lamellari [65]. In questo studio veniva posta particolare attenzione ad una nuova tecnica di preparazione, per intercalazione diretta del polimero fuso, il processo prevede la miscelazione della carica inorganiche con il polimero riscaldato fino al punto di rammollimento. Nel 1998, Kornmann et al. Studiarono le proprietà di nanocompositi in poliestere caricata con montmorillonite tramite test meccanici svolti su campioni bulk [66].

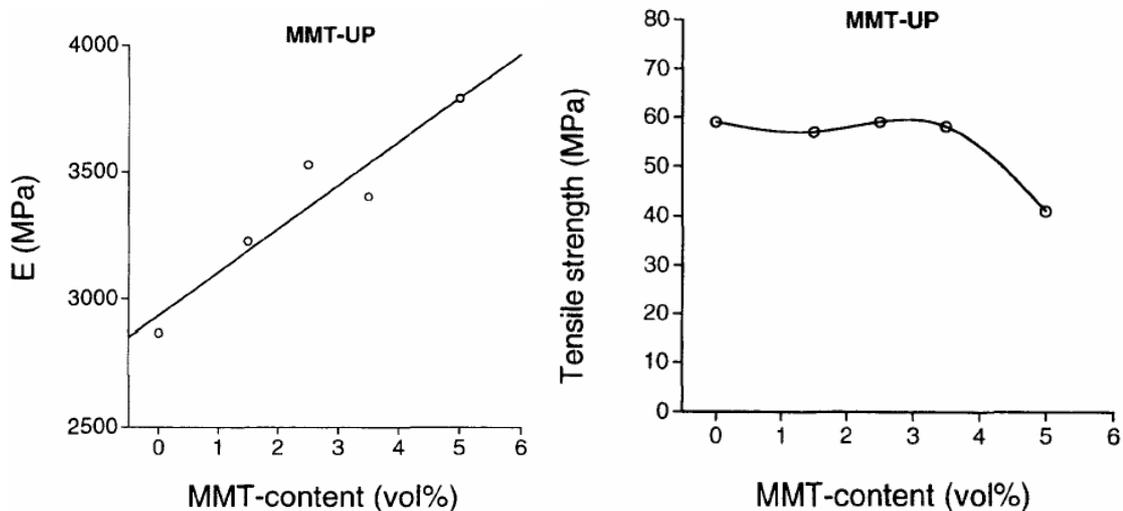


Figura 61 Modulo elastico e sigma di rottura vs MMT content

Le figure precedenti riportano l'andamento del modulo elastico e della sigma di rottura in funzione della percentuale di montmorillonite.

Mentre per la tensione di rottura non si registrano significativi incrementi, anzi vi è un decremento della stessa al crescere del contenuto di carica, il modulo elastico fa misurare incrementi sensibili con il contenuto di MMT, incremento che segue un andamento lineare fino al 6% in volume. E' da precisare però, che in questo caso i tempi di preparazione sono nell'ordine delle dieci ore.

L'interesse sulla specifica classe di materiali dipende dalle applicazioni in campo medico-sanitario che possono trovare, inoltre film rigidi o flessibili realizzati a partire da questi materiali potrebbero trovare grossa applicazione nel campo del packaging visto che sarebbe preservata la trasparenza della matrice e si otterrebbero buone proprietà di impermeabilità a gas.

Nel 2000, Suh et al. studiarono l'influenza del metodo di fabbricazione utilizzato, sulle proprietà ed i meccanismi di formazione dello stesso tipo di nanocomposito [67], gli autori utilizzarono anche l'analisi dinamo-meccanica ma sempre su campioni bulk ed in più i test furono svolti nella modalità di flessione.

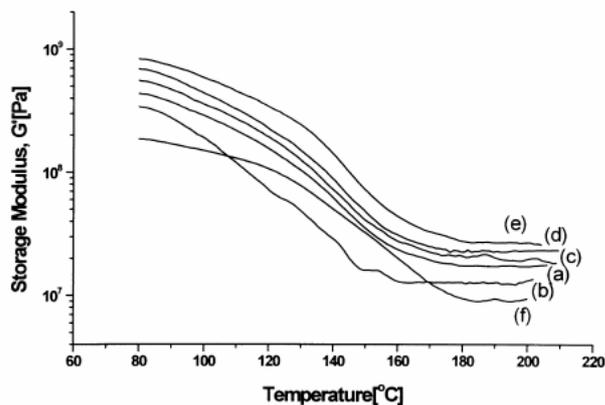


Figura 62 Modulo conservativo vs Temperatura

L'immagine riporta l'andamento dello storage modulus in funzione della temperatura per un nanocomposito al variare del tempo di miscelazione (0.5-3 h.), la curva f è rappresentativa di un provino in sola poliestere.

Nel 2002, in alcuni studi su nanocompositi in poliestere caricati con argilla, Bharadwaj et al. osservarono che lo Storage Modulus ed il Loss Factor crescevano in maniera monotona con la frequenza mentre il modulo elastico (valutato a trazione) decresceva al crescere del contenuto di argilla [68].

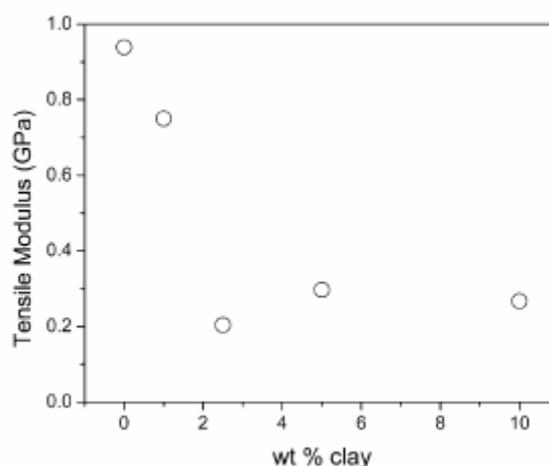


Figura 63 Modulo elastico vs contenuto di argilla

Nel 2003, Chen e Curliss ottennero risultati migliori utilizzando una matrice in resina epossidica [69], anche in questo caso furono condotti test DMA su campioni bulk, nella configurazione di flessione.

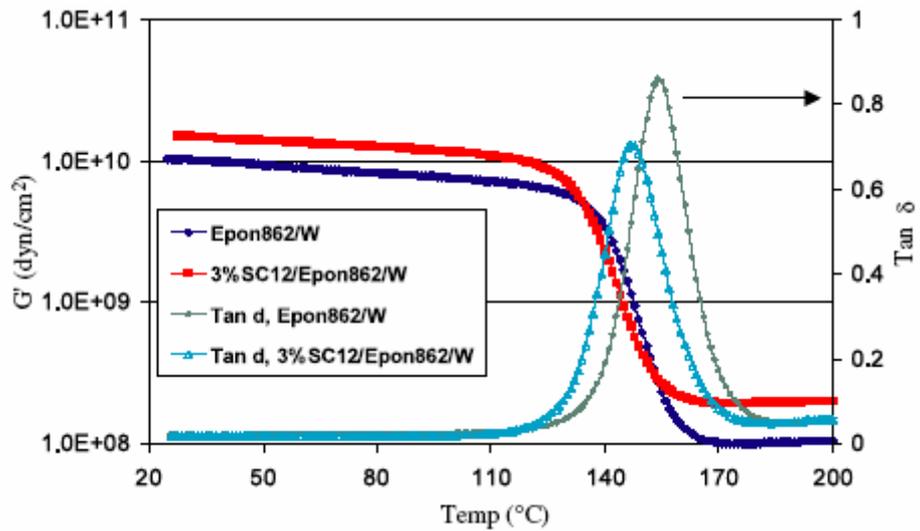


Figura 64 modulo conservativo e $\tan\delta$ vs temperatura

Nello stesso anno, ottimi risultati, in termini di incremento della resistenza a trazione, resistenza all'impatto, resistenza al calore furono ottenuti da Zhang et al. [70], su nanocompositi con matrice in poliestere. Essi preparano i nanocompositi disperdendo una montomorillonite compatibilizzata (con sali di ammonio) nella resina.

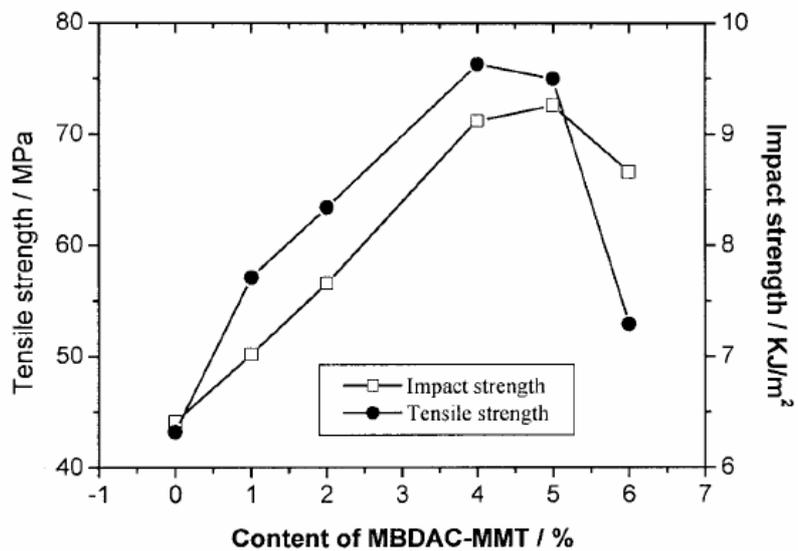


Figura 65 resistenza a trazione e resistenza all'impatto vs contenuto di MMT

Nel 2004, Hu et al. Studiarono le proprietà viscoelastiche e la cinetica di degrado di nanocompositi in polimetilmetacrilato (PMMA) caricati con silice, utilizzando la tecnica DMA e TGA (analisi termo gravimetrica) [71].

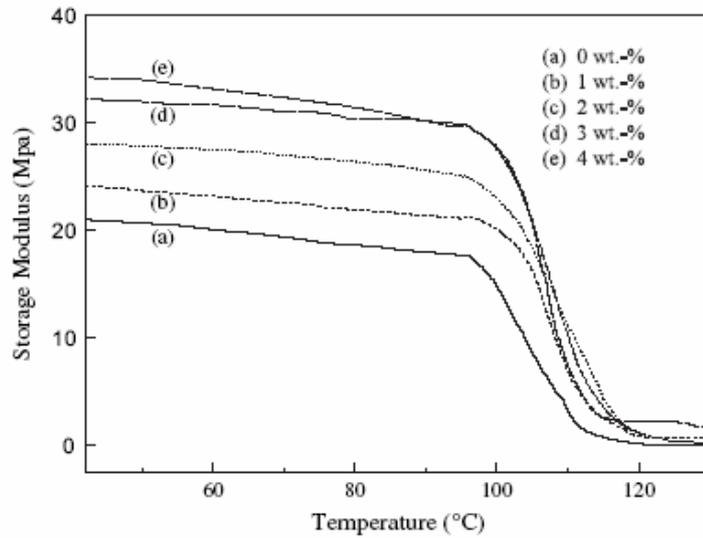


Figura 66 Modulo conservativo vs temperatura

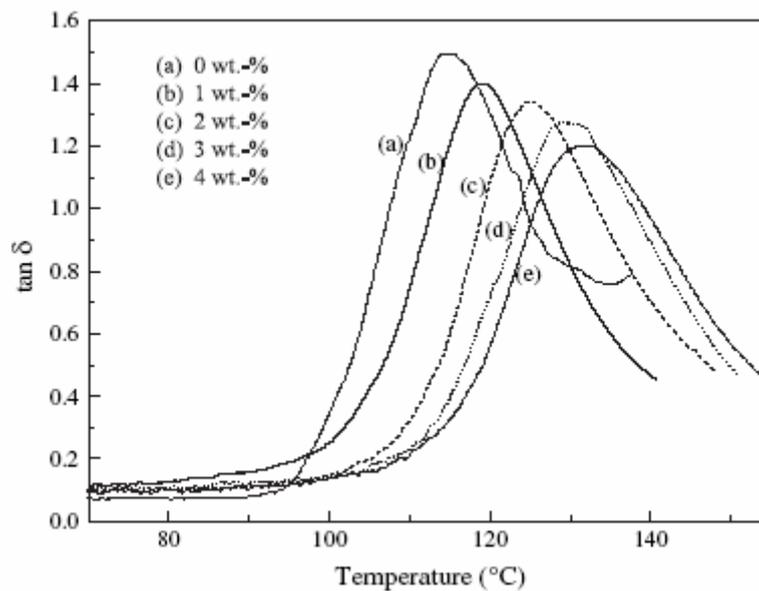


Figura 67 $\text{Tan}\delta$ vs temperatura

Nello stesso anno, Fu e Qutubuddin, studiarono la sintesi di nanocompositi in poliestere caricata con argilla, in particolare utilizzarono una argilla compatibilizzata e investigarono le proprietà viscoelastiche per mezzo di analisi DMA condotte su campioni bulk nella configurazione di flessione [72]. Avlar e Quiao prepararono un nanocomposito in nylon 6 caricato con silicati e studiarono l'effetto della velocità di raffreddamento sulla resistenza alla

frattura. Trovarono che l'aggiunta di nanolamelle di silicato, al crescere della velocità di raffreddamento, avevano un effetto positivo sulla resistenza alla frattura [73]. Nel 2005, Wang et al., studiarono le proprietà meccaniche e la stabilità termica di nanocompositi in polietilene tereftalato caricato con montmorillonite, e trovarono un ottimo nelle proprietà meccaniche in corrispondenza di un contenuto di rinforzo pari all'1%. In corrispondenza della stessa percentuale di montmorillonite, la temperatura di degrado del composito subiva un incremento di 12°C [74].

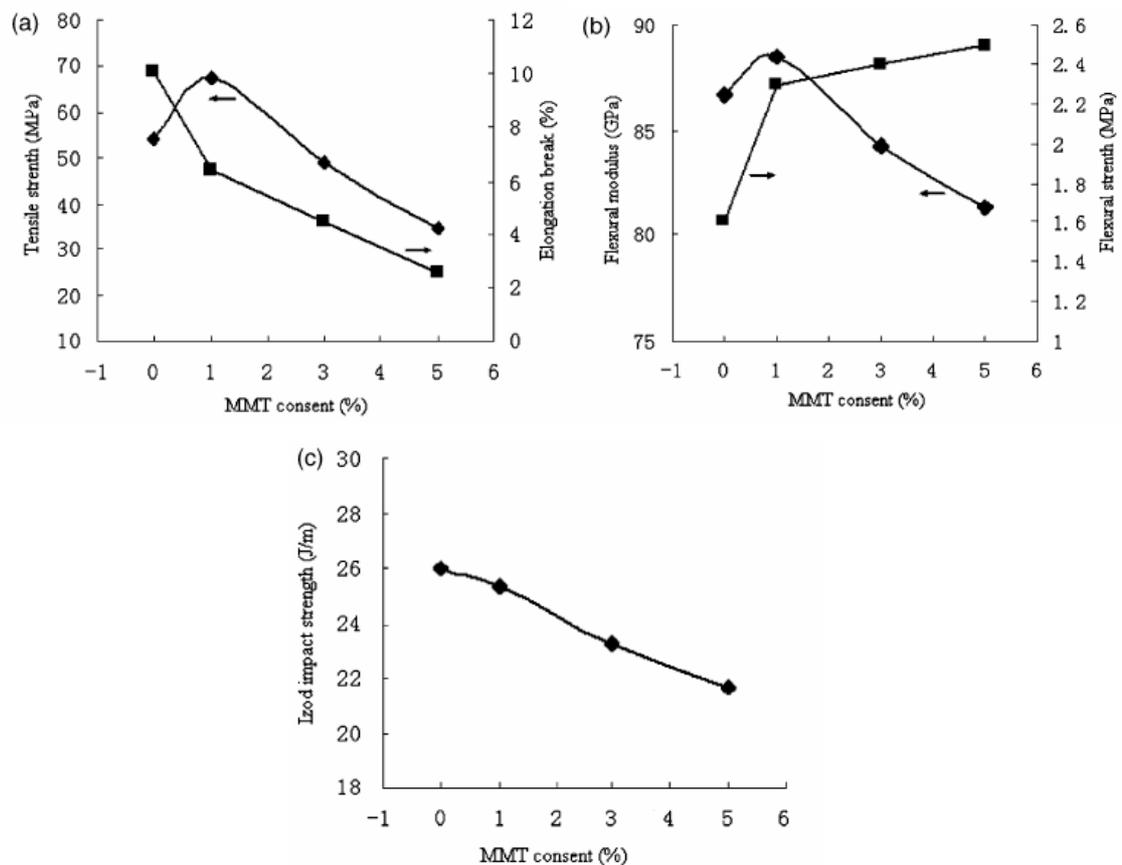


Figura 68

Nel 2006, Vlasved et al, preparano un nanocomposito termoplastico trifasico, esso consisteva in un rinforzo di fibre di vetro, rinforzato di silicato e veniva utilizzata una poliammide come matrice. Essi trovarono che l'utilizzo del nanocomposito comportava un incremento di circa il 40% della resistenza a flessione e della resistenza a compressione ad elevate temperature [75].

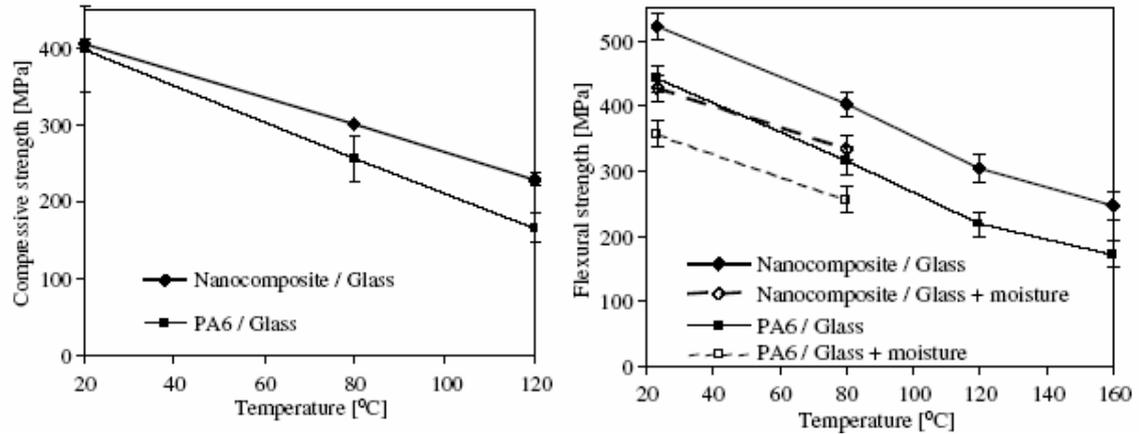


Figura 69 resistenza a compressione e flessione vs temperatura

Nello stesso anno, Bao e Tjong prepararono un nanocomposito in polipropilene caricato con montmorillonite, realizzando una compoundazione dal fuso, ed aggiungendo un elastomero (stirene-etilene-butilene-stirene). Verificarono che la presenza della montmorillonite comportava un aumento dello storage modulus, e che poteva essere tarata la duttilità del composito, giocando sulle percentuali di nanocarica ed elastomero [76]. In uno dei più recenti contributi sui nanocompositi polimero-argilla, nel 2006, Meneghetti e Qutubuddin verificarono le proprietà dinamo meccaniche di nanocompositi per mezzo di test DMA svolti su campioni bulk e nella configurazione di flessione [77].

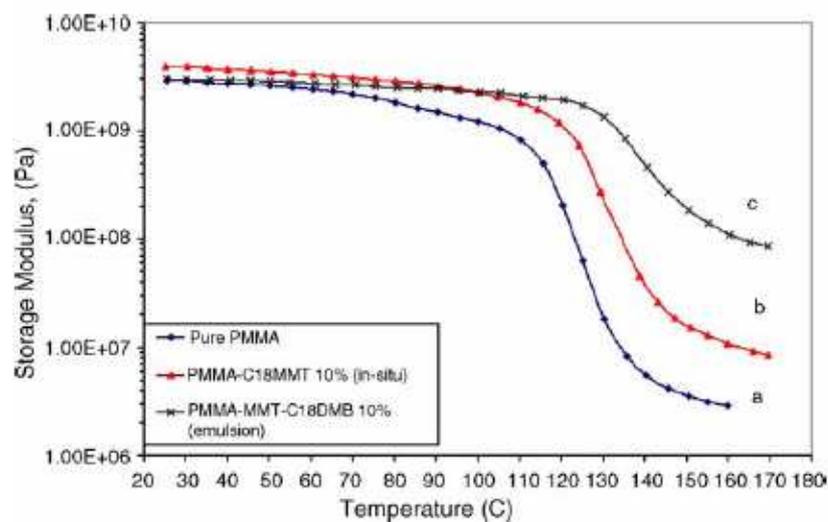


Figura 70 risultati test DMA

Nonostante le discusse, potenziali applicazione, i film in nanocomposito sono raramente menzionati nella letteratura scientifica, specialmente parlando di nanocompositi in poliestere

caricata con argilla. Tuttavia si potrebbero realizzare nanocompositi di questo tipo su larga scala, solo se i tempi dei processi attualmente proposti, fossero ridotti.

A seguire si propone uno studio relativo a tale nanocomposito (realizzato a partire dai materiali indicati) e l'utilizzo del test DMA nella configurazione di trazione. Difatti, per lo studio di nuovi materiali e processi, e per trovare nuove applicazioni, è sicuramente importante trovare nuove tecniche di caratterizzazione "costruite ad hoc". Gli studi finora citati forniscono utili informazioni circa la fabbricazione e le proprietà di nanocompositi, ma non nella forma di film, in più in letteratura scientifica si trova spesso il ricorso all'utilizzo dell'analisi dinamo meccanica per la valutazione delle proprietà viscoelastiche di nanocompositi, ma essa è sempre svolta nella classica configurazione di flessione.

Nel caso specifico, la rigidità dei film è abbastanza ridotta, e non rende, quindi, possibile l'utilizzo di una prova realizzata in flessione, in più, su film, piccole variazioni dimensionali potrebbero influenzare notevolmente i risultati del test a causa di un non corretto contatto tra il provino e gli appoggi. In conclusione, la configurazione di flessione è sicuramente più adatta per campioni bulk, ma ci si attende che le proprietà del nanocomposito dipendano anche dalla forma del campione, quindi alcuni effetti certamente possono subire sensibili variazioni a seconda che il provino sia realizzato nella forma di bulk o film nel caso specifico o ad esempio di schiuma.

In più, le proprietà estratte con l'applicazione di uno stato tensionale piano, sono spesso preferite per comparare le proprietà di differenti nanocompositi, vista l'applicazione di un campo di stress uniforme. In conclusione, la configurazione di trazione sembra essere sicuramente più appropriata per la caratterizzazione di questo tipo di film, ma, fino ad ora, non si trovano in letteratura, applicazioni di DMA nella configurazione di trazione a nanocompositi. La correlazione tra i risultati ottenuti al DMA e quelli ottenuti da prove di trazione mostrano la validità della scelta fatta.

Materiali

I film in nanocomposito sono stati realizzati disperdendo della polvere di argilla in una matrice realizzata in resina poliestere insatura (UP). La nanocarica utilizzata è una montmorillonite (MMT) (Dellite 43B by Laviosa Chimica Mineraria), questa argilla deriva da una montmorillonite naturale, purificata e modificata con un sale di ammonio (cloruro di sego

benzil dimetilammonio). La matrice è stata realizzata con una resina poliestere commerciale, catalizzata tramite del metiletilchetone al 2 % in peso.

Da i dati forniti dal produttore, la montmorillonite, a secco ha una densità di 1.6 g/cm^3 , le particelle di silicato, sono state comunque osservate al SEM (FEG-SEM Leo Supra 35 in secondary electron mode), ed è stata ottenuta una curva della distribuzione della dimensione delle particelle di MMT, disperdendo il silicato in acqua ed utilizzando uno spettrometro (TSI 3000) tipicamente utilizzato per la misurazione della dimensione di particelle esauste provenienti da motori ed un campionatore DEKATI FPS 4000.

Preparazione dei film spessi

Per la realizzazione dei film in nanocomposito è stata messa a punto una procedura rapida, in particolar modo se confrontata con quanto riportato attualmente in letteratura in merito alla realizzazione di nanocompositi polimero silicato lamellare.

La tecnica di realizzazione utilizzata è stata quella della polimerizzazione in situ [78], ovvero è stata favorita inizialmente la miscelazione della nanocarica con il monomero, in una seconda fase è stata poi innescata la reazione di polimerizzazione per mezzo dell'utilizzo di un catalizzatore.

Al fine di studiare l'effetto delle nanocariche sulle prestazioni dinamo-meccaniche del composito ottenuto, sono stati realizzati film in poliestere pura e con diverse percentuali di MMT (0.5%, 1%, 3%, 5%, 10%).

Per ogni tipologia di film sono poi stati realizzati 5 provini da sottoporre ai diversi tipi di test applicati.

Le nanocariche sono state aggiunte al resina non polimerizzata ed il tutto è stato posizionato sul piatto metallico di un agitatore magnetico (Figura 71).

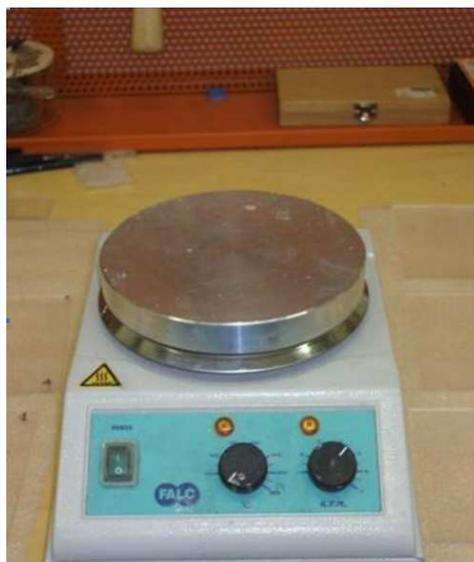


Figura 71 Stirrer magnetico

Tramite la regolazione della velocità di rotazione dei magneti inseriti nel composto (indotta da un campo magnetico generato), si è cercato di rendere il più omogeneo possibile la miscela, e di favorire, per mezzo degli sforzi di taglio indotti dai magneti in rotazione, la delaminazione della montmorillonite e la conseguente penetrazione del polimero tra le lamelle, aumentando di conseguenza la superficie all'interfaccia tra matrice e rinforzo ed il livello di dispersione delle cariche. L'ottimizzazione del grado di dispersione della carica e la ricerca dell'intercalazione - esfoliazione della montmorillonite, che permette l'incremento del rapporto di forma delle cariche e quindi del meccanismo di trasferimento dei carichi tra matrice e rinforzo, consentono di sfruttare al meglio le potenzialità dei nanocompositi, inducendo ottime proprietà meccaniche con l'impiego di piccole quantità di filler.

Dopo diverse prove si è riscontrato che la velocità di rotazione ottimale è prossima ai 6000 rpm, valore sopra il quale il magnete viene eccitato dal campo con una velocità tale da lasciarlo libero di ruotare praticamente intorno ad un asse.

Terminata la fase di miscelazione, rimossi i magneti dal composto, è stata innescata la reazione di polimerizzazione per mezzo dell'utilizzo del catalizzatore (metil-etilchetone perossido) dosato per mezzo di uno stepper nella quantità pari al 2% in peso del monomero.

Tramite l'utilizzo di uno stepper una quantità definita del composto ottenuto è stato depositato su un substrato metallico, che a sua volta è stato posizionato sul piattello di rotazione di uno spin coater (Figura 72).



Figura 72 Spin coater

Con la tecnica dello spin coating, a causa della forza centrifuga dovuta alla rotazione del piattello, il composto tende a stendersi ricoprendo uniformemente la superficie del substrato. Vi è una prima fase di “sgrossatura” (in questo caso 1000 rpm-10s) nella quale il composto si stende su tutto il provino ma in modo disuniforme seguita da una fase (in questo caso 2500 rpm-3s) che consente di regolare uniformemente lo spessore del rivestimento (250 μm).



Figura 73 Spin coating

Terminato lo spinning, il supporto viene posto in forno alla temperatura di 80 °C per 30 minuti per favorire la polimerizzazione. I film sono poi stati lasciati raffreddare alla temperatura ambiente.

Per staccare il film dal supporto metallico, sono stati sfruttati i diversi coefficienti di dilatazione termica del substrato metallico e del rivestimento in nanocomposito, infatti è stato applicato un flusso di azoto liquido sulla superficie metallica.

Il nanocomposito non segue la stessa deformazione del metallo ed è possibile, in questa fase, procurarne il distacco.

Caratterizzazione dei film e del composito

Il silicato è stato caratterizzato, assieme a provini in resina caricata e non, per diffrazione ai raggi X (Philips PW1729) al fine di valutare la dispersione delle lamelle di argilla all'interno della matrice. Per il test è stata utilizzata una radiazione Co-K α ($\lambda=0.179$ nm) in un range 2θ compreso tra 3 e 93°.

Del composito non curato di resina con montmorillonite, e della resina non caricata sono stati sottoposti ad un test di calorimetria a scansione differenziale (Netsch DSC 200PC). In particolare è stata realizzata una doppia scansione con una velocità di riscaldamento pari a 10 °C/min al fine di studiare la cinetica di polimerizzazione; la prima scansione è stata svolta da -150 a 220 °C mentre la seconda ad -50 a 200 °C. La bassa temperatura iniziale della prima scansione ha permesso di misurare la temperatura di transizione vetrosa del provino non curato, mentre, ovviamente, dopo la prima scansione, il materiale risultava completamente curato.

Le proprietà tempo-dipendenti, dei film in nanocomposito ed in sola resina poliestere, sono state misurate, per mezzo di un analizzatore dinamico meccanico (Netzsch DMA 242 C), i campioni avevano una lunghezza di 10 mm ed erano larghi 5 mm. I test sono stati condotti nella configurazione di trazione dopo una necessaria fase di calibrazione.

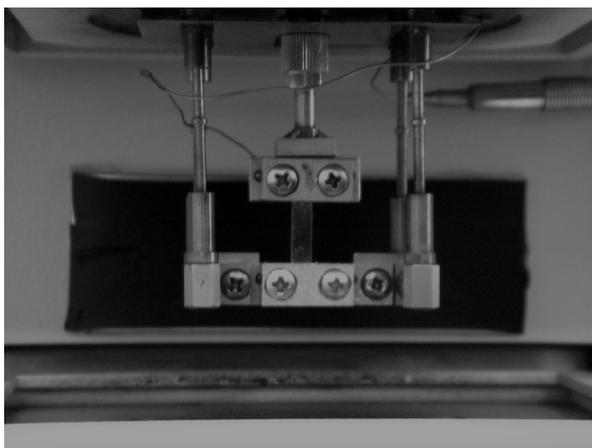


Figura 74 DMA nella configurazione di trazione

La particolare configurazione è stata scelta per valutare il comportamento a trazione dei film sotto l'applicazione di un carico oscillante e farne una comparazione con i risultati ottenuti con lo svolgimento di classici test meccanici di trazione. Le analisi dinamo-meccaniche sono state condotte ad una frequenza costante di 10 Hz, e con temperatura variabile tra temperatura ambiente e 50 °C ad una velocità di riscaldamento pari a 5 °C/min. I test sono stati condotti, impostando un range per l'allungamento dei provini, pari a 120 μm , una forza dinamica massima di 4 N ed una rapporto tra la forza statica e dinamica pari a 2. I provini utilizzati per lo svolgimento dei test al DMA sono stati successivamente utilizzati per realizzare le prove di trazione (con MTR Alliance RT50) svolte ad una velocità di 0.5 mm/min fino alla rottura dei provini. Come precedentemente menzionato, per ogni contenuto di rinforzo sono stati realizzati 5 provini e ognuno di essi è stato sottoposto a prove al DMA e a prove di trazione.

Caratterizzazione della nanocarica e del composito (Raggi X, SEM, DSC)

La figura 76, mostra le micrografie SEM della nanocarica, a diversi ingrandimenti. È evidente la presenza di agglomerati, così come è ben distinguibile la struttura lamellare della montmorillonite. È possibile notare che la dimensione delle più piccole particelle di montmorillonite sono nell'ordine di pochi nanometri.

Lo spettrometro fornisce una dimensione media delle particelle di circa 35 nm, in questo dato è sicuramente dipendente dalle particolari condizioni di svolgimento del test, e cioè dal fatto che la montmorillonite era stata dispersa in acqua.

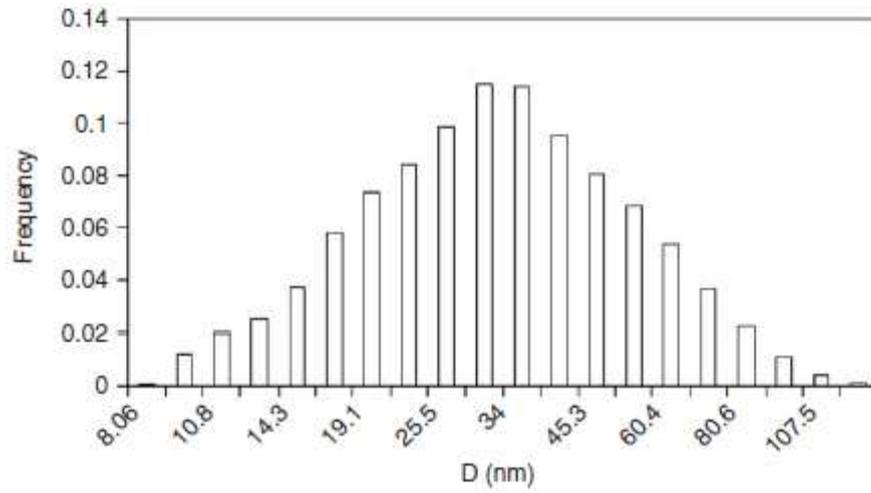


Figura 75

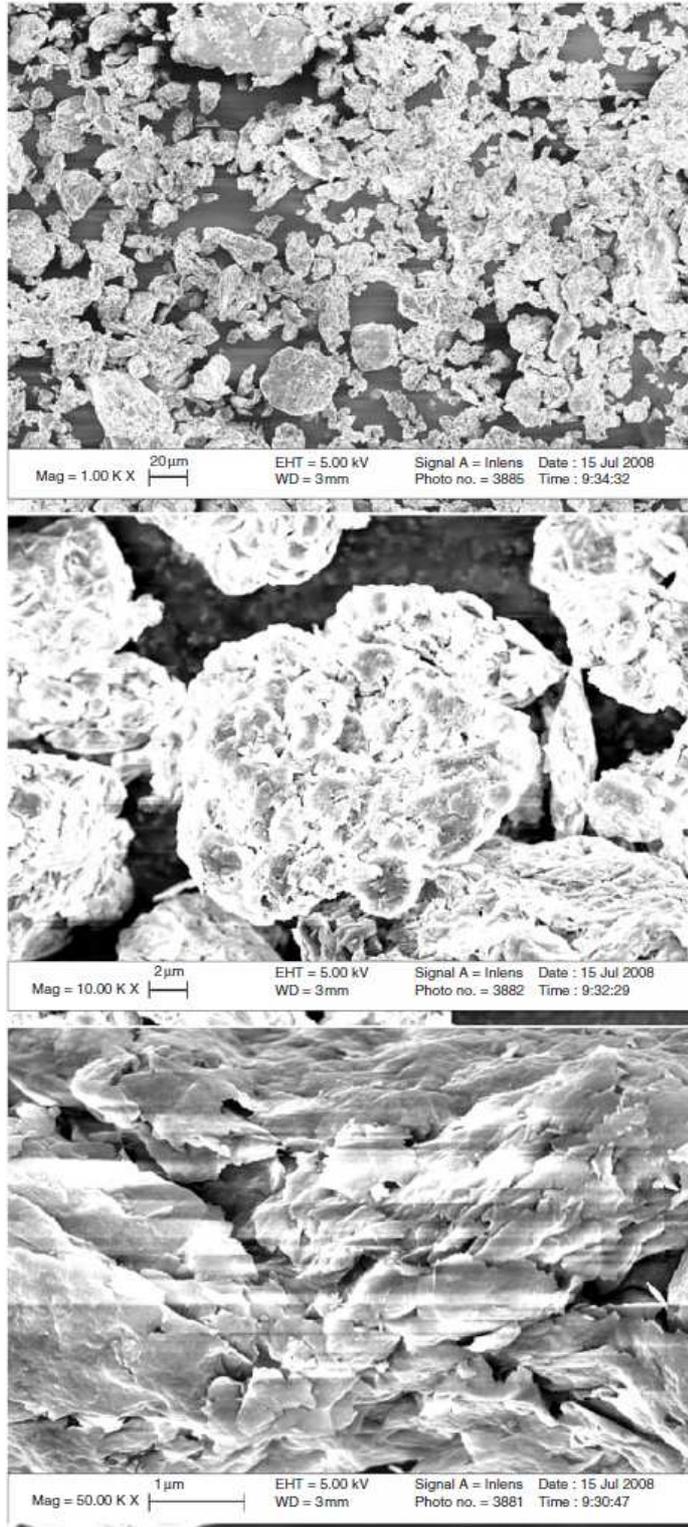


Figura 76 Micrografie SEM della nanocarica

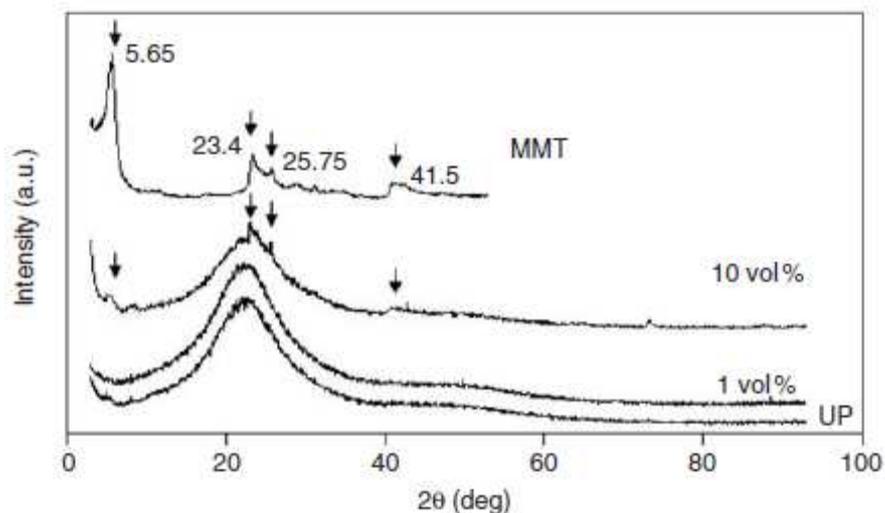


Figura 77 Diffrazione a raggi X

I risultati della diffrazione a raggi X, sono riportati in figura, nel caso della nanocarica, della sola resina non caricata, e di due nanocompositi (caricati all'1 e al 10 %). Nel caso della nanocarica sono visibili alcuni picchi nel range utilizzato, e sono indicati in figura tramite delle frecce. Il picco più intenso, (5.65°) è relativo alla distanza basale della montmorillonite compatibilizzata. Lo spettro relativo alla resina non caricata, invece, mostra un unico grande picco che è tipico dei materiali amorfi termoplastici. Mentre tutti i picchi principali sono ben visibili nello spettro relativo al nanocomposito caricato al 10%, essi scompaiono nello spettro relativo al nanocomposito caricato all'1%. Evidentemente, con i parametri di processo utilizzati, si ottiene una migliore dispersione delle cariche per un così basso contenuto (1%), l'assenza del picco relativo alla distanza basale, infatti, evidenzia l'assenza di una struttura ordinata o comunque la presenza di una struttura ordinata che avviene per angoli molto bassi (inferiori a 2°) e quindi per distanze basali molto grandi.

La figura 78 mostra i risultati relativi alla calorimetria scansione differenziale condotta sulla resina poliestere e sui nanocompositi caricati all'1 e 5 %. Ricordiamo che i test di calorimetria erano stati così articolati:

I Scansione. La prima informazione che si cercava di carpire per mezzo della tecnica DSC era come e se le nanocariche potessero in qualche modo influenzare la reazione di polimerizzazione della resina poliestere.

Per questo motivo, una volta effettuata la miscelazione di monomero e montmorillonite, si è fatta partire la reazione di polimerizzazione per mezzo del metil-etil chetone perossido. Tale reazione è stata però istantaneamente bloccata, inserendo il crogiolino, contenente il

nanocomposito in fase di polimerizzazione, all'interno del DSC ed imponendo un rapido raffreddamento fino a -150 °C. Si è poi impostata una legge di variazione termica che portasse il crogiolino da -150 °C a 220 °C con una velocità di riscaldamento di 10 K/min. In tal modo il DSC è stato in grado di seguire e registrare le transizioni che si sono verificate durante tale transitorio e, ovviamente, anche la polimerizzazione precedentemente bloccata ma poi favorita dal riscaldamento imposto.

II Scansione. Al termine della variazione termica imposta nella scansione precedente, il materiale è curato. E' stato quindi possibile, per mezzo di una seconda scansione, trovare la temperatura di transizione vetrosa dei diversi provini e capire se le nanocariche avessero potuto influenzare tale valore caratteristico.

La seconda scansione sui provini è stata svolta imponendo un raffreddamento a -50 °C ed un successivo riscaldamento fino a 200 °C ad una velocità di 10 K/min.

Il raffreddamento a -50 °C è stato effettuato solo per rendere possibile il rilevamento della transizione vetrosa.

L'analisi al DSC, come appena descritto in precedenza, è stata effettuata mediante due scansioni, per cercare innanzitutto di capire se le nanocariche potessero influenzare in qualche modo la reazione di polimerizzazione e per valutare se potessero alterare la temperatura di transizione vetrosa.

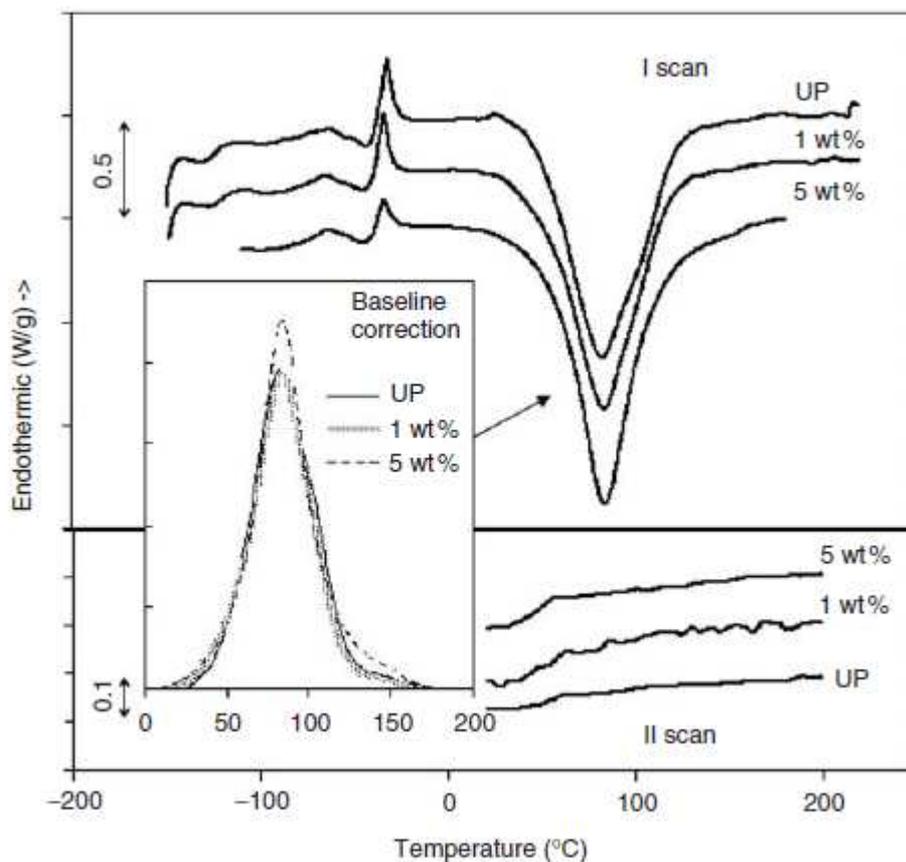


Figura 78 Risultati calorimetria a scansione differenziale

E' possibile notare che alla temperatura di circa $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ per tutti i provini si è trovata la temperatura di transizione del monomero. In realtà tale transizione, normalmente caratterizzata in un grafico DSC da un flesso, non è qui ben visibile, poiché il flesso è nascosto da una serie di picchi e valli che caratterizzano il fenomeno del rilassamento entalpico.

Evidentemente tale fenomeno è dovuto ad una serie di tensioni interne al provino, indotte in questo caso dal rapido raffreddamento a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, imposto per bloccare il processo di polimerizzazione.

Ovviamente dalla prima scansione, non è possibile notare la temperatura di transizione vetrosa del polimero, visto che sta ancora avvenendo il processo esotermico di polimerizzazione, ben rappresentato dalle valli, che presentano un minimo intorno agli $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. La figura 78 riporta, anche un confronto tra i processi di polimerizzazione dei tre diversi provini. In questo caso è possibile notare che la reazione di polimerizzazione parte lievemente prima per la resina caricata all'1 e al 5% rispetto alla poliestere pura. Ciò è probabilmente imputabile alla presenza delle nanocariche o, meglio, all'effetto che può avere l'agente utilizzato per compatibilizzare le cariche inorganiche con il polimero (sale ammonico quaternario, disego benzil dimetil ammonio), in quanto l'acidità degli ioni di ammonio può catalizzare la reazione di

polimerizzazione [79] . Inoltre, l'area sottesa dalle curve riportate in figura 78 rappresenta il calore emesso durante il processo di polimerizzazione. E' possibile notare che il calore di reazione, probabilmente a causa dello stesso effetto catalizzante, aumenta lievemente con l'aumento della percentuale di cariche e ciò è visibile, in particolare, per il nanocomposito caricato al 5%. Il picco di polimerizzazione, comunque, non subisce notevoli variazioni e resta sempre intorno agli 82 °C.

Con la seconda scansione si è voluta valutare la presenza di una variazione nella temperatura di transizione vetrosa nel momento in cui alla resina vengono aggiunte le nanocariche. In questo caso è possibile notare che non ci sono variazioni significative.

Risultati DMA

La figura riportata di seguito mostra il confronto in termini di Storage modulus tra i film in nanocomposito all'1 e al 5%.

Il confronto è stato realizzato facendo una media delle 5 curve ottenute per ogni percentuale di carica.

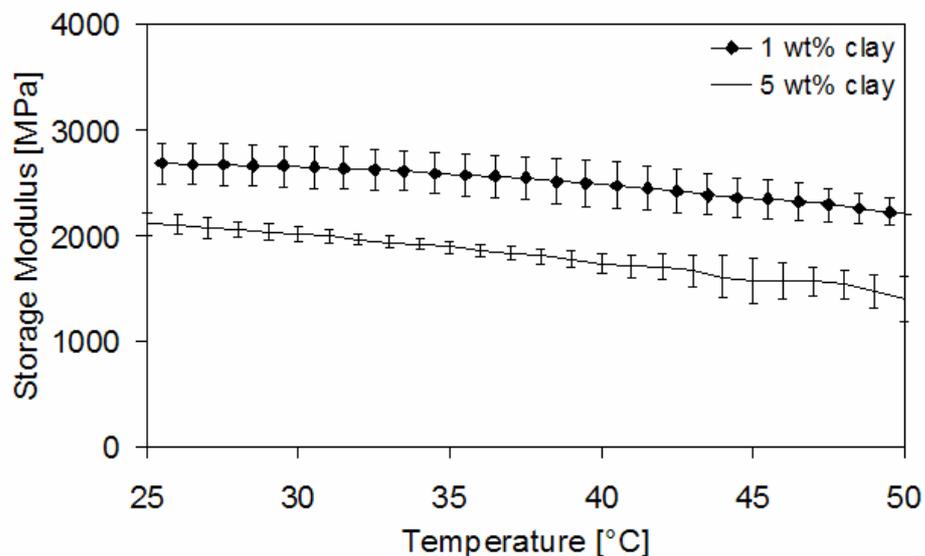


Figura 79 Modulo conservativo vs Temperatura

Dal grafico risultano evidenti le migliori proprietà del nanocomposito caricato all'1% in peso, le ridotte dimensioni delle dispersioni ad ogni valore della temperatura, rivelano la bontà

dei risultati. Nonostante, come mostrato, la cinetica di polimerizzazione è accelerata con l'incremento di nanocariche, lo storage modulus non segue evidentemente lo stesso andamento.

Il grafico successivo mostra la dipendenza dello storage modulus dal contenuto di MMT a 6 diversi valori di temperatura.

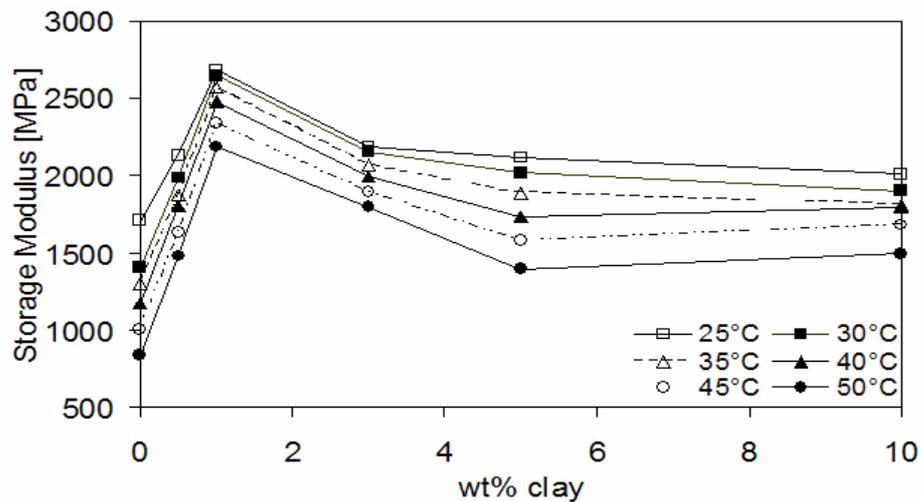


Figura 80 Modulo conservativo vs contenuto di MMT

Un trend simile è evidenziato da tutte le curve, incrementando il contenuto di nanocarica, lo storage modulus cresce, fino al raggiungimento di un massimo all'1% in peso. Dopo il massimo, il valore dello storage modulus, resta comunque più alto rispetto al valore caratteristico del film in poliestere puro. Dopo il 3% si evidenzia la presenza di un plateau.

Il massimo dello storage modulus all'1% da credito all'ipotesi, che i parametri di processo scelti consentono di ottenere a tale percentuale la migliore dispersione delle nanocariche all'interno della matrice.

Cambiando i parametri di miscelazione, altri studi hanno ottenuto un incremento nelle proprietà meccaniche fino ad un contenuto di rinforzo pari al 5%. In ogni caso in questi lavori si discuteva di tempi di preparazione molto lunghi, mentre si è preferito, in questo caso, contenerli. Un'erronea scelta nei tempi e modi di miscelazione può influenzare le proprietà del nanocomposito, riducendo, infatti, i tempi di miscelazione, la forte tendenza delle particelle ad agglomerarsi è difficilmente controllata [80] e si possono creare agglomerati anche a basse percentuali di rinforzo.

E' probabile che incrementando il contenuto di MMT oltre tale percentuale (del massimo), i tempi e le modalità di miscelazione applicate non siano in grado di garantire una dispersione ultrafine del filler, anzi probabilmente insorgono agglomerati di particelle

Una minore capacità di dispersione delle cariche, una minore intercalazione del polimero fra le lamelle di montmorillonite e, quindi, una possibile agglomerazione delle cariche possono spiegare il decremento delle proprietà meccaniche. Come detto, infatti, le nanoclay probabilmente non riescono a disperdersi e tendono a raggrupparsi formando blocchi di cariche tenuti assieme da forze di lieve entità. In queste zone non si manifesta più il vantaggioso rapporto superficie/volume tipico delle nanocariche ed il composto vede crollare la propria resistenza meccanica. Si perdono cioè i vantaggi legati alla dispersione ultrafine ed alla enorme superficie d'interfaccia carica-matrice e ci si trova, in altri termini, in una situazione di limitata miscibilità. In questa situazione gli agglomerati di particelle, inoltre, possono indurre concentrazioni delle tensioni e, vista la scarsa intensità delle forze che li caratterizzano, possono essere causa dell'insorgere di cricche .

Il grafico inoltre mostra l'attesa dipendenza dello storage modulus dalla temperatura, difatti con temperature crescenti le curve risultano "shiftate" verso il basso, tuttavia tale effetto risulta attenuato per i nanocompositi.

Ciò è più visibile nel grafico seguente che mostra l'andamento del Loss Factor in funzione della percentuale di montmorillonite per sei diversi valori della temperatura.

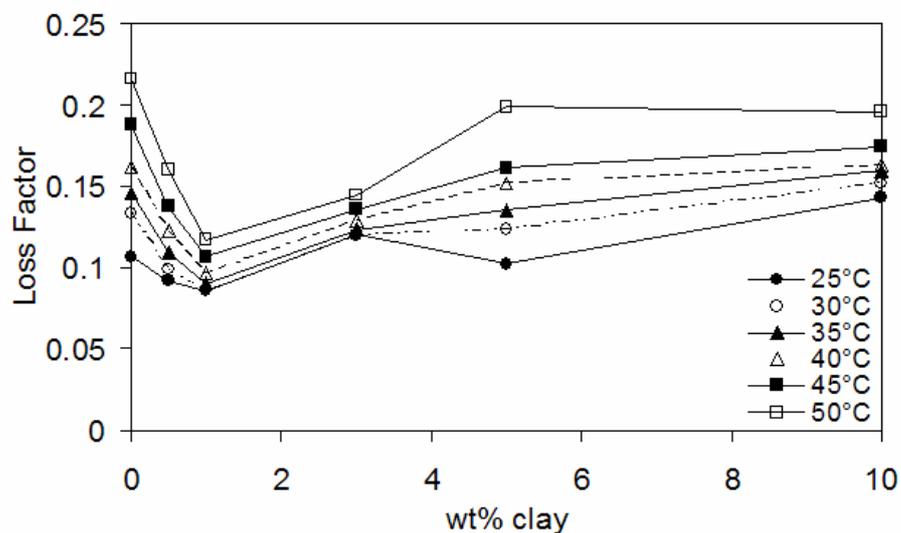


Figura 81 Loss Factor vs contenuto di MMT

Il trend mostrato per le curve relative al Loss factor in funzione della percentuale di montmorillonite è l'inverso di quello mostrato per lo storage modulus, a valori più alti del loss factor corrispondono valori più bassi dello storage modulus.

Quanto detto conferma la bontà dei risultati ottenuti.

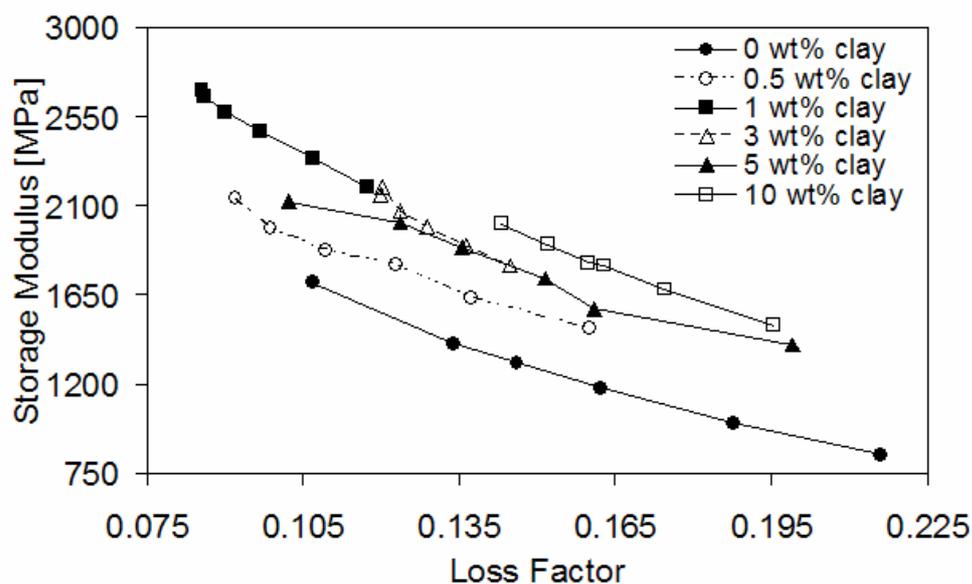


Figura 82 Relazione tra modulo conservativo e Loss Factor

Risultati Test di trazione

La figura che segue mostra l'andamento della tensione di rottura in funzione del contenuto di nanocarica.

La dispersione ottenuta per ogni punto della curva risulta essere molto contenuta, il trend della curva costruita ricalca quello dello storage modulus in funzione del contenuto di montmorillonite. Anche in questo caso si ottiene un incremento della tensione di rottura con l'incremento della carica fino all'1% in peso, ed è anche visibile un plateau.

L'incremento registrato nel massimo risulta essere significativo (circa del 150%), in particolare se rapportato al bassissimo quantitativo di carica impiegata, che quindi minimizza tutti gli effetti indesiderati legati al suo utilizzo.

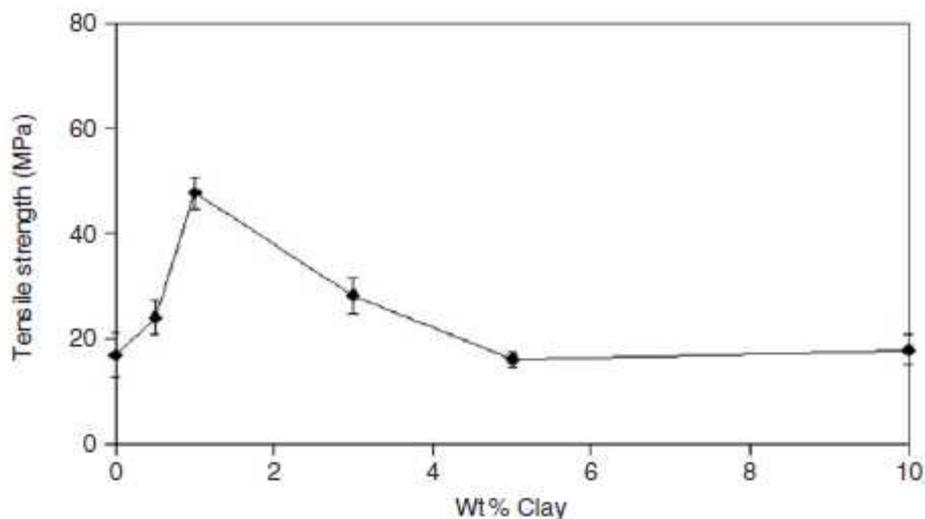


Figura 83 Resistenza a trazione vs contenuto di MMT

L'allungamento a rottura, in funzione della percentuale di rinforzo, è riportato nella figura, il trend è simile a quello della resistenza a trazione eccetto per il dato relativo alla resina non caricata, che presenta la duttilità più elevata. In ogni caso l'allungamento a rottura è sempre molto basso, sempre inferiore al 3%, a causa della natura fragile della matrice.

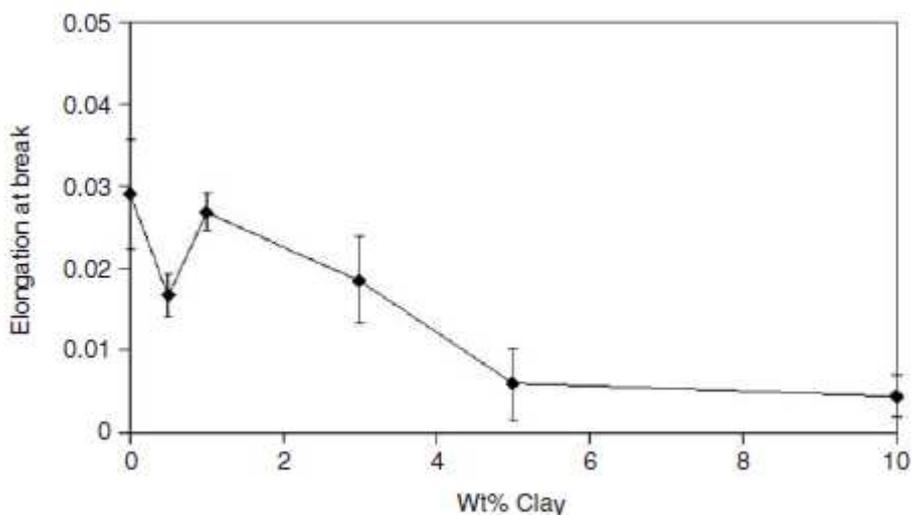


Figura 84 Allungamento a rottura vs contenuto di MMT

Anche il test di trazione conferma l'ipotesi della migliore dispersione all'1 % in peso di montmorillonite, ad alti concentrazioni di cariche si creano agglomerati che creano il decremento della resistenza a trazione. In questa situazione gli agglomerati di particelle, inoltre, possono indurre concentrazioni delle tensioni e, vista la scarsa intensità delle forze che li caratterizzano,

possono essere causa dell'insorgere di cricche [81]. Tipicamente, questi tipi di nanocomposito, sono conosciuti come sistemi a bassa miscibilità.

Conclusioni

In questo lavoro sono stati realizzati film spessi di nanocomposito poliestere-montmorillonite con varie percentuali di carica con il metodo della polimerizzazione in situ, è stata messa a punto una modalità di prova di trazione al DMA per ottenere informazione sulle proprietà viscoelastiche dei film e per effettuare un confronto diretto con i risultati scaturiti dallo svolgimento di classiche prove di trazione. I risultati ottenuti dal DMA, permettono di studiare la complessità dell'interazione tra la matrice e le nanocariche. Lo storage modulus ha fatto registrare un significativo aumento, in particolare per bassissime percentuali di nanocariche, per poi mostrare un calo ed un plateau fino alla percentuale in peso di montmorillonite del 10%.

L'alto modulo mostrato dai nanocompositi è da attribuire alla combinazione di un effetto dinamico delle particelle "intrappolate" in un mezzo viscoelastico (il polimero), e alla resistenza meccanica introdotta dalle nanolamelle, che inducono una minore deformabilità e mobilità della matrice [8].

I trend dei risultati al DMA sono stati commentati considerando la difficoltà di una dispersione ultrafine di montmorillonite per alte percentuali. In ogni caso l'incremento prestazionale registrato risulta estremamente interessante considerando la procedura realizzativa messa a punto, estremamente rapida, in particolar modo se confrontata con quanto riportato in letteratura.

Un simile incremento in compositi convenzionali si registrerebbe utilizzando alte concentrazioni di carica, le quali porterebbero inevitabilmente ad una serie di svantaggi (diminuzione processabilità, alterazione proprietà ottiche della matrice, incremento di densità ecc.).

A conferma dei risultati ottenuti per lo storage modulus, il loss factor decresce con la concentrazione di montmorillonite, fino al raggiungimento di un minimo all'1% in peso.

Anche i risultati ottenuti dalla prova di trazione fanno registrare incrementi significativi nelle proprietà meccaniche dei film per bassissime percentuali di nanocarica, non facendo altro che collimare con i risultati ottenuti al DMA.

Si vuole precisare che alcuni dei dati sono stati utilizzati per la stesura di un articolo scientifico [82].

Realizzazione e caratterizzazione di coating in polimero silicato lamellare depositati su diversi substrati

Introduzione e stato dell'arte

I rivestimenti superficiali sono molto utilizzati per differenti applicazioni ingegneristiche, basti pensare, ad esempio, a coating anti-graffio, coating per incrementare la resistenza ad usura di componenti, coating che svolgono la funzione di barriera termica o di protezione da agenti atmosferici.

I nanocompositi mostrano le potenzialità per essere utilizzati per la realizzazione di coating ad alte prestazioni; ovviamente è possibile pensare all'utilizzo di diversi tipi di matrice e di carica a seconda della specifica applicazione e della mutua affinità dei materiali. Poiché si possono verificare danni superficiali o all'interfaccia substrato-coating, che possono influenzare pesantemente le prestazioni finali del coating, è sicuramente importante trovare una tecnica di caratterizzazione idonea alla valutazione delle prestazioni del coating depositato. Le più recenti pubblicazioni scientifiche, a questo proposito, parlano di nanoindentazione di coating in nanocomposito o anche di nanocompositi nella forma bulk. In un test di indentazione, la profondità di penetrazione della punta indentatrice è una combinazione dei contributi elastici e plastici del materiale. Dalla classica curva carico-penetrazione, che si ottiene da una prova di indentazione, è possibile misurare la durezza ed il modulo elastico del materiale indentato, il vantaggio di una prova di indentazione è che le proprietà estratte assumono un valore locale, commisurato alla dimensione della punta indentatrice. Di conseguenza le proprietà estratte possono essere correlate, spesso, alla microstruttura del materiale. In ogni caso, tale tipo di prova, presenta una serie di svantaggi, legati, ad esempio, all'estrema precisione richiesta nella preparazione del campione e della superficie da indentare. In più le proprietà misurate, grazie al test di indentazione, risultano essere spesso estremamente scatterate a causa dell'intrinseca non omogeneità del materiale superficiale sottoposto ad indentazione.

Soloukhin et al. [83] studiarono le proprietà meccaniche di un coating ibrido realizzato in metacrilato e silice, depositato su un substrato in policarbonato, tramite la prova di nanoindentazione. Essi misurarono i carichi e le corrispondenti profondità di penetrazione e discussero dei valori misurati di modulo elastico e durezza. In ogni caso, le proprietà

sembravano essere strettamente dipendenti dalla profondità di penetrazione e lo scattering dei dati era molto rilevante. Infatti, l'effetto della velocità di deformazione sul valore del modulo elastico, per un fissato valore del carico di 10 mN, era completamente alterato dallo scattering dei dati. Shen et al nel 2004 [84] discussero di una simile fenomeno nella nanoindentazione di un nanocomposito nylon 66/argilla compatibilizzata. Osservarono che la velocità di deformazione non aveva pressoché alcun effetto sul valore del modulo elastico misurato per il nanocompositi. Gli autori inoltre affermarono che il valore del modulo elastico e della durezza aumentavano con la profondità di penetrazione a causa della distribuzione non omogenea della morfologia cristallina e a causa della non omogenea distribuzione delle particelle di rinforzo lungo la direzione di indentazione. Sun et al. [85] studiarono le proprietà meccaniche di coating in nanocomposito polimerico-ceramico tramite l'utilizzo dell'indentazione strumentata. Essi arrivarono alla conclusione che l'utilizzo di nanoparticelle di antimonio determinava nel coating un incremento della resistenza. Essi discussero, però, anche del fatto che vi erano grosse discrepanze tra i valori del modulo elastico misurati tramite la nanoindentazione e tramite un'analisi dinamo-meccanica. Lach et al. [86] non ottennero migliori risultati nell'utilizzo di un test Vickers strumentato su nanocompositi realizzati in polimetilmetacrilato rinforzato con nanoparticelle di silice. La sensibilità del particolare test, fu discussa solo per i compositi più carichi (fino al 20 % in peso di nanocarica). Dhakal et al. [87] studiarono la nanoindentazione di un nanocomposito realizzato in resina poliestere rinforzato con silicato lamellare, essi trovarono che l'aggiunta di rinforzo nelle seguenti percentuali 1,3,5 % in peso determinava un incremento della durezza pari rispettivamente al 29, 24 e 14 %. Loro parlarono anche di un incremento del valore del modulo elastico, ma il trend trovato, non era così evidente allo stesso modo. Wong et al. [88] studiarono la nanoindentazione di un nanocomposito realizzato in polipropilene caricato con argilla compatibilizzata e, ancora una volta, trovarono che i risultati del test e quindi i valori delle proprietà meccaniche misurate erano fortemente dipendenti dalla posizione in cui veniva realizzato il test. Lee et al. [89] studiarono la nanoindentazione di un composito a matrice epossidica rinforzato con nanofibre di carbonio. Nel caso della matrice epossidica, osservarono un buon accordo tra i risultati ottenuti tramite il test di indentazione e quelli ottenuti tramite test di trazione uniassiali. In contrasto, però, vi era grosso disaccordo tra i risultati ottenuti dai due test, quando la matrice epossidica veniva sostituita con una matrice più morbida, realizzata in resina poliestere.

La nanoindentazione è solitamente realizzata utilizzando un indentatore Berkovich, che è un indentatore a forma piramidale a base triangolare, ma in alcuni casi è possibile utilizzare anche un indentatore di forma sferica. In ogni caso, da quanto esposto, sulla base di una ricerca

bibliografica, è possibile affermare che i risultati ottenuti tramite il test di nanoindentazione sono estremamente sensibili a qualsiasi tipo di variazione del materiale e superficiale. Anche se è un test efficiente per la comprensione del comportamento del materiale, soprattutto se affiancato con altre tecniche di indagine, soprattutto per l'analisi della microstruttura, è molto difficile da applicare per il controllo di qualità in applicazioni industriali. La preparazione del campione è molto difficile e lunga, in più, l'alta sensibilità a qualsiasi tipo di non omogeneità del materiale (caso di compositi e nanocompositi) rende difficile una valutazione precisa delle proprietà meccaniche non su nanoscala. In più, alcuni aspetti sono ancora sotto discussione nel contesto scientifico, come ad esempio l'attendibilità del valore del modulo elastico misurato tramite tale tipo di test.

Nella sperimentazione proposta, si propone l'utilizzo di un test di macro-indentazione strumentata per la caratterizzazione meccanica di coating in nanocomposito. La macro-indentazione è sicuramente meno sensibile alla non-omogeneità del materiale e può fornire utili informazioni circa la resistenza del coating, in più la preparazione del campione, in questo caso, può essere meno precisa, richiedendo quindi meno accuratezza e tempo. In particolare si è utilizzato un indentatore cilindrico a testa piatta per applicare una pressione uniforme sul materiale durante lo svolgimento del test. La tecnica proposta è stata applicata su coating realizzati in resina poliestere caricata con silicato lamellare, depositati su substrati in alluminio e polietilene

Materiali

I coating in nanocomposito sono stati fabbricati disperdendo polveri di silicato lamellare in una resina poliestere liquida. La nanocarica era una montmorillonite (MMT) (Del lite 43 B by Laviosa Chimica Mineraria) derivante da una montmorillonite naturale e modificata con dei sali di ammonio. La nanocarica presentava una densità di bulk di 1.6 g/cm^3 .

La cura della resina poliestere veniva realizzata dopo aver utilizzato del metietilchetone perossido, nella percentuale del 2% in peso, come catalizzatore. I film in nanocomposito sono stati depositati su substrati in Polietilene ad alta densità ed in alluminio con spessore di 2mm ed una superficie di $20 \times 20 \text{ mm}^2$.

Preparazione dei coating

I nanocompositi sono stati realizzati tramite il metodo della polimerizzazione per intercalazione in situ [90]. La polvere del silicato lamellare è stata dispersa all'interno della resina liquida ed il composto è stato miscelato tramite miscelatore magnetico per la durata di 30 minuti. Il contenuto in peso di montmorillonite era pari all'1, 3, 5 %. Dopo la fase di miscelazione, veniva inserito il catalizzatore, e seguiva una successiva fase di miscelazione per 30 secondi. In successione, una quantità fissa del composto così realizzato, veniva versato sui substrati da ricoprire, tramite uno stepper. Successivamente i substrati venivano fissati sul piatto rotante di uno spin coater (Chemmat Technology Spin Coater KW-4A) per realizzare la deposizione. In particolare veniva applicato un processo di deposizione in due stadi al fine di garantire l'uniformità dello spessore del coating su tutta la superficie. Nel secondo step veniva utilizzata una velocità di rotazione maggiore per una durata inferiore rispetto al primo step. Dopo la fase di deposizione la cura dei coating veniva realizzata ponendo i campioni in forno alla temperatura di 80 °C per la durata di 30 minuti. Successivamente i campioni venivano fatti raffreddare a temperatura ambiente e lasciati in post cura per le successive 24h.

Lo spessore finale dei coating in nanocomposito è stato misurato per mezzo di un calibro palmer e di uno spessimetro per coating (Assi Control Mega Check 5FN-ST). Al fine di ottenere due diversi spessori del coating, sui due substrati, sono state utilizzate diverse condizioni di spinning che sono riassunte nella tabella che segue.

<i>Substrate</i>	<i>Spinning parameters</i>				<i>Coating thickness</i> [μm]	<i>Filler content</i> [wt%]
	<i>First stage</i>		<i>Second stage</i>			
	<i>Speed</i> [rpm]	<i>Time</i> [s]	<i>Speed</i> [rpm]	<i>Time</i> [s]		
Al	1000	12	2500	7	70	0,1,3,5
HDPE	1000	12	2500	7	100	0,1,3,5
Al	1000	12	2500	4	100	0,1,3
HDPE	1000	12	2500	4	200	0,1,3

Sui substrati in alluminio sono stati ottenuti spessori dei coating di 70 e 100 μm, mentre sui substrati in polietilene ad alta densità, sono stati ottenuti valori degli spessori pari a 100 e 200 μm. Condizioni uguali di spinning, applicate sui due diversi substrati, hanno portato a differenti

valori degli spessori del coating, evidentemente, a causa della differente affinità tra la resina poliestere con la superficie metallica e polimerica. Invece l'influenza del contenuto di carica sullo spessore del coating è trascurabile nel range utilizzato. Il massimo contenuto di carica del 5 % non è stato utilizzato sul substrato in polietilene a causa della non uniformità risultante. Sono stati realizzati 3 campioni per ogni combinazione di contenuto di carica e spessore del coating, per un totale di 42 provini.

Test di indentazione

I test di macro-indentazione strumentata sono stati realizzati, utilizzando una macchina universale per prove meccaniche (MTS Allinace RT 50), equipaggiata con un indentatore cilindrico a testa piatta realizzato in carburo di tungsteno, con diametro di 2 mm. I test sono stati realizzati in prossimità del centro del substrato nel caso di tutti i campioni. Le indentazioni sono state realizzate ad una velocità di 0.1 mm/min fino ad una massima profondità di penetrazione di 0.12 mm nel caso di substrati in alluminio. Sono stati adottati diversi parametri nel caso dei substrati in polietilene, a causa del differente comportamento sotto indentazione. Per incrementare la qualità delle curve carico-spostamento, la velocità di penetrazione è stata incrementata fino a 1 mm/min e la profondità di penetrazione massima è stata fissata a 0.3 mm.

Il precarico è stato fissato a 100 N per i coating su substrato in alluminio, e a 50 N nel caso di substrato il polietilene. Questi valori sono stati ottimizzati per ridurre l'iniziale non linearità della curva risultante, dovuta al non perfetto parallelismo tra la superficie dell'indentatore e quella del campione. Infatti, piccole non uniformità del coating ed eventuali distorsioni del substrato possono portare ad un non perfetto accoppiamento, nella fase iniziale del test, tra l'indentatore e la superficie del campione. Questo fenomeno influenza l'estrazione del modulo elastico dalle curve di indentazione.

Risultati e discussioni

Le figure 83 e 84 mostrano le tipiche curve di indentazione ottenute per i coating su substrato in alluminio e polietilene. Le curve riportate sono relative agli spessori dei coating di 70 e 200 μm , rispettivamente nel caso di substrato in alluminio e polietilene. Nel caso degli altri

spessori sono stati osservati andamenti del tutto simili. Per effettuare un confronto tra i differenti test, è stato estratto il valore del carico, dalla curva carico-penetrazione, in corrispondenza di un fissato valore della profondità di penetrazione.

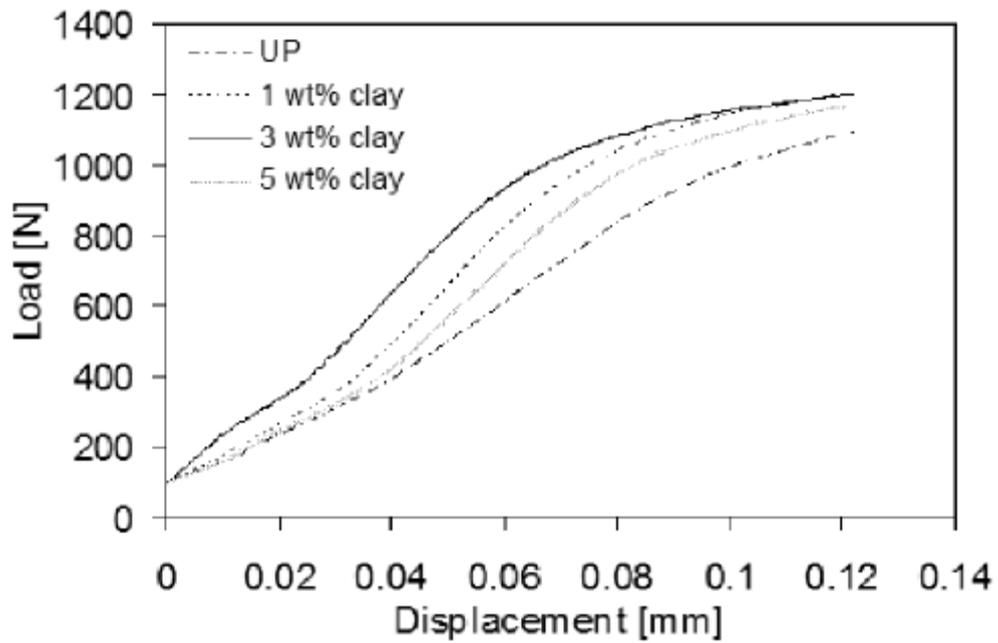


Figura 83 Curve di indentazione per coating su substrato in alluminio

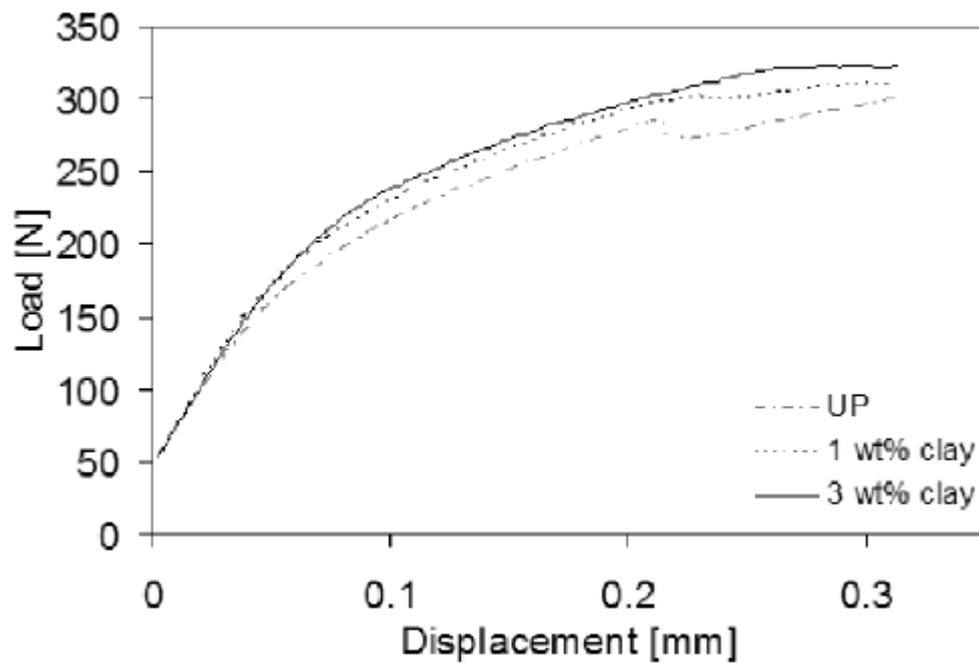


Figura 84 Curve di indentazione per coating su substrato in polietilene

La figura 85 mostra i valori del carico estratti ogni 0.02 mm nel caso di indentazione su coating depositati (spessore 70 μm) su substrato in alluminio. Per ogni contenuto di rinforzo, è riportato il valore medio calcolati dalle prove svolte sui 3 provini, insieme con i valori massimo e minimo. Gli stessi risultati sono riportati nella figura 86 nel caso di coating su alluminio con spessore di 100 μm . Invece le figure 87 e 88 mostrano il valore del carico in corrispondenza di fissate profondità di penetrazione nel caso di coating a differente spessore su substrato in polietilene. In questi casi il valore del carico di indentazione è stato estratto ogni 0.05 mm. Per effettuare un confronto tra i coating in nanocomposito a differente spessore, è stato scelta una particolare percentuale di rinforzo (3% in peso), essendo questa la percentuale per la quale si misuravano la più alta resistenza meccanica dei coating.

La figura 89 mostra questo confronto nel caso di alluminio rivestito, mentre la 90 nel caso di substrato in polietilene.

Per la fabbricazione dei coating è stata scelta una procedura di fabbricazione rapida, visto che il tempo totale di preparazione è circa pari ad 1 ora. Dalle figure 83 e 84 è chiaramente visibile l'effetto del contenuto di nanocarica sulla resistenza dei coating, nel caso di entrambe i substrati. Il contenuto di montmorillonite determina un chiaro incremento nel carico di indentazione fino ad un massimo ottenuto nel caso del composito caricato con MMT al 3% in peso. Nel caso di substrato in alluminio, in corrispondenza del composito caricato al 5% in peso, si registra un decremento della resistenza, la curva relativa al composito caricato all' 1% è più alta.

Infatti a più alti contenuti di nanocarica la forte tendenza delle nanocariche ad agglomerarsi è difficilmente controllata. Gli agglomerati sono aggregati da forze di bassa intensità e possono addirittura comportare inneschi di rottura. Se sono presenti agglomerati, una cricca in fase di propagazione può incontrare, una locale concentrazione delle tensioni, e può facilmente causare l'innesco di una rottura. Questo tipo di nanocompositi è generalmente classificato come sistema a limitata miscibilità, all'interno del quale il cosiddetto effetto-nano è seriamente ridimensionato. I risultati sperimentali danno adito all'ipotesi che la procedura proposta per la preparazione dei coating in nanocomposito permette di ottenere la migliore dispersione di nanoparticelle di montmorillonite in corrispondenza della percentuale in peso del 3%. Per differenti condizioni di processo, in altri studi scientifici, sono stati ottenuti incrementi nelle proprietà meccaniche per contenuti di rinforzo pari anche al 5%. In ogni caso si proponevano tempi di preparazione estremamente lunghi, in particolare per la fase di miscelazione.

La forma delle curve di indentazione è fortemente dipendente dalla natura del substrato. Le curve di indentazione sui provini in alluminio, mostra un primo cambiamento nella pendenza in corrispondenza di base profondità di penetrazione (20 μm). In questa fase viene indentato solo il coating, il substrato in alluminio ha ovviamente una maggiore rigidità rispetto al coating, e quindi è minimamente interessata dell'indentazione. Incrementando la profondità di penetrazione, il substrato comincia ad essere interessato e quindi si registra un rapido incremento nel valore del carico di indentazione. In corrispondenza di alti spostamenti, viene indentato anche il substrato in alluminio e quindi la curva mostra un plateau. Incrementando il contenuto di montmorillonite, la fase iniziale della curva cambia notevolmente, mentre la fase finale, corrispondente al plateau, resta praticamente inalterata, visto che dipende dal substrato in alluminio.

I provini in polietilene rivestito, si comportano in maniera differente, in questo caso il coating in nanocomposito presenta proprietà meccaniche più elevate rispetto al substrato in termini di rigidità e resistenza. Per cui, l'effetto del substrato è significativo sin dai più bassi valori della profondità di penetrazione- le curve di indentazione sono pressoché lineari per bassi e medi valore di spostamento, per poi raggiungere un plateau in corrispondenza di alti valori della profondità di penetrazione. Al contrario di quanto accadeva nel caso del substrato in alluminio, in questo caso le curve sono molto simili per bassi valori dello spostamento visto che in questa fase è principalmente il substrato ad essere interessato dall'indentazione. Invece si misurano grosse differenze per alti valori di penetrazione. In più è visibile una caduta nel carico di indentazione per valori di penetrazione elevati, ciò accade a cause del distacco provocato tra coating e substrato. Questo fenomeno dipende dalla scarsa adesione tra il nanocomposito in poliestere ed il substrato in polietilene ma è bene precisare che quanto detto non si è mai verificato nel caso di substrato in alluminio.

Le figure 85 e 86 confermano, per i provini in alluminio rivestiti, l'effetto di rinforzo della montmorillonite fino al contenuto di silicato del 3 %, dopodiché è evidente il peggioramento delle proprietà meccaniche. Lo stesso effetto è osservato anche nel caso dei substrati in polietilene, ma non è possibile registrare il successivo peggioramento delle proprietà meccaniche, visto che, in tal caso, non si era andati oltre un contenuto di carica pari al 3%. Le barre d'errore riportate nelle figure, mostrato la buona ripetibilità dei risultati per tutti gli spessori e per tutti i contenuti di rinforzo. I carichi di indentazione sono sempre più alti nel caso di coating su alluminio rispetto a quelli su polietilene.

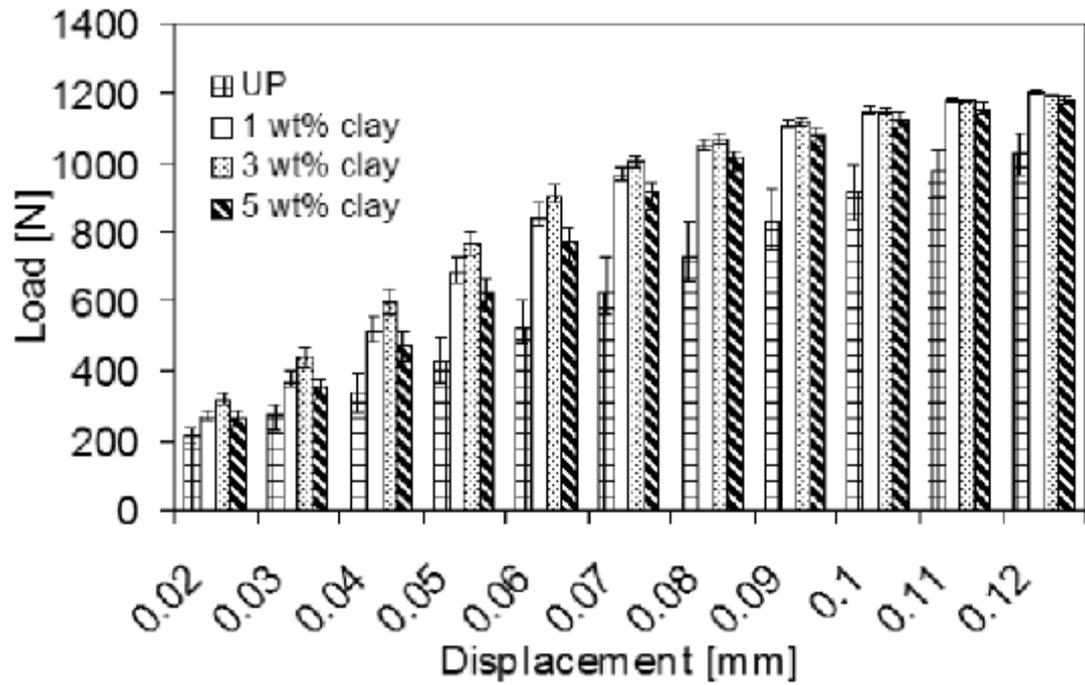


Figura 85 valori del carico estratti ogni 0.02 mm (substrato in alluminio-spessore del coating 70 μm)

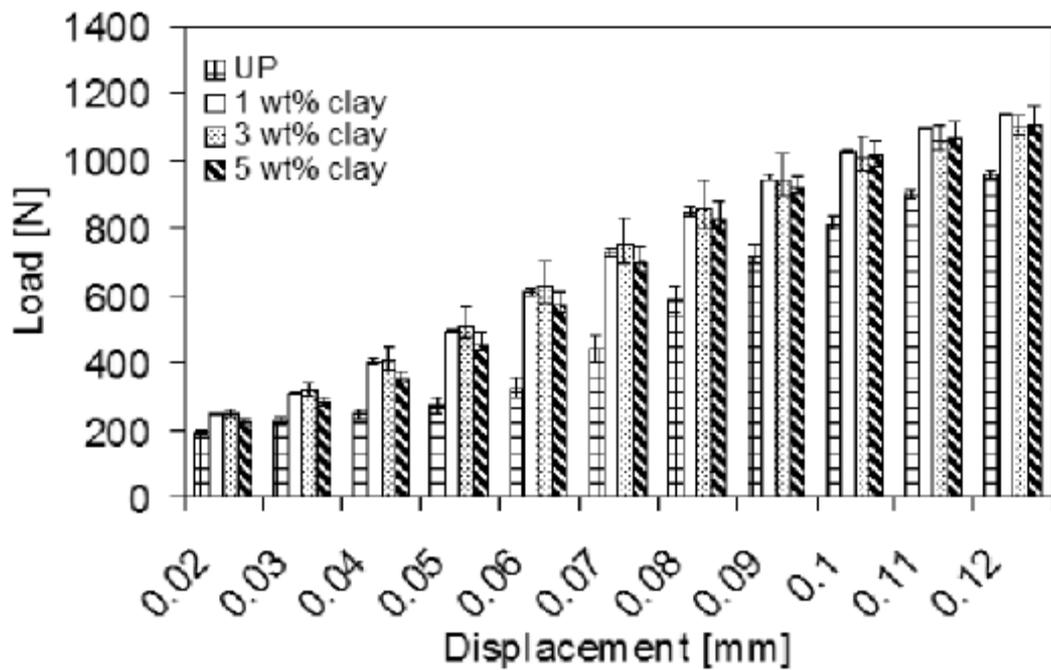


Figura 86 valori del carico estratti ogni 0.02 mm (substrato in alluminio-spessore del coating 100 μm)

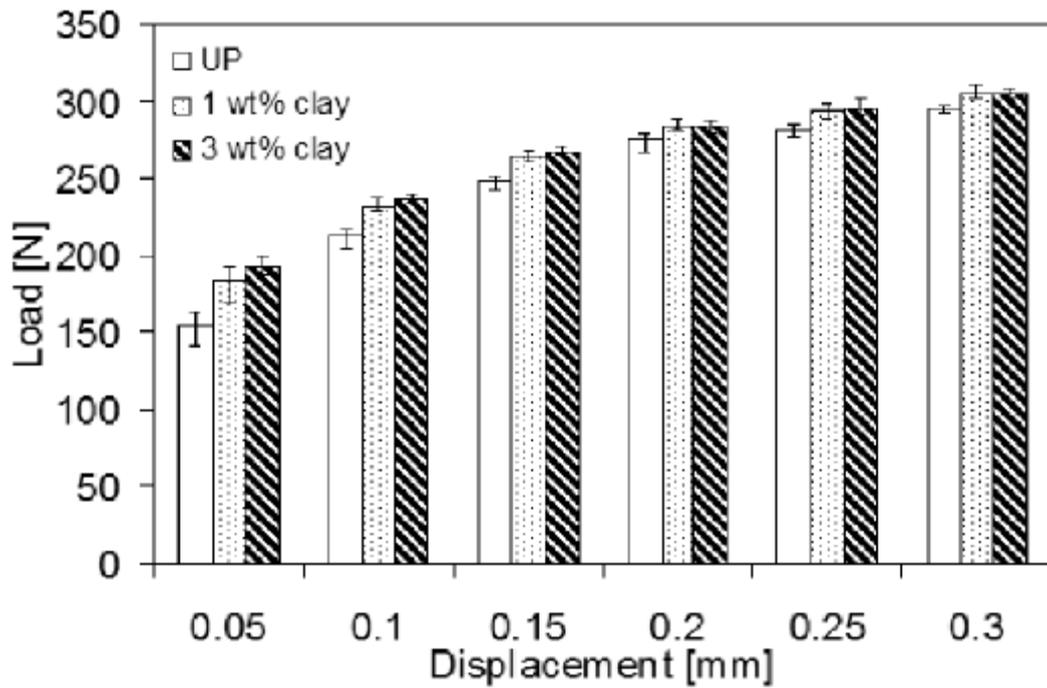


Figura 87 valori del carico estratti ogni 0.05 mm (substrato in polietilene-spessore del coating 100 µm)

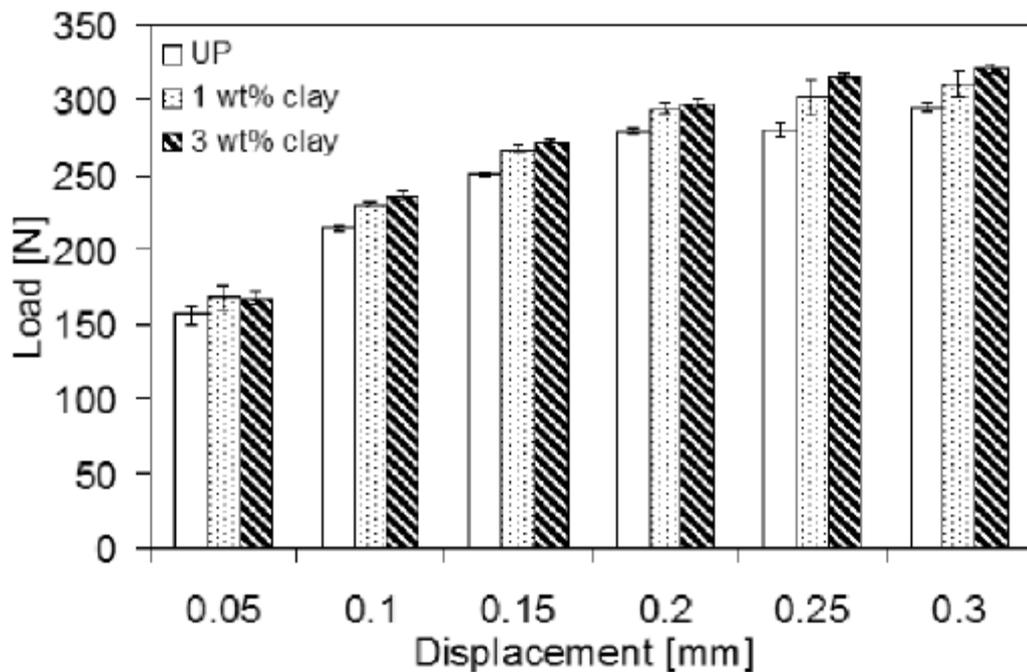


Figura 88 valori del carico estratti ogni 0.52 mm (substrato in polietilene-spessore del coating 200 µm)

I differenti comportamenti dei substrati in alluminio e polietilene sottoposti ad indentazione sono anche evidenti dalle figure 89 e 90 dove è mostrato l'effetto dello spessore del coating. Il carico di indentazione decresce al crescere dello spessore del coating nel caso di

substrato in alluminio, mentre accade l'inverso nel caso di substrato in polietilene. Evidentemente, il carico di indentazione aumenta al crescere della presenza di materiali più rigidi, che sono, l'alluminio in un caso ed il coating nel caso del polietilene.

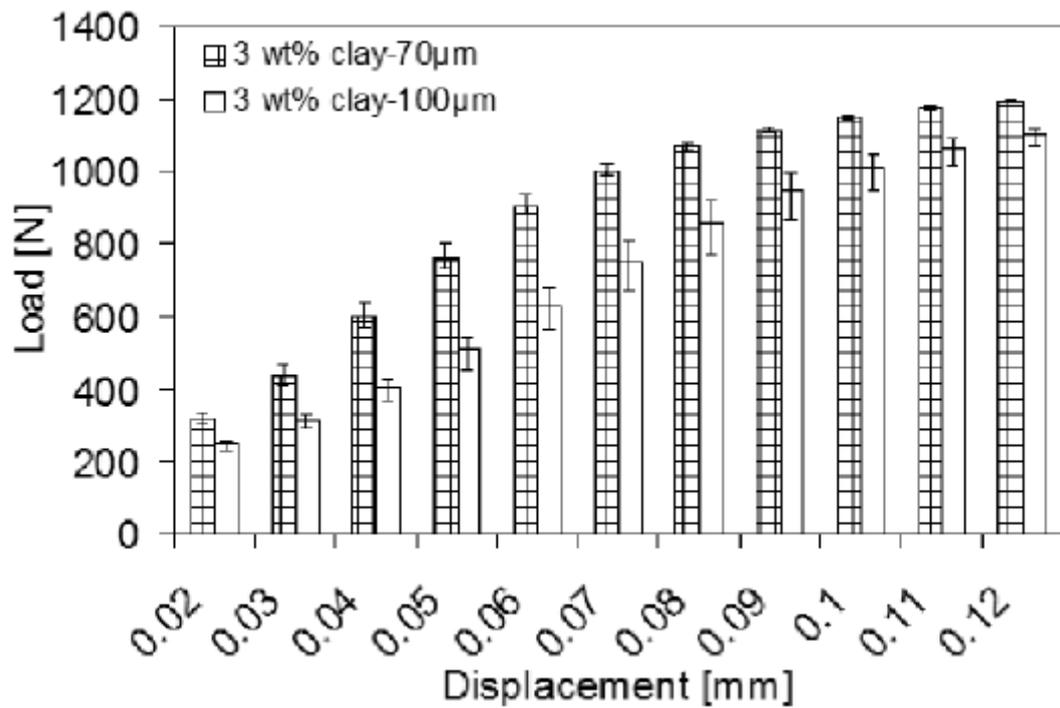


Figura 89 Effetto dello spessore del coating su substrato in alluminio

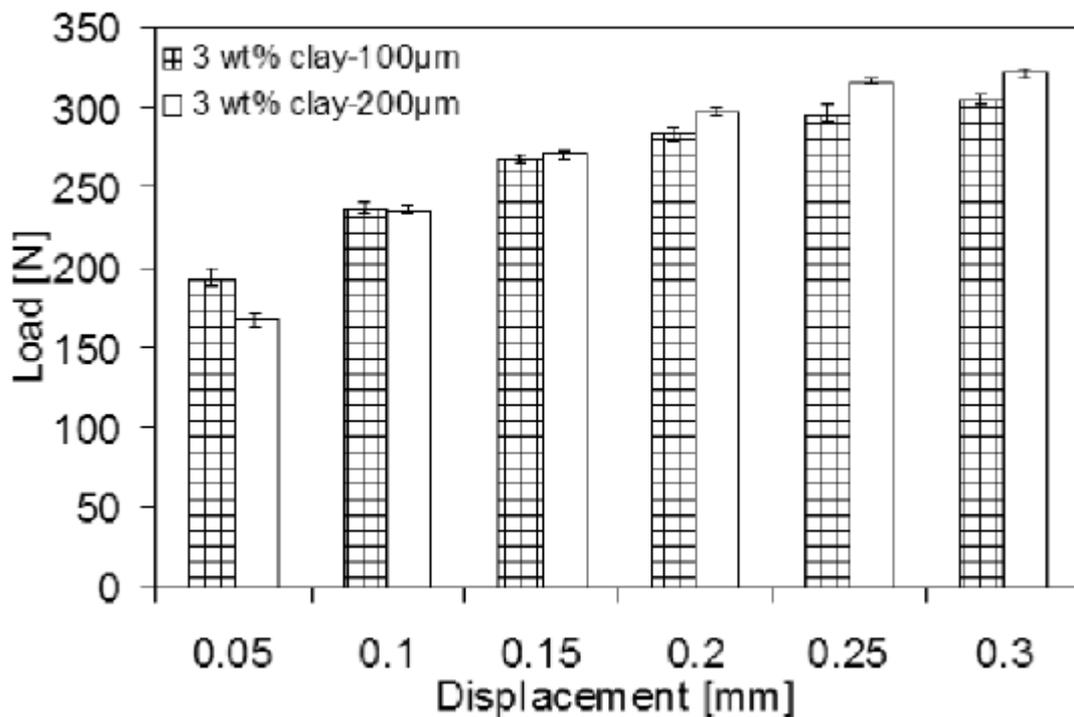


Figura 90 Effetto dello spessore del coating su substrato in polietilene

Conclusioni

Sono stati realizzati nanocompositi in resina poliestere-montmorillonite a diversi contenuti di rinforzo tramite la tecnica della polimerizzazione in situ per intercalazione, e sono stati successivamente depositati su substrati in alluminio e polietilene ad alta densità. In particolare è stato scelto un metodo di fabbricazione rapido. I test di macro-indentazione mostrano che le proprietà meccaniche dei coating, su entrambe i substrati, subiscono un significativo aumento in corrispondenza di bassi contenuti di montmorillonite. Il test di macro-indentazione si è rivelato un test ripetibile, sensibile al contenuto di carica e allo spessore dei coating, con il vantaggio di non essere particolarmente influenzato dalla intrinseca natura non omogenea dei materiali nanocompositi.

Non è necessaria particolare accortezza nella preparazione dei campioni, tale tecnica è potenzialmente utilizzabile in applicazioni industriali per il controllo di qualità, a differenza di quanto accade per la nano-indentazione.

Le curve ottenute dai test di Macro-indentazione hanno permesso di studiare i differenti ruoli che svolgevano i diversi substrati durante le prove. Come risultato, l'incremento dello spessore del coating causa effetti opposti a seconda che il rivestimento fosse su alluminio o polietilene. Inoltre il test ha dimostrato di essere in grado di verificare il livello di adesione substrato coating, nel caso di substrato in polietilene.

Si vuole precisare che alcuni dei dati presentati, sono stati utilizzati per la stesura di un articolo scientifico [91].

Realizzazione e caratterizzazione di bulk nanocomposito polimero-silicato lamellare

All'interno di questo capitolo, sono stati riportati i principali risultati ottenuti per quanto riguarda sistemi compositi nanocaricati a matrice termoindurente nella forma di film e coating. Una volta studiati i nanocompositi nelle forme descritte, è risultato necessario approfondire lo studio del comportamento del materiale utilizzato, anche nelle forma di bulk. In tale forma si potrebbero innescare fenomeni diversi, fenomeni poco visibili potrebbero essere esaltati e viceversa. Non è scontato, infatti, che passando da una forma ad un'altra, da una dimensione del campione ad un'altra, via sia una semplice scalatura di fenomeni e risultati. Inoltre lo studio del comportamento del materiale, in taluni casi, risulta più semplice nella forma bulk e permette l'approfondimento di alcuni aspetti..

L'uso di nanocariche per la realizzazione di compositi bulk, consentirebbe la realizzazione di componenti ad altissime prestazioni dedicati al settore navale, aeronautico ed automobilistico non solo per incrementare le performance ma anche per contenere i pesi e combinare più proprietà difficilmente presenti in un solo materiale.

Nello studio proposto, è stato focalizzata l'attenzione su una fase particolare del processo di fabbricazione dei nanocompositi, ovvero la miscelazione. Tale step influenza pesantemente le proprietà del nanocomposito. Riducendo, ad esempio, i tempi di miscelazione la forte tendenza delle particelle ad agglomerarsi è difficilmente controllata e si possono creare agglomerati anche a basse percentuali di rinforzo. Una minore capacità di dispersione delle cariche, una minore intercalazione del polimero fra le lamelle di montmorillonite e, quindi, una possibile agglomerazione delle cariche possono portare ad decremento delle proprietà meccaniche. Come detto, infatti, se nel caso specifico non si riescono a disperdere le nanoclay, esse tendono a raggrupparsi formando blocchi di cariche tenute assieme da forze di lieve entità. In queste zone non si manifesta più il vantaggioso rapporto superficie/volume tipico delle nanocariche ed il composto vede crollare la propria resistenza meccanica. Si perdono cioè i vantaggi legati alla dispersione ultrafine ed alla enorme superficie d'interfaccia carica-matrice. Per tale motivo sono stati realizzati provini realizzati utilizzando fissati parametri di processo, a meno del tempo di miscelazione che ha subito variazioni comprese tra pochi minuti e 20 ore. Inoltre lo svolgimento di prove reometriche ha consentito di simulare il comportamento del materiale durante la fase di miscelazione e di studiare l'effetto di tale fase del processo produttivo sulle proprietà viscoelastiche del materiale.

Materiali

I provini bulk in nanocomposito sono stati fabbricati disperdendo polveri di silicato lamellare in una resina poliesteri liquida. La nanocarica era una montmorillonite (MMT) (Del lite 43 B by Laviosa Chimica Mineraria) derivante da una montmorillonite naturale e modificata con dei sali di ammonio. La nanocarica presentava una densità di bulk di 1.6 g/cm^3 .

La cura della resina poliesteri veniva realizzata dopo aver utilizzato del metietilchetone perossido, nella percentuale del 2% in peso, come catalizzatore.

Realizzazione dei campioni

La polvere del silicato lamellare è stata dispersa all'interno della resina liquida ed il composto è stato miscelato tramite miscelatore magnetico per diverse durate, 5 minuti, 30 minuti, 60 minuti, 20 ore. Il contenuto in peso di montmorillonite era pari all'1 e 5%. Dopo la fase di miscelazione, veniva inserito il catalizzatore, e seguiva una successiva fase di miscelazione per 30 secondi. Il composto così realizzato veniva inserito in uno stampo in silicone opportunamente realizzato, al fine di poter consentire l'estrazione dei provini così realizzati, aventi dimensioni pari a $50 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$. I provini venivano inseriti in forno, per la cura, per una durata di 30 minuti e successivamente venivano lasciati raffreddare a temperatura ambiente. Sono inoltre state realizzate miscele dei composti appena elencati, nelle stesse modalità, ma senza innescare la reazione di polimerizzazione, al fine di svolgere delle prove reometriche.

Caratterizzazione

I test di flessione sono stati realizzati, utilizzando una macchina universale per prove meccaniche (MTS Allinace RT 50), opportunamente equipaggiata, le prove sono state condotte

ad una velocità di 0.5 mm/min portando a rottura i campioni. Era stata, inoltre, fissata una distanza tra gli appoggi pari a 30 mm ed i campioni avevano una sezione pari a 10x2 mm².

Per lo studio delle proprietà viscoelastiche sono stati svolti test al DMA (DMA Netzsch 242 C) nella configurazione di flessione. In particolare le prove sono state condotte ad una temperatura costante di 30 °C, fissando una distanza fra gli appoggi pari a 40 mm ed applicando una deformazione in multifrequenza: a 1-2.5-5.10-50 Hz.

I composti realizzati senza innescare la reazione di polimerizzazione sono stati utili per lo studio della reologia del materiale realizzato. In particolare sono state svolte prove di reometria rotazionale (TA Instruments AR 2000ex) in due diverse modalità. La tecnica utilizzata consiste nell'applicazione di uno sforzo di taglio che consente di calcolare l'entità e la velocità di deformazione, o viceversa, come praticamente accade, nell'applicazione di una deformazione con una certa velocità, e nella misurazione degli sforzi di taglio. Per lo svolgimento di entrambe i test reometrici si è scelta una configurazione cono-piatto. La prima modalità di prova "Flow", consisteva nell'applicazione di una deformazione costante a velocità costante (controrotazione cono-piatto costante a velocità costante), condotta a 30 °C, per la durata di 5 minuti, applicando appunto uno shear rate 10/s. La seconda modalità di prova "Frequency sweep", consisteva nell'applicazione di una deformazione (0.1) a velocità variabile (controoscillazione cono-piatto a velocità variabile), condotta a 30 °C, con una frequenza, appunto variabile, tra 0.1 e 100Hz.

Risultati e discussioni

La figura seguente mostra la resistenza a flessione misurata, al variare del tempo di miscelazione e del livello di carica utilizzata. È possibile notare, che, in corrispondenza di tutti i tempi di miscelazione, i valori più alti di resistenza sono registrati per il contenuto di carica più basso. (1% in peso). Evidentemente a parità di tempo di miscelazione, si riesce a garantire un livello di dispersione di cariche maggiore, per concentrazioni più basse. Nonostante quindi il contenuto di MMT superiore, il livello di dispersione del rinforzo influenza in maniera determinante le proprietà meccaniche del composito.

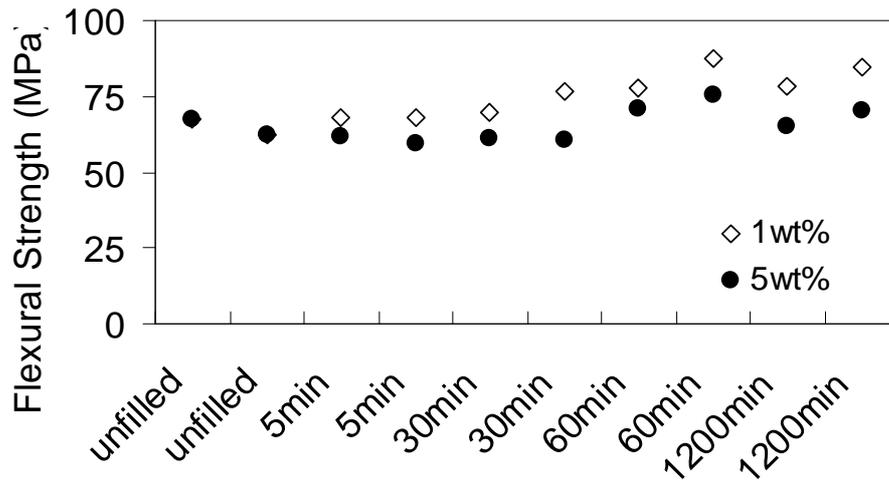


Figura 91 Resistenza a flessione dei provini con diverso contenuto di rinforzo e preparati con diversi tempi di miscelazione

Il grafico seguente, invece, mostra la relazione che intercorre tra la resistenza a flessione e la deformazione a flessione misurate tramite lo svolgimento dei test di flessione. È possibile notare che non si instaura, tra le due grandezze, una relazione lineare ma è interessante osservare che all'interno del grafico si possono identificare due famiglie di materiale che mostrano un comportamento decisamente differente. I puntini in nero, rappresentativi del composito caricato al 5% in peso, si trovano nella zona sinistra del grafico, mostrano una più bassa resistenza a flessione e contemporaneamente una più bassa duttilità di tali campioni. I punti in bianco, invece, relativi al composito caricato all'1% in peso, occupano la zona destra del grafico, tali campioni risultano essere quindi più duttili e contemporaneamente mostrano una maggiore resistenza meccanica. È da notare che i punti relativi ai campioni non caricati, si posizionano in una zona intermedia del grafico e che vi è, in una zona centrale del grafico, una intersezione delle due aree appena descritte.

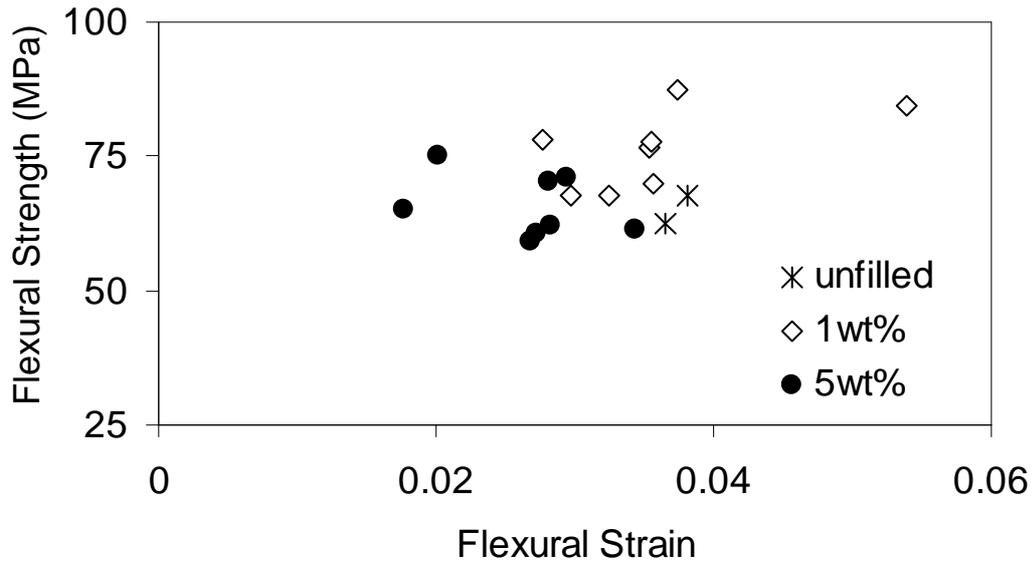


Figura 92 resistenza a flessione vs deformazione

I campioni che occupano la parte centrale del grafico sono quelli caricati al 5% in peso, realizzati utilizzando tempi di miscelazione molto lunghi (i migliori della famiglia), e quelli caricati all'1% in peso realizzati tempi di miscelazione ridotti (i peggiori della famiglia).

La figura successiva mostra, invece, il valore del modulo elastico, ricavato dalla prova di flessione al variare del tempo di miscelazione e del livello di rinforzo del composito. I compositi con minor contenuto di carica mostrano un valore di modulo elastico inferiore e tempi di miscelazione più elevati, determinano, mediamente, un incremento della rigidità. Gli incrementi che si ottengono in questo caso sono significativi, si passa infatti da un valore del modulo elastico di poco meno di 2 GPa nel caso della resina non caricata ad addirittura quasi 4 GPa per uno dei compositi.

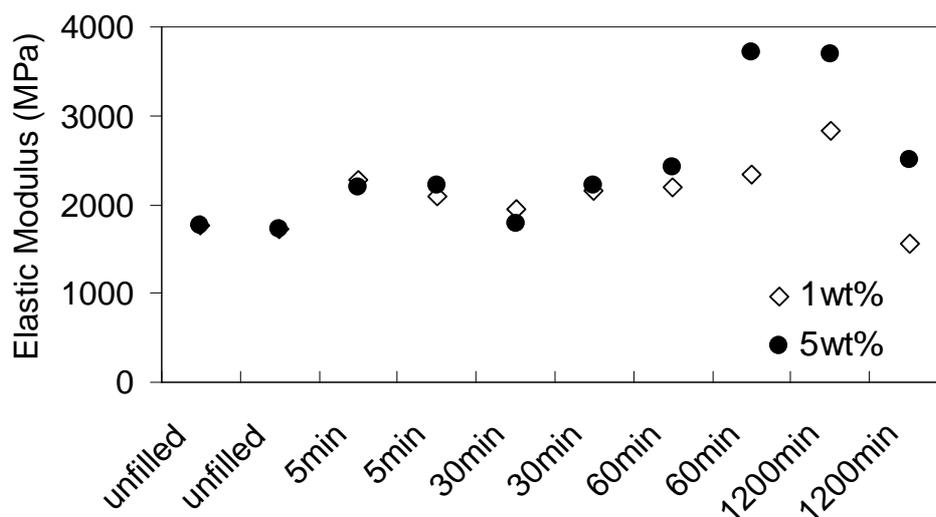


Figura 93 Modulo elastico a flessione dei provini con diverso contenuto di rinforzo e preparati con diversi tempi di miscelazione

Nella figura successiva, invece, viene mostrato il valore del modulo conservativo, ricavato dalle prove dinamo-meccaniche in flessione, al variare del livello di rinforzo e dei tempi di miscelazione. Il grafico mostrato è relativo ad i risultati ottenuti al DMA per una determinata frequenza (1 Hz), ma i trend sono del tutto analoghi nel caso delle altre frequenze, e come atteso al crescere della frequenza le curve risultano essere shiftate verso valori di modulo più elevati. I risultati ottenuti sono, comunque, in linea con quelli ottenuti dalla prova di flessione, i provini più carichi, infatti, risultano essere più rigidi, così come quelli preparati utilizzando tempi di miscelazione più elevati.

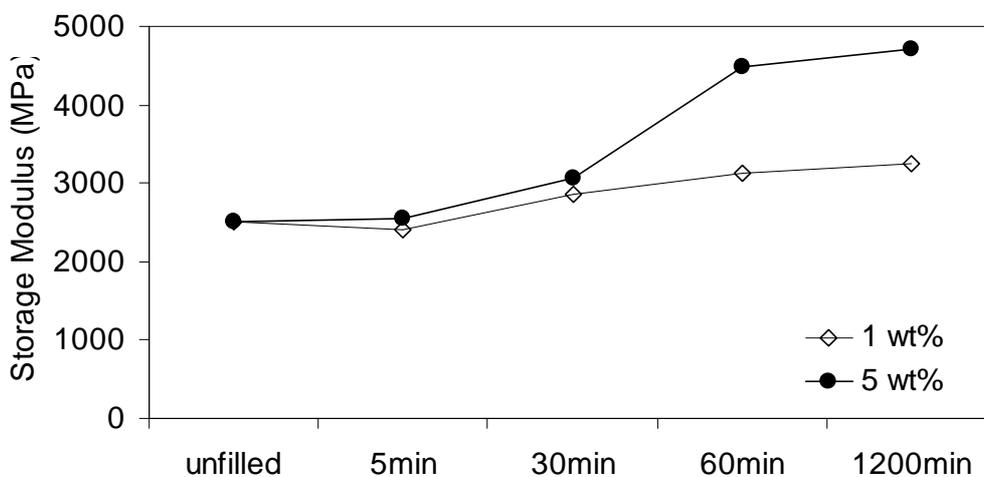


Figura 94 Modulo conservativo a flessione dei provini con diverso contenuto di rinforzo e preparati con diversi tempi di miscelazione

Quanto detto, è confermato dal grafico seguente, dove è mostrata la relazione che intercorre tra modulo elastico a flessione e modulo conservato a flessione. Vi è difatti una relazione lineare tra le due grandezze ed all'interno del grafico si possono identificare 3 zone. Una all'estrema destra, relativa al composito con più alto contenuto di MMT e preparato con tempi di miscelazione elevati (20h), un all'estrema sinistra relativa alla sola matrice, ed una zona centrale dove si collocano i compositi caricati con minor contenuto di rinforzo e quelli con più alto contenuto di rinforzo ma realizzati con tempi di miscelazione ridotti.

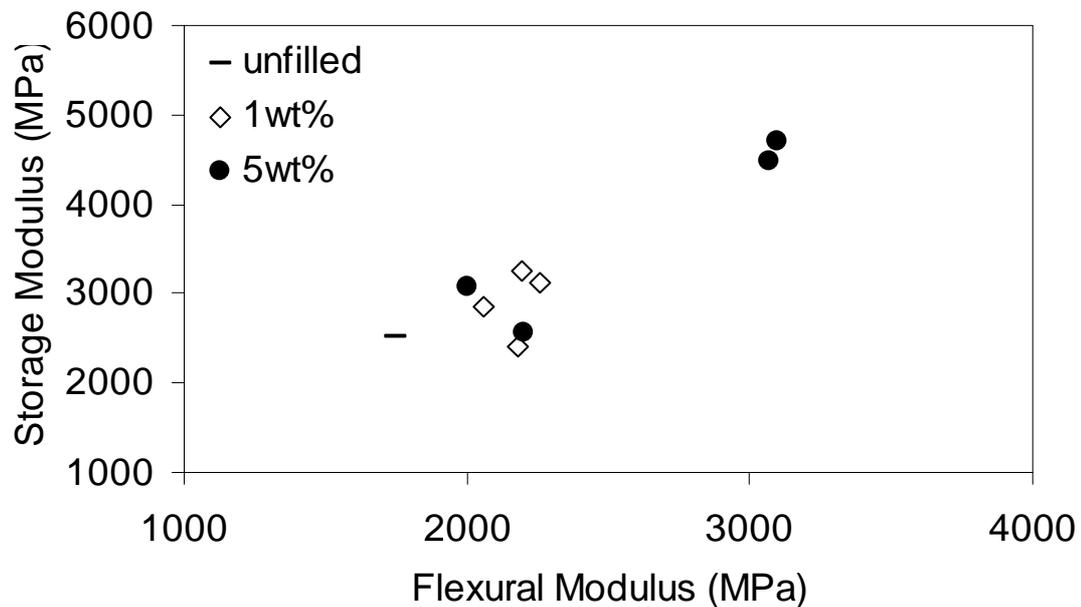


Figura 95 Modulo conservativo a flessione vs modulo a flessione

In definitiva le prove meccaniche e dinamo-meccaniche, indipendentemente dal contenuto di carica che si va ad utilizzare, confermano l'importanza della fase di miscelazione e quindi del livello di dispersione di carica che si riesce a realizzare all'interno della matrice. Al variare del tempo di miscelazione, fissati tutti gli altri parametri di processo, infatti, si ottengono variazioni nelle proprietà meccaniche pari anche al 100% della proprietà stessa.

Le due immagini riportate nella pagina seguente, mostrano i risultati ottenuti dalla prova reometrica in Flow. Le condizioni di prova si avvicinano a quello che accade durante la fase di miscelazione e permettono quindi di osservare il comportamento simulato del materiale durante tale fase.

In particolare i grafici, mostrano l'andamento della viscosità nel tempo di prova (5 min) al variare del tempo di miscelazione, ed ognuno dei grafici (realizzati su stessa scala) è relativo ad un particolare livello di rinforzo.

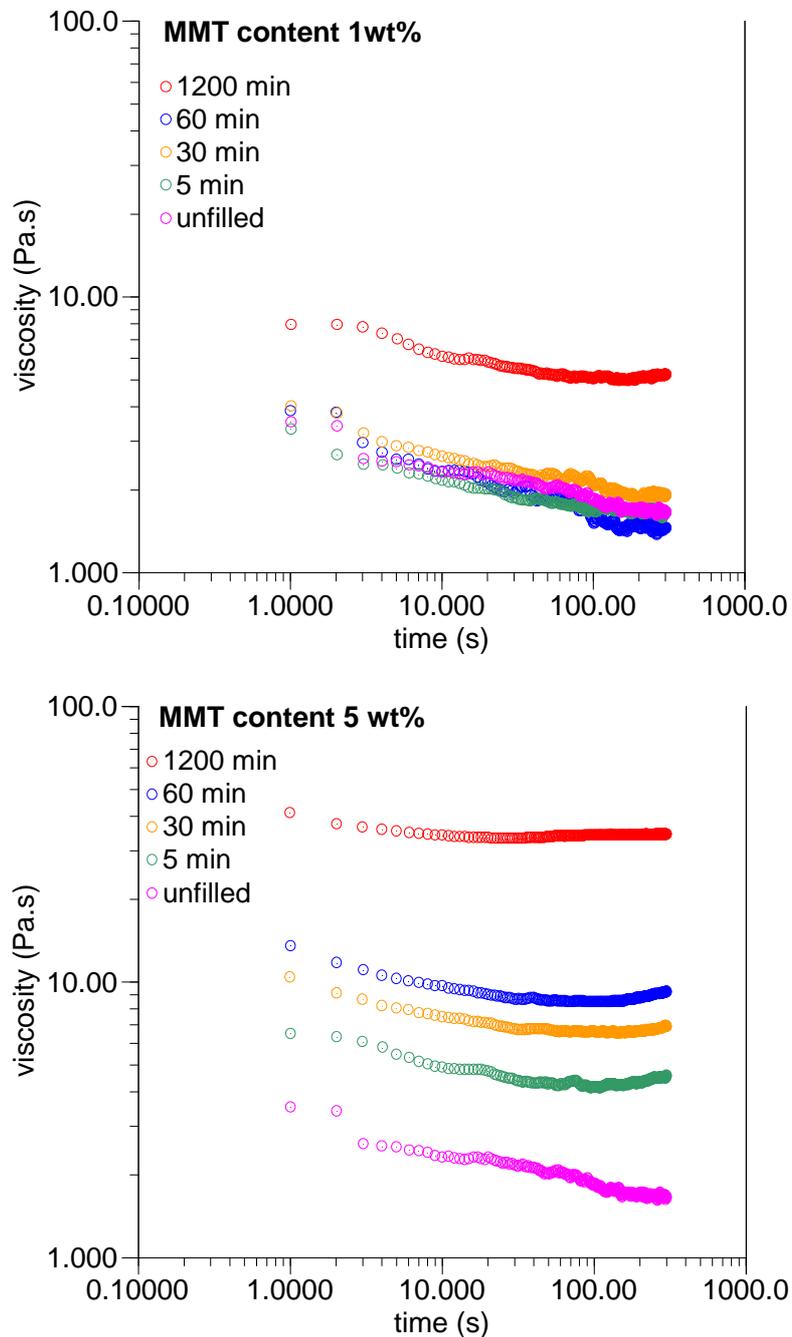


Figura 96 Viscosità vs tempo di prova al variare del tempo di miscelazione e del livello di carica utilizzata

E' facilmente osservabile, che, in generale, la viscosità aumenta con la crescente percentuale di cariche, fissato difatti un valore per il tempo di miscelazione, la curva relativa al

composito più caricato, è nettamente più alta. Altra cosa interessante, è che la viscosità fa registrare un sensibile aumento, in entrambe i casi, al crescere del tempo di miscelazione. Ciò evidentemente è dovuto al fatto che al crescere del tempo di miscelazione, si ottiene un livello di dispersione delle particelle migliore che si traduce in una maggiore interazione carica-matrice e quindi in valori di viscosità più elevati. Osservando l'andamento delle singole curve è possibile verificare che il materiale mostra il classico comportamento da fluido pseudoplastico, infatti la viscosità decresce nel tempo di prova. Quanto detto è dovuto al fatto che nel tempo si ha un crescente orientamento del fluido (delle macromolecole) nella direzione di applicazione dello sforzo. Tale effetto però è reso meno evidente al crescere del tempo di miscelazione, evidentemente la migliore dispersione della carica e quindi le maggiori interazioni matrice-rinforzo ostacolano l'orientamento del composto.

Le due immagini seguenti, mostrano i risultati ottenuti dalla prova reometrica in Frequency Sweep. Le condizioni di prova consentono di verificare gli effetti della miscelazione sul comportamento elastico del materiale.

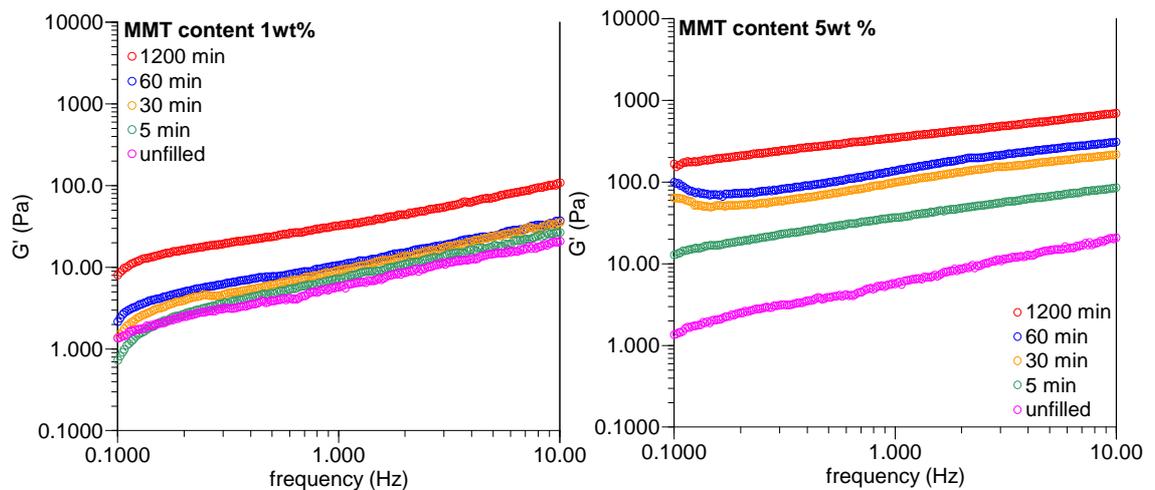


Figura 97 Modulo conservativo vs frequenza al variare del tempo di miscelazione e del livello di carica utilizzata

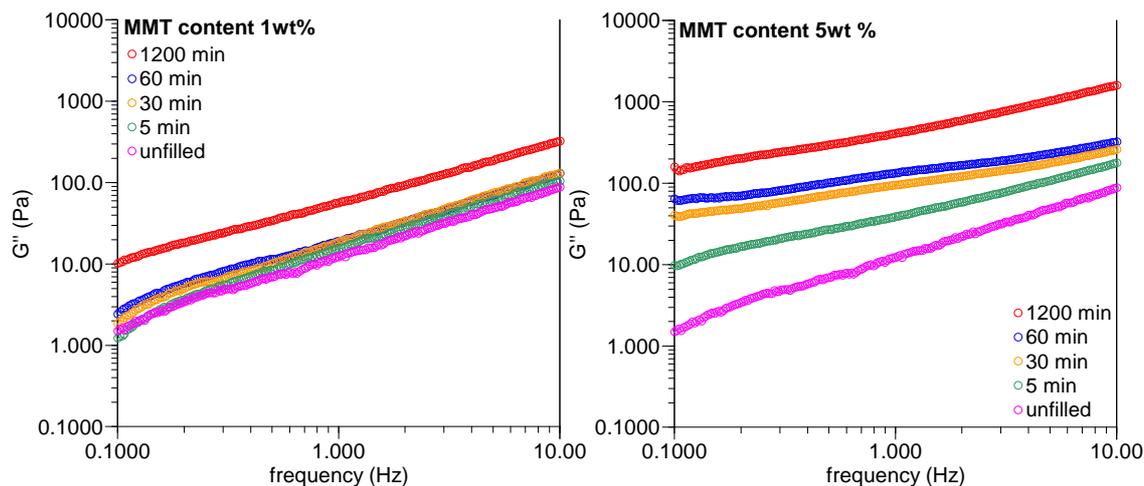


Figura 98 Modulo dissipativo vs frequenza al variare del tempo di miscelazione e del livello di carica utilizzata

In particolare i grafici, mostrano l'andamento dei moduli, conservativo e dissipativo, in funzione della frequenza al variare del tempo di miscelazione. I grafici sulla sinistra riportano i valori dei moduli conservativo e dissipativo relativi al composito caricato all' 1% in peso, mentre quelli sulla destra sono relativi al composito a più alto contenuto di rinforzo (5% in peso). È possibile osservare, in entrambe i casi, sia modulo conservativo che dissipativo crescono al crescere del contenuto di carica, fissato un tempo di miscelazione, la curva a destra (relativa al composito con maggior contenuto di MMT) è nettamente più alta. Altra cosa interessante è che il valore di entrambe i moduli, cresce al crescere del tempo di miscelazione, evidentemente una più lunga miscelazione comporta una migliore dispersione delle particelle di MMT, quindi una migliore interazione carica-matrice che si traduce in una maggiore rigidità del materiale. Tale risultato (maggiore rigidità al crescere del contenuto di rinforzo e del tempo di miscelazione) è in perfetto accordo con quanto trovato tramite le prove svolte al DMA. L'andamento dei moduli, crescente con la frequenza, era del tutto atteso e conferma la bontà delle prove realizzate.

Semplicemente andando a sommare il contributo dei moduli, conservativo e dissipativi, per i due diversi compositi si ottengono i grafici sottostanti, in cui sono appunto riportati gli andamenti del modulo complesso al variare della frequenza e del tempo di miscelazione nei due casi. Ovviamente i grafici risultanti sono del tutto simili a quelli di partenza e per essi valgono tutte le considerazioni svolte in precedenza.

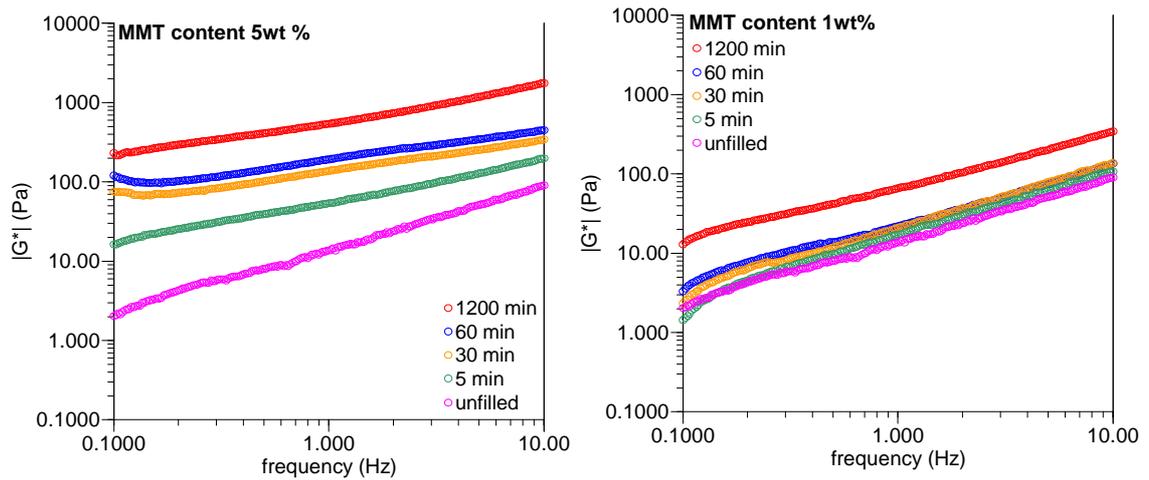


Figura 99 Modulo complesso vs frequenza al variare del tempo di miscelazione e del livello di carica utilizzata

Da quanto mostrato, il tempo di miscelazione influisce in maniera determinante sulla viscosità ed il comportamento viscoelastico dei materiali in questione. A tal proposito si era detto che tale effetto era dovuto al diverso livello di dispersione di cariche all'interno della matrice, che si realizzava per diversi tempi di miscelazione e quindi al diverso livello di interazione carica-matrice. Per scongiurare che tali risultati fossero dovuti ad altri effetti legati al tempo di miscelazione ma non al livello di dispersione di cariche, sono state eseguite le stesse prove reometriche su campioni di sola resina non miscelata e su campioni di sola resina sottoposta a miscelazione per tempi differenti. I risultati ottenuti sono stati, in ogni caso, i medesimi, come riportato a titolo di esempio nel grafico successivo (confronto in termini di G^* fra la resina non miscelata e la resina miscelata per 60 minuti).

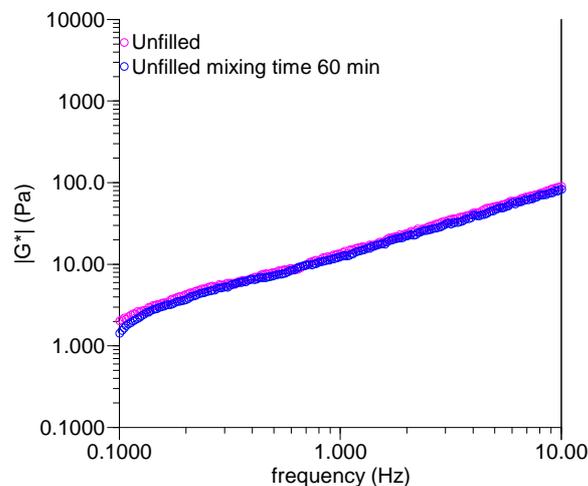


Figura 100

Conclusioni

In questo lavoro sono stati realizzati provini bulk in nanocomposito poliestere-montmorillonite con varie percentuali di carica con il metodo della polimerizzazione in situ, ed utilizzando diversi tempi di miscelazione al fine di studiare l'effetto di tale fase del processo sulle proprietà dei compositi realizzati. Oltre alle classiche prove meccaniche, alla determinazione delle proprietà viscoelastiche per mezzo di analisi dinamo-meccaniche ed al confronto dei risultati è risultato particolarmente interessante lo svolgimento di prove reometriche. I risultati ottenuti dalle prove meccaniche ed al DMA, permettono di studiare la complessità dell'interazione tra la matrice e le nanocariche. La resistenza meccanica ha fatto registrare incrementi, in particolare sono stati ottenuti valori della resistenza più elevati per basse percentuali di rinforzo e per lunghi tempi di miscelazione. Lo storage modulus ed il modulo elastico hanno fatto registrare aumenti significativi, vicini al 100% delle proprietà della matrice di partenza per lunghi tempi di miscelazione e alti contenuti di rinforzo. L'alto modulo mostrato dai nanocompositi è da attribuire alla combinazione di un effetto dinamico delle particelle "intrappolate" in un mezzo viscoelastico (il polimero), e alla resistenza meccanica introdotta dalle nanolamelle, che inducono una minore deformabilità e mobilità della matrice. I trend dei risultati della prova di flessione sono stati commentati considerando la difficoltà di una dispersione ultrafine di montmorillonite per alte percentuali. In ogni caso l'incremento prestazionale registrato per ogni proprietà, e percentuale di MMT, in corrispondenza di tempi di miscelazione crescenti hanno dimostrato l'importanza di tale fase del processo realizzativo, l'importanza della dispersione ultrafine di carica e dell'assenza di agglomerati.

Simili incrementi prestazionali in compositi convenzionali si registrerebbero utilizzando alte concentrazioni di carica, le quali porterebbero inevitabilmente ad una serie di svantaggi (diminuzione processabilità, alterazione proprietà ottiche della matrice, incremento di densità ecc.).

I risultati ottenuti dalle prove reometriche hanno consentito di simulare il comportamento del materiale durante la fase di miscelazione e di studiare l'effetto di tale fase del processo produttivo sulle proprietà viscoelastiche del materiale. I trend ottenuti per i moduli conservativo e dissipativo, e per il valore della viscosità dei composti, confermano i risultati al DMA e l'importanza della miscelazione. I tempi di miscelazione influenzano in modo determinante il livello di dispersione di carica nella matrice e quindi il livello di interazione fra le due fasi che è alla base di un sistema composito ed ancor più di uno nanocomposito.

Realizzazione e caratterizzazione di schiume nanocaricate

La schiumatura allo stato solido

La porosità nei materiali usati a scopo ingegneristico è spesso indesiderata. Tuttavia la porosità può anche avere degli effetti benefici come la riduzione del peso e dei costi, l'isolamento termico ed acustico ed infine la resistenza specifica. Per questo motivo le strutture cellulari trovano vasto impiego in diversi campi di applicazione quali: automotive, aeronautico e navale. Negli ultimi anni l'attenzione è stata focalizzata su tale tipologia di struttura in quanto combina ottime caratteristiche meccaniche e basso peso.

Il metodo per produrre schiume generalmente consiste di due fasi: la prima è quella della creazione delle bolle, la seconda è la loro stabilizzazione all'interno delle matrici. I principali sistemi per produrre schiume sono essenzialmente due: la schiumatura fisica e quella chimica. La prima è generalmente utilizzata per i termoplastici: il polimero fuso e l'agente schiumante sono coinvolti nella reazione per la generazione della schiuma. Il secondo, utilizzato nei termoindurenti, prevede l'utilizzo di reagenti per la generazione di gas. In entrambi i casi, sono necessari gli stessi step al fine di ottenere una schiuma:

- Inserimento di gas
- Espansione del gas
- E stabilizzazione della schiuma

Generalmente vengono utilizzati solventi organici (esano e cicloesano) come agenti schiumanti; in alternativa si possono utilizzare agenti chimici che rilascino gas durante la reazione di polimerizzazione. In questo caso una schiuma epossidica è sinterizzata con un valore prestabilito di amina (agente schiumante) per innescare la schiumatura. Il polimero che ha la funzione di matrice quindi è sempre processato allo stato liquido attraverso l'utilizzo di un plastificatore per i termoplastici o di un mixer per i termoindurenti [92].

La schiumatura allo stato solido, invece, è un processo totalmente differente dai sistemi utilizzati in commercio. Sono stati fatti notevoli progressi su questa tecnologia evidenziando la possibilità, non solo di produrre schiume con ottime caratteristiche meccaniche, ma anche di

poterle rinforzare con macro, micro e nano cariche per allargare ancor di più in campi di applicazione.

La schiumatura allo stato solido è una nuova tecnologia che porta alla creazione di una nuova classe di materiali. Il processo di schiumatura è stato chiamato allo stato solido per la sua analogia con le schiume prodotte attraverso la polvere di titanio. Nelle schiume di titanio, infatti, la schiumatura è indotta dall'espansione in pressione di argon nel titanio a 860°C. Il primo step consiste in una pressatura a caldo isostatica della polvere metallica in presenza di gas inerti. Il risultato è un compattato con una bassa frazione di gas intrappolato all'interno. Nel momento in cui viene inserito in un forno ad alta temperatura alla pressione ambiente, i pori pressati espandono per creep indotto nel materiale che lo circonda generando la struttura schiumosa. Cicli termici possono aumentare l'efficienza della schiumatura inducendo, inoltre, la trasformazione superplastica della matrice di titanio. Tuttavia può essere ottenuta al massimo il 45% di porosità attraverso questa tecnologia provocando quindi al massimo un dimezzamento della densità iniziale [93]. Nelle resine termoindurenti, le polveri compattate senza aggiunta di nessun agente schiumante sono inserite all'interno di un forno e portate ad alte temperature. La temperatura alta è necessaria affinché il polimero possa fluire generando così le bolle. Nessun agente schiumante è precedentemente inserito perché il meccanismo di generazione delle bolle dipende solamente dal punto di ebollizione della resina non curata. A seguito quindi dell'ebollizione si raggiungono valori molto bassi di densità [94].

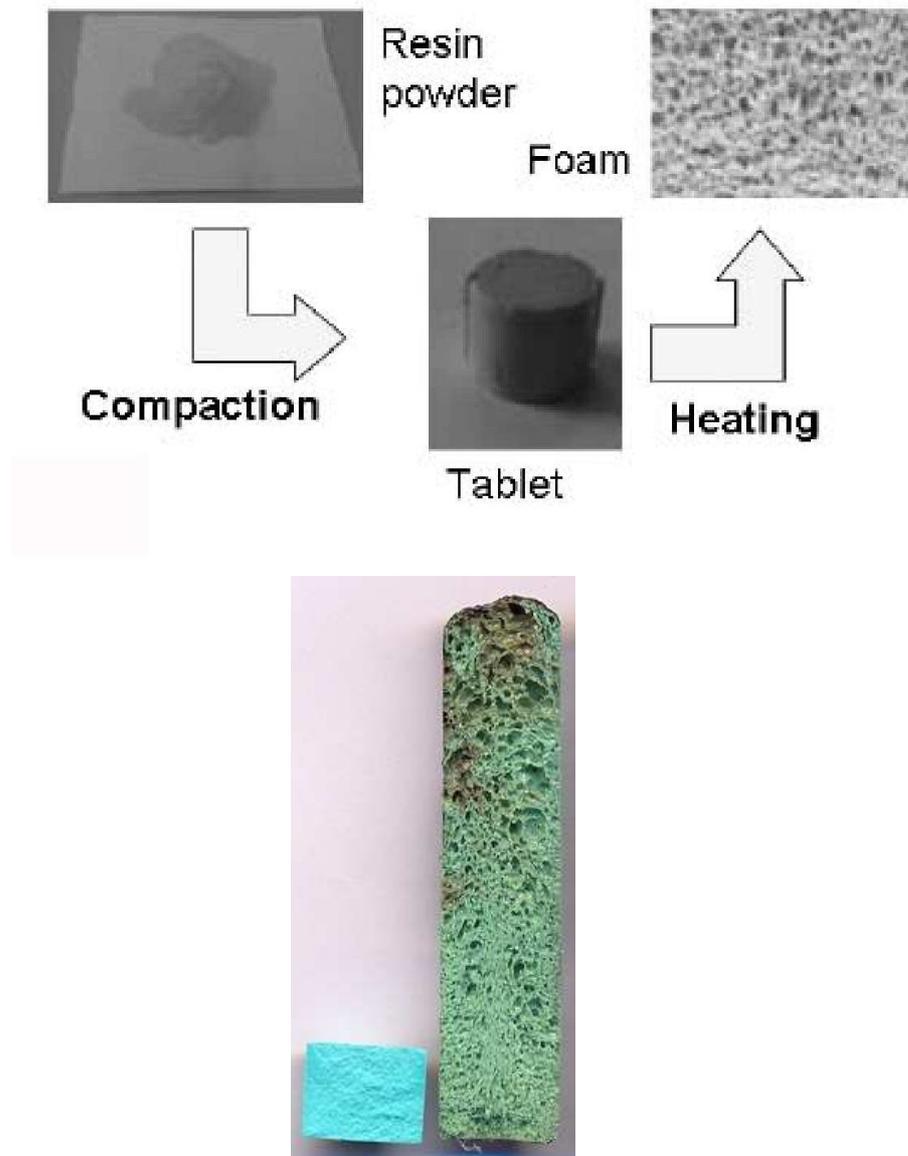


Figura 101 Layout del processo di schiumatura

La figura 101 mostra il layout del processo di fabbricazione delle schiume. Grazie alla compattazione la polvere può essere facilmente trasformata in una pasticca attraverso l'utilizzo di uno stampo di acciaio. La pasticca, quindi, è successivamente inserita in un forno dove avviene la schiumatura ad alta temperatura. In 91 è stata fotografata la sezione sia della pasticca che della schiuma ottenute con una resina epossidica vergine. In questo caso la schiumatura è stata ottenuta in aria mettendo la pasticca in forno in un tubo di rame con un diametro interno uguale a quello della pasticca. Per evitare il diretto contatto tra il tubo e la resina che porterebbe ad una difficile estrazione del pezzo, è stato usato un sottile foglio di alluminio sia sulle pareti laterali del tubo che sul fondo.

La seguente tecnologia permette di schiumare rapidamente pasticche di resina termoidurente senza l'aggiunta di alcun agente schiumante (generalmente tossico), ma solo attraverso una forte adduzione di calore che raggiunge il valore del punto di ebollizione della resina. Per questo motivo la scelta della polvere è fondamentale; infatti, è necessario che la polvere abbia una temperatura di transizione vetrosa sufficientemente alta da poter garantire la sua densificazione attraverso la compattazione a freddo evitando l'insorgere di fenomeni di degrado nel materiale. Durante l'ebollizione, la resina polimerizza e le bolle diventano sempre più stabili. La temperatura tuttavia non deve essere eccessivamente alta al fine di evitare che la resina bruci o si degradi, infatti, in questo caso la cinetica sarebbe più veloce della polimerizzazione.

In questo innovativo processo di fabbricazione le pasticche compattate sono inserite in un forno ad altissime temperature e durante la transizione termica tra la temperatura ambiente e quella del forno la resina bolle ed indurisce. L'ebollizione è immediata, ma la polimerizzazione richiede tempo e proprio durante questo tempo che le bolle possono formarsi all'interno della pasticca. Dalla sezione di figura 101 è evidente che il processo di ebollizione è stato raggiunto nel momento in cui la resina raggiunge una temperatura pari al punto di gel; momento in cui non è più possibile generare bolle. Analizzando la figura si può notare, inoltre, come la schiuma presenti bolle di dimensioni differenti lungo l'altezza con conseguenti variazioni di densità da attribuire a un'adduzione di calore disomogenee durante la schiumatura.

In contrapposizione con la temperatura di schiumatura, tutti gli altri possibili parametri di processo (pressione di compattazione, velocità di compattazione, tempo di impacchettamento, altezza della pasticca) hanno una bassissima influenza sul pezzo finale. Il processo di schiumatura è dominato dal trasferimento di calore; infatti, anche la resina non compattata può bollire, ma la densità finale rimane molto elevata. Durante la compattazione tutti i cambiamenti che si possono fare per incrementare la densità della resina, portano ad una drastica riduzione della densità della schiuma. Evidentemente, incrementando la densità della pasticca, il trasferimento di calore nella pasticca aumenta e l'ebollizione è più efficiente. Infatti, se la superficie laterale della schiuma polimerizza prima che la zona centrale vada in ebollizione, il risultato finale sarà una pessima schiumatura.

Per il meccanismo di ebollizione, quindi, è possibile raggiungere bassissimi valori di densità. In figura 101 si può notare come la schiuma sia cresciuta 6 volte rispetto all'altezza della pasticca. Tuttavia il rapporto superficie volume che è a diretto contatto con il tubo ha un forte effetto sulla schiumatura finale. Nel caso di figura 101 il diametro della pasticca è di 10 mm come l'altezza. La figura 102 mostra l'effetto del rapporto superficie/volume sulle schiume.

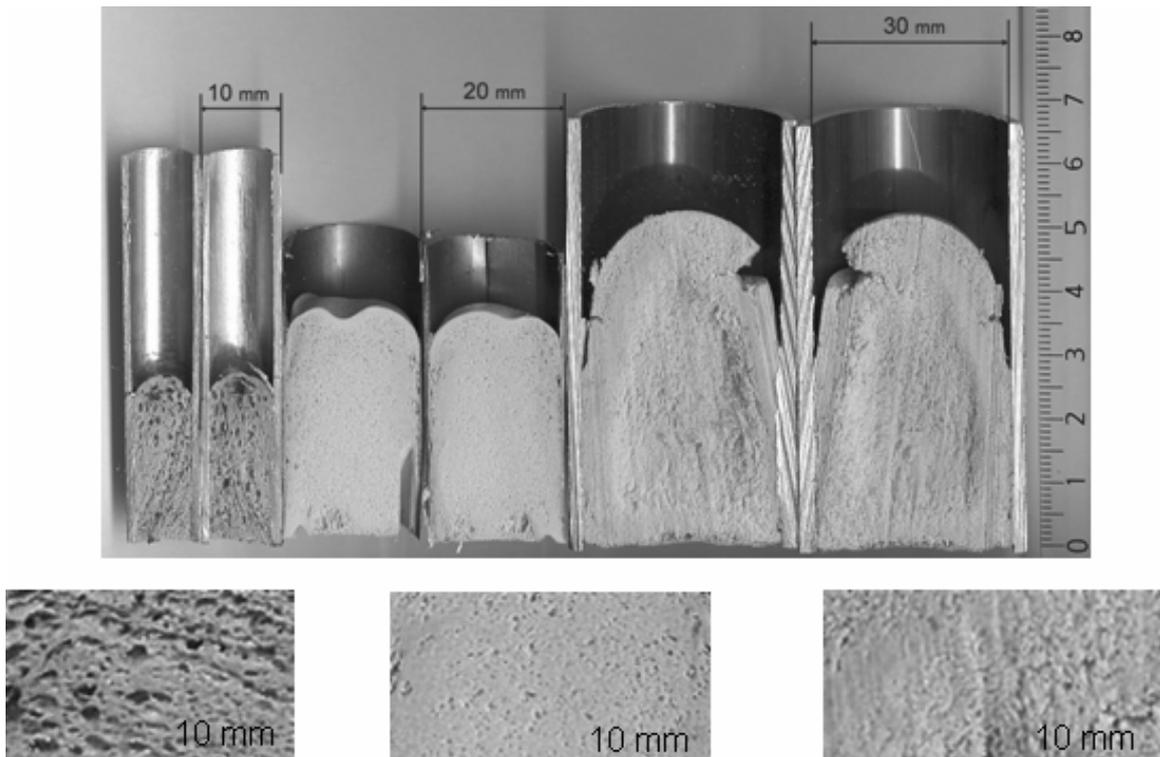


Figura 102 Effetto della dimensione della pasticca sull'efficienza di schiumatura

La dimensione della pasticca iniziale varia tra 10 a 30 mm, mentre l'altezza resta costante e pari a 5 mm. Come conseguenza, la pasticca con un diametro inferiore ha un rapporto superficie/volume più grande rispetto alle altre che comporta una crescita maggiore della schiuma. Inoltre questo rapporto ha degli effetti anche sulla distribuzione e forma delle bolle. Questo aspetto è molto importante perché le bolle determinano le proprietà meccaniche del pezzo.

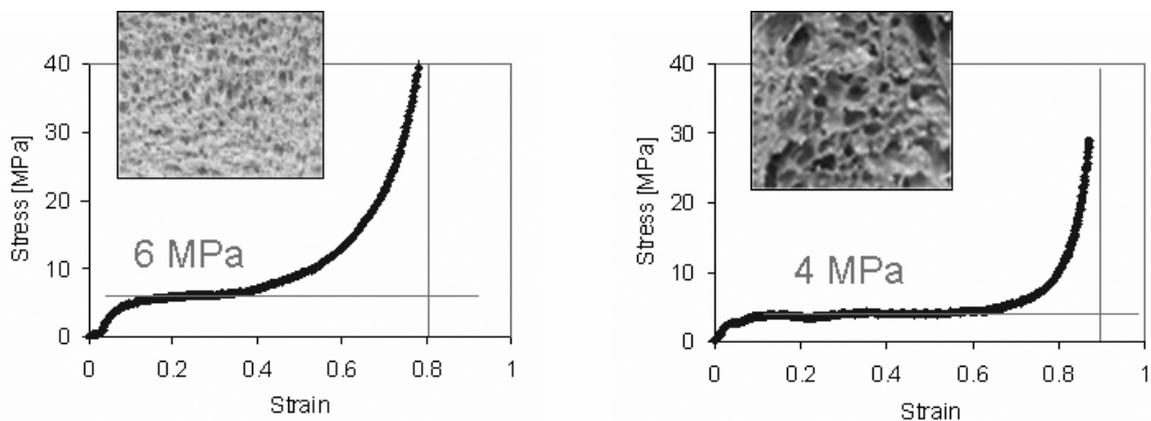


Figura 103 Effetto della struttura della schiuma sulle caratteristiche meccaniche in compressione

La Figura 103 mostra come una schiuma di epossidica a struttura più compatta ha un maggior valore del carico di plateau a compressione rispetto all'altra, ma una minore duttilità. Tuttavia, in entrambi i casi, le proprietà meccaniche sembra essere ottimali. Infatti, in una tipica curva di compressione di una schiuma, la curva stress-strain può essere divisa in tre parti. Nella prima parte, a bassi valori di strain, lo stress incrementa bruscamente in modo quasi lineare fino a quando la schiuma reagisce non smette di reagire in modo rigido. Successivamente, le bolle incominciano a collassate e nella curva si riscontra il tratto di plateau. Tale plateau rimane inalterato per un grande tratto di deformazione nel quale la schiuma dissipa l'energia data dalla compressione attraverso la rottura delle bolle. Nell'ultima parte della curva, si riscontra un repentino aumento del carico da attribuire alla densificazione del materiale e la sua ormai totale incapacità di dissipare energia. In entrambi i casi è comunque presente un'ampia zona di plateau e il valore dello stress è in linea con quelli riscontrati in letteratura scientifica per schiume di epossidica a celle chiuse [95].

Materiali di rinforzo micrometrici

Per aumentare le caratteristiche meccaniche delle schiume, possono essere usati differenti tipi di materiale di rinforzo da miscelare con la polvere prima della compattazione. La figura 104 mostra tre schiume: la prima non caricata, mentre le altre due hanno all'interno alluminio e zinco. Incrementando il contenuto di rinforzo fino ad un livello medio, la densità aumenta come anche lo stress a compressione.

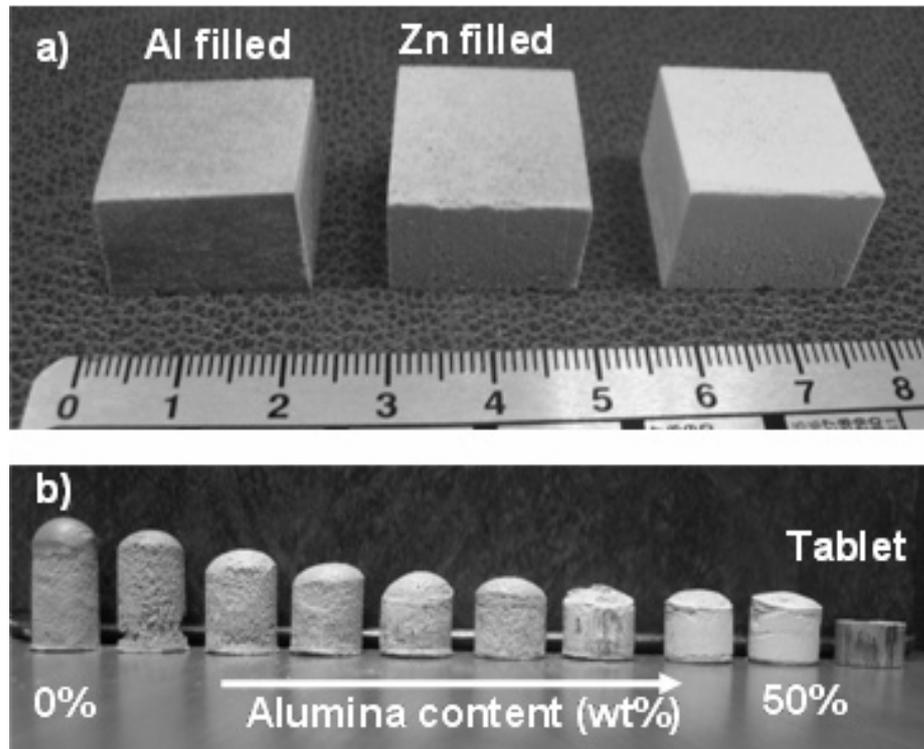


Figura 104 Schiume caricate di: a) metallo b) allumina

Tuttavia, per elevati valori di contenuto di rinforzo, il materiale diventa sempre più rigido e il classico andamento a compressione delle schiume viene meno. L'effetto del contenuto di rinforzo sulla schiuma finale è chiaramente visibile in figura 104. In questo caso le schiume sono state caricate con allumina fino al 50% in peso; incrementando il contenuto di allumina la densità aumenta e la crescita della schiuma diminuisce. Del resto la densità dipende dalla densità dei singoli componenti [96].

Materiali di rinforzo nanometrici

I nanorinforzi sono dei materiali con dimensione nanometrica che possono essere miscelati meccanicamente con la polvere termoindurente prima della compattazione. Rispetto ai microrinforzi, i nanorinforzi hanno la peculiarità di offrire elevate caratteristiche meccaniche ma con contenuti molto ridotti di rinforzo. Le nanocariche utilizzate nella sperimentazione sono di Montmorillonite (MMT), cariche purificate e naturalizzate di argilla modificate con un sale di

ammonio quaternario per compatibilizzarle con la resina. L'interesse per questa classe di materiali è nata dalla possibilità di poterli impiegare a scopo medico e sanitario. Tuttavia qualsiasi nanorinforzo può essere utilizzato per produrre schiume mediante la tecnologia allo stato solido [97].

La combinazione di nanoparticelle funzionali e l'innovativa tecnologia di schiumatura ha generato una nuova classe di materiali ultraleggeri, resistenti e multifunzionali: le schiume nanocaricate [98].

Una resina commerciale di epossidica (3M Scotchkote 206N) è stata utilizzata per la sperimentazione assieme ad una resina in spossipoliestere. Le resine sono disponibili in commercio sotto forma di polvere verde, che cura in temperatura e che trova la sua applicazione principe come coating per proteggere i metalli dalla corrosione. Le schiume epossidiche nanocaricate sono state prodotte usando nanocariche di MMT (Laviosa Dellite 43B).

Schiumatura e test preliminari

Le nanocariche sono state miscelate manualmente con la polvere della resina termoindurente, viste le proprietà intrinseche di questa classe di materiali, sono usati bassissime concentrazioni di carica rispetto ad i convenzionali micor-compositi. La figura 105 mostra schiume nanocaricate prodotte con un differente contenuto di silicato (dallo 0 al 10 % in peso) e differenti resine (epossidica, spossipoliestere). Le pasticche iniziali avevano un diametro di 50 mm ed un'altezza di 5 mm.

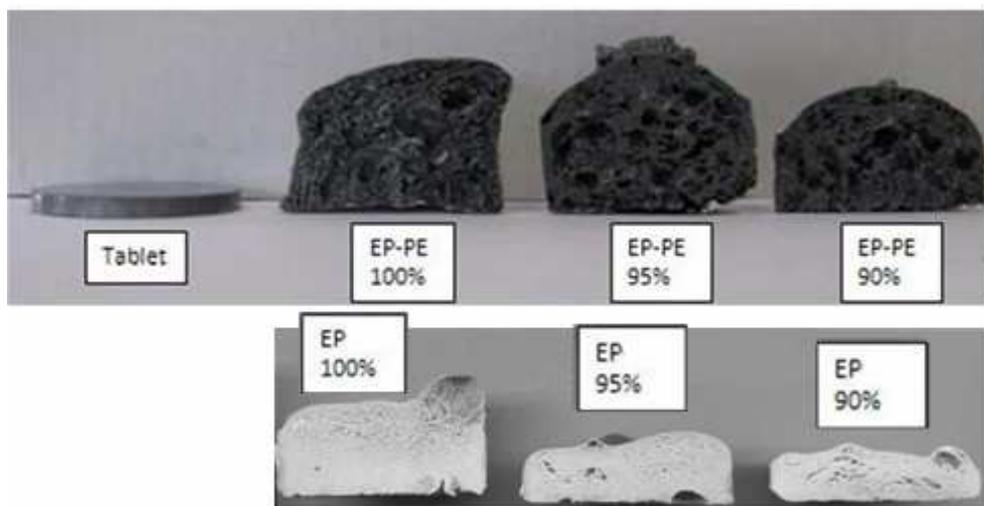


Figura 105 schiume con diverse percentuali di MMT

La figura 106 mostra l'effetto del contenuto di nanocarica sulle proprietà delle schiume. Aumentando il contenuto di MMT, la densità della schiuma aumenta, le più alte densità sono misurate nel caso delle schiume in epossidica a causa della minore schiumabilità di questa resina rispetto alla resina epossipoliestere. Lo stesso trend lineare è visibile in termini di rapporto di schiumatura. Nel caso di schiuma nanocaricata in epossipoliestere è stato ottenuto un rapporto di schiumatura molto contenuto. L'effetto del contenuto di carica sulle proprietà meccaniche delle schiume è importante: dalle curve relative alle curve di compressione, è possibile estrarre lo stress di plateau e la massima deformazione. Aumentando il contenuto di MMT si registra un incremento nel valore dello stress di plateau ed una diminuzione della deformazione della schiuma. Un'importante caratteristica per una schiuma è la tenacità che è collegata alla quantità di energia assorbita dalla schiuma durante la fase di collasso. Generalmente più alti valori di stress di plateau e di deformazione portano a più alti valori di tenacità, ma solitamente i valori più alti di stress sono misurati in corrispondenza di una minore duttilità. Aumentando la percentuale di MMT si ottiene un massimo nella tenacità nel caso della schiuma in epossidica caricata al 5%, mentre per la schiuma in epossipoliestere il valore più alto è in corrispondenza di un contenuto di MMT pari al 10%.

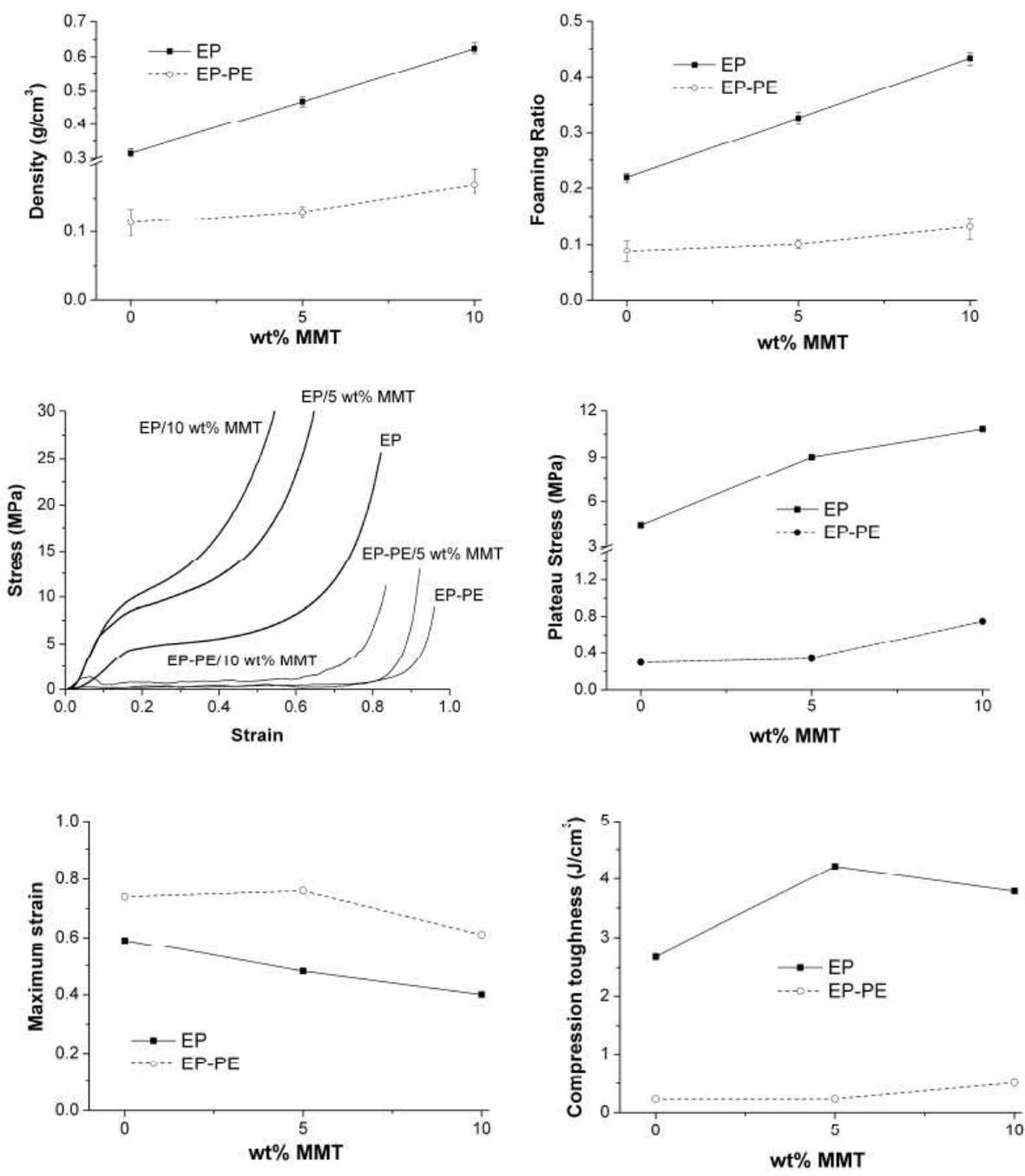


Figura 106 Effetto del contenuto di MMT sulle proprietà delle schiume

Schiume di epossidica nanocaricata ottenute con la schiumatura allo stato solido e caratterizzazione

Uno stampo cilindrico di acciaio è stato utilizzato per compattare la polvere e produrre pasticche di 20 mm di diametro. La compattazione è stata effettuata attraverso una macchina per prove meccaniche al fine di controllare la velocità di compattazione e la pressione: 5mm/min e 125 MPa. Le pasticche sono state prodotte con lo stesso peso (4 g), ma con percentuali di MMT via via crescenti (0, 1, 3, 5, 10). Per garantire la ripetibilità dei risultati sono state prodotte quattro pasticche per ogni percentuale di MMT. La resina epossidica è stata impiegata direttamente senza agenti schiumanti e la MMT è stata miscelata manualmente con la matrice al fine di evitare agglomerati. Le pasticche, quindi, sono inserite in un forno a 320°C per 8 min. Il processo di schiumatura è stato eseguito a pressione atmosferica mantenendo le pasticche all'interno di un tubo cilindrico di acciaio. Dopo la schiumatura il tubo è prima raffreddato e successivamente si procede all'estrazione della schiuma. Tutti i parametri di processo sono stati settati in accordo con i precedenti lavori sviluppati [94-95-96].

Sulle schiume prodotte, quindi, sono stati eseguiti test ai Raggi X usando un Philips X'Pert Pro diffrattometro con radiazione di Cu. La velocità di scansione e lo step sono stati impostati a 0.6 deg/min e 0.02 deg rispettivamente. Le analisi XRD sono state eseguite sulla MMT, sulla polvere epossidica e sulla schiuma nanocaricata con differenti contenuti di rinforzo. Delle quattro schiume prodotte per ogni percentuale di rinforzo, quindi, una è destinata all'analisi XRD, mentre le successive tre per le prove di compressione. Il test è stato eseguito con una velocità di prova di 5 mm/min su campioni cilindrici di 20 mm di diametro e 20 mm di altezza.

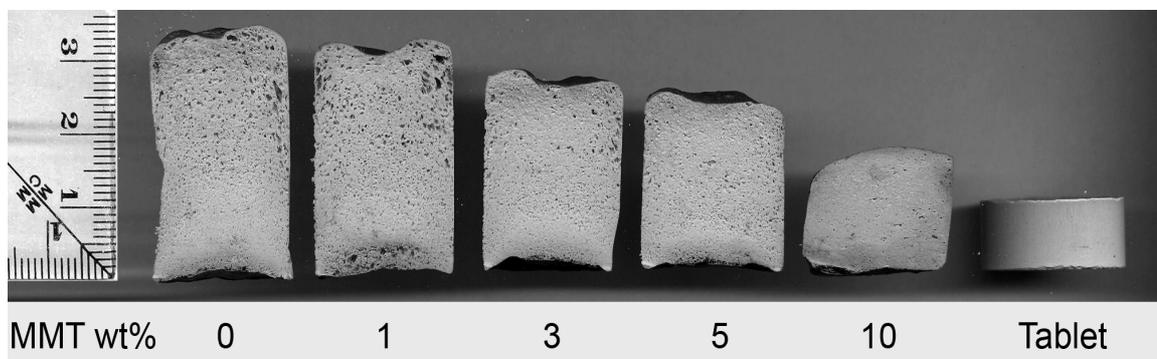


Figura 107 Aspetto delle sezioni delle schiume e della pasticca a differenti percentuali di MMT

La figura 107 mostra la sezione delle schiume e la pasticca prima della schiumatura a diverse percentuali di MMT. Si può notare come, anche nel caso dei nanorinforzi, le schiume tendono a crescere molto di meno all'aumentare del rinforzo.

L'efficienza della schiumatura, quindi, è stata analizzata attraverso l'utilizzo di due parametri il rapporto di schiumatura ovvero il rapporto tra l'altezza della schiuma e quella della pasticca ed attraverso il rapporto tra la densità della pasticca rispetto a quello della schiuma. L'errore che si può commettere nella misura della schiuma dovuta alla sua forma irregolare sulla superficie superiore è molto piccolo spostando la curva delle altezze (h) poco al di sotto della curva delle densità (figura 108).

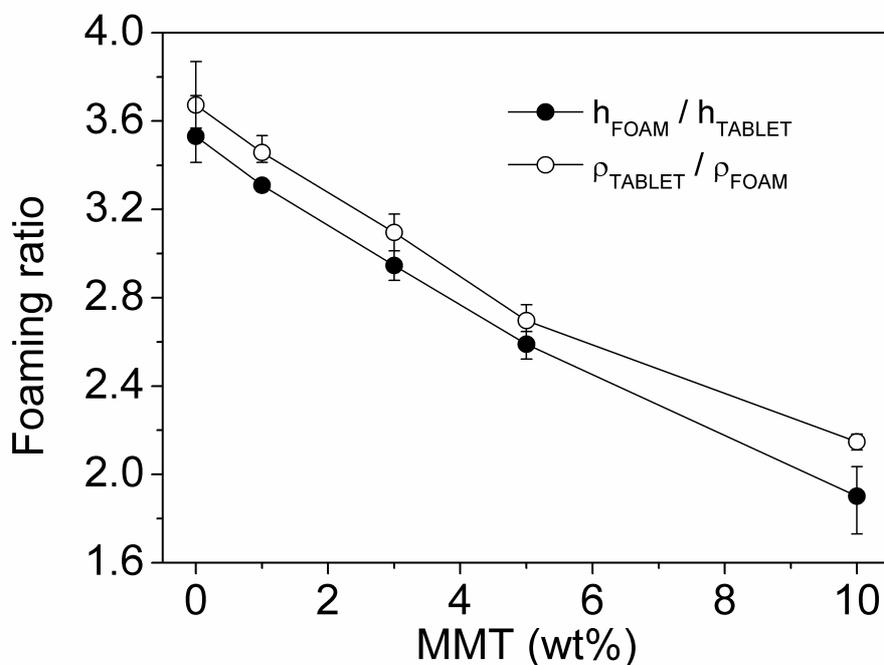


Figura 108 Rapporto di schiumatura calcolato attraverso il rapporto delle altezze (h) o delle densità

Dal grafico è possibile notare, inoltre, come all'aumentare della nanocariche la schiuma raggiunge valori massimi di schiumatura 2 volte superiori rispetto ai 3.6 ottenuti dalla schiuma non caricata.

Una volta valutata l'efficienza della schiumatura è possibile procedere alla valutazione della densità; caratteristica fondamentale per una schiuma. Come mostrato in figura 109, la densità della schiuma aumenta all'aumentare del contenuto di MMT; tale fenomeno è da

attribuirsi a due cause: all'aumentare del contenuto di MMT la densità della pasticca aumenta, mentre diminuisce il rapporto di schiumatura.

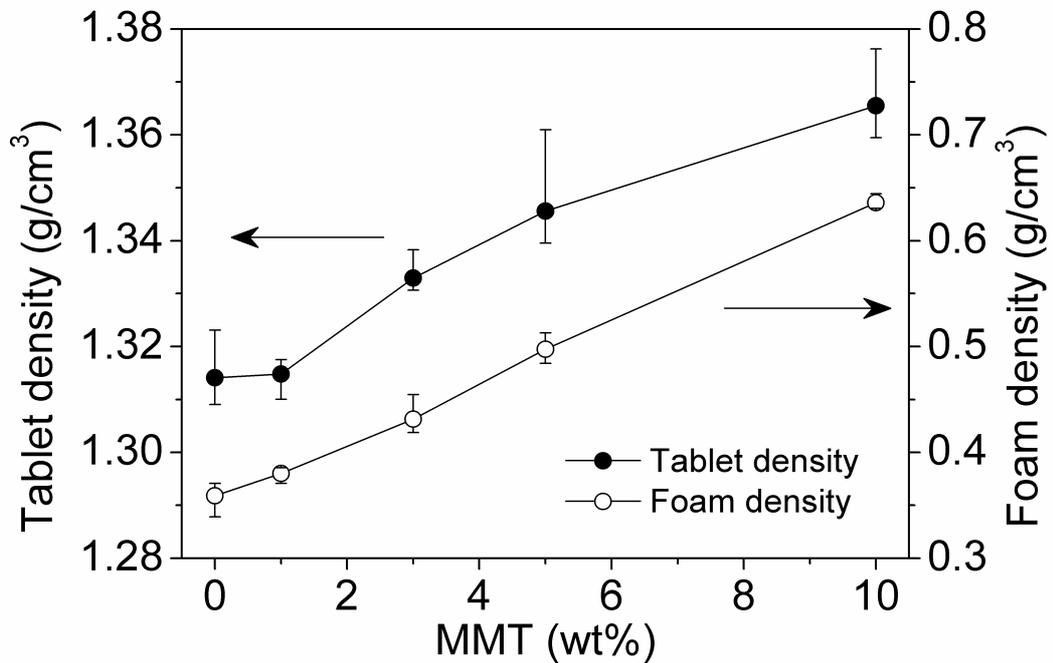


Figura 109 Densità della pasticca e della schiuma

L'esame XRD effettuati sui campioni e riportato in figura 110, sembra confermare l'esfoliazione dell'argilla. Infatti, dal grafico si nota come il piano (001) osservato a $2\theta=4.57^\circ$, sparisce completamente. La distanza nel caso in cui si analizza solamente la MMT mostra una distanza interlamellare pari a 19.3 Å. I picchi presenti sia nell'eossidica che nella eossidica nanocaricata sono dovuti alla presenza di silicato di calcio nella polvere.

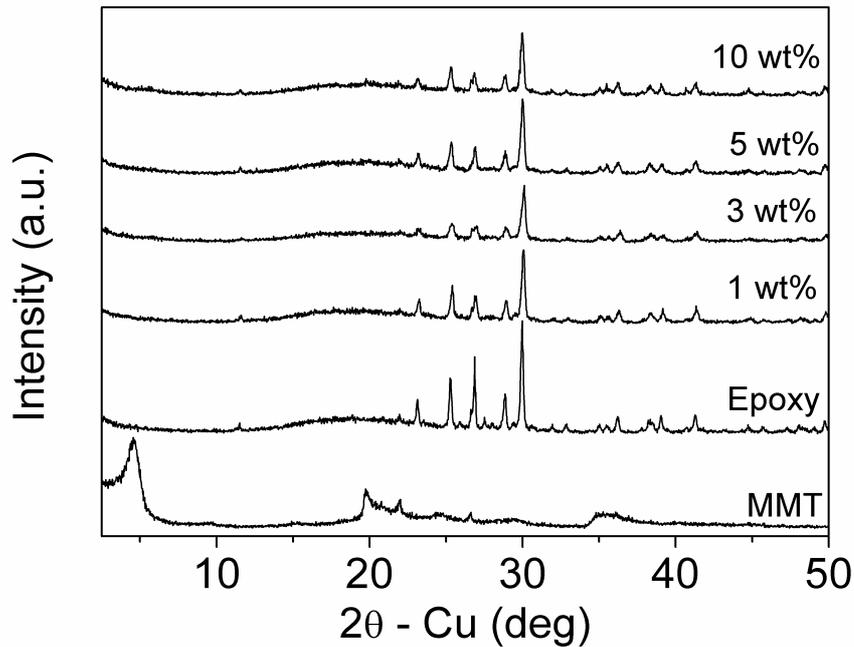


Figura 110 XRD della MMT, della polvere epossidica e della schiuma nanocaricata a differenti percentuali di MMT

I campioni rimasti (3 per ogni tipologia), sono stati utilizzati per le prove di compressione con i parametri descritti precedentemente. In una tipica curva di compressione di una schiuma si possono facilmente individuare tre zone (figura 111). Nella prima parte lo stress aumenta in modo lineare in quanto le schiume reagiscono in modo rigido. Successivamente, le bolle incominciano a collassate, il che si ripercuote nella curva con un lungo tratto a stress costante; la schiuma dissipa energia attraverso la rottura progressiva di tutte le bolle. Nell'ultima parte, si osserva un repentino aumento dello stress per la densificazione del materiale.

La figura 112 mostra i valori di energia assorbita per unità di area o di peso delle precedenti prove di compressione. Il valore dell'energia è stato calcolando integrando l'area al di sotto della curva stress-strain in un range di strain compreso tra il 10% e il 60%. Si può notare come l'energia assorbita aumenta all'aumentare del contenuto di MMT fino al 5%. I dati relativi al 10% non sono stati estratti perché la densificazione avviene prima del 60% (intorno al 30%) rendendo impossibile il calcolo dell'energia per un'analisi comparativa.

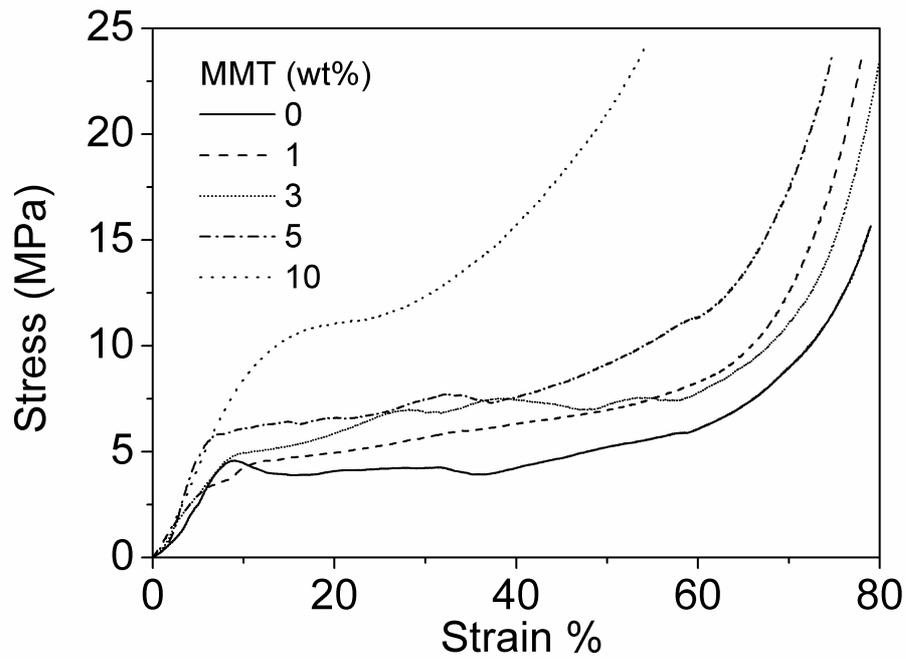


Figura 111 Curve di compressione dei campioni caricati a diverse percentuali di MMT

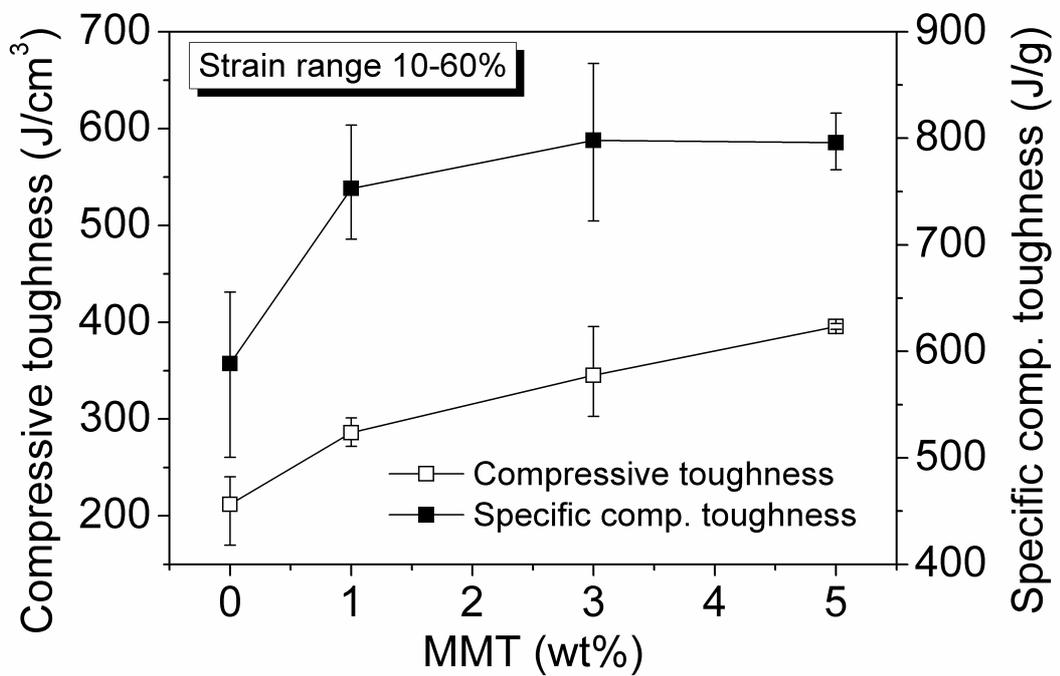


Figura 112 Energia assorbita per unità di area e peso estratta dalle curve di compressione in un range di strain tra il 10 e il 60%

Schiume di epossidica nanocaricata a memoria di forma

Con il termine memoria di forma ci si riferisce generalmente alla capacità di un materiale di mantenere una forma prestabilita al di sotto di una determinata temperatura (la temperatura di transizione vetrosa T_g), anche se, tale configurazione, non è quella di equilibrio [99]. Attraverso un successivo riscaldamento al di sopra della temperatura di transizione vetrosa le catene polimeriche si riorganizzano, provocando un macroscopico ritorno alla forma originale. Tale proprietà comporta notevoli vantaggi a livello sia industriale che di trasporto. Un generico componente polimerico a memoria di forma, infatti, può essere fabbricato nella sua configurazione finale e successivamente può essere scaldato al di sopra della temperatura vetrosa al fine di renderlo gommoso e poterlo compattare per ridurre gli ingombri. Successivamente sarà consegnato nella sua forma compressa ed attraverso un opportuno riscaldamento al di sopra della T_g ritornerà nella forma voluta (corrispondente a quella ottenuta a seguito del processo di schiumatura). Tale proprietà quindi permette di ridurre drasticamente i costi di trasporto collegati direttamente al volume di ingombro e al peso. Bisogna inoltre considerare che attraverso la memoria di forma si potrebbe progettare e costruire componenti automobilistici che riacquistino la loro forma originale a seguito di un incidente (progetto Nissan).

Anche le schiume possono essere fabbricate a memoria di forma con il vantaggio che essendo costituite per la maggior parte da aria possono raggiungere livelli di impacchettamento più elevate. Nella letteratura scientifica, pochi sono gli studi riguardanti le schiume a memoria di forma ed in particolare si riferiscono generalmente a schiume poliuretatiche [100] ed, in alcuni casi, a schiume epossidiche [101]. Sulla base, quindi, delle informazioni ottenute dalla letteratura scientifica si è voluto valutare se le schiume a celle chiuse di epossidica ottenute mediante la schiumatura allo stato solido [94-95-96] avessero anche la proprietà della memoria di forma. È stato osservato che le schiume prodotte mediante il processo allo stato solido presentano tale proprietà. Infatti, queste schiume, molto rigide a temperatura ambiente, diventano gommose al di sopra della T_g . In questo stato possono essere compattate fino al collasso di tutte le bolle presenti all'interno senza arrecare nessun danno alla schiuma. A seguito di un repentino raffreddamento al di sotto della T_g la struttura compattata rimane stabile senza l'ausilio di forze esterne. Attraverso un successivo riscaldamento al di sopra della T_g , la schiuma riacquista la sua forma originale senza presentare danni.

Sulla base di tale osservazione, quindi, è stato studiato l'effetto delle nanoparticelle di MMT sulla memoria di forma su schiume prodotte con lo stesso metodo descritto nel paragrafo precedente.

Le pasticche compattate del peso di 4 g e di diametro 20 mm sono state realizzate attraverso una macchina per prove meccaniche con una velocità di prova di 5 mm/min fino alla pressione di 125 MPa. Prima della compattazione la polvere di resina epossidica è stata miscelata con differenti percentuali in peso di nanocarica (0, 1, 3, 5 %). Per ogni percentuale sono state prodotte tre schiume per garantire la ripetibilità dei risultati. La schiumatura avviene in forno a 320°C per 8 min all'interno di un cilindro metallico. A seguito del processo di schiumatura i campioni sono stati estratti dai cilindri e tagliati al fine di ottenere cilindri di 20 mm di diametro e 20 mm di altezza. Le tre serie di provini con la medesima percentuale di nanocarica sono stati, quindi, sottoposti a 0, 1, 2 cicli termo-meccanici per valutare se tali cicli inficiassero sulle caratteristiche meccaniche a compressione a freddo. Per questo motivo a seguito dei tre cicli le schiume sono state testate a compressione a freddo con i medesimi parametri utilizzati in precedenza.

Il ciclo termo-meccanico consiste in un riscaldamento a 90°C (T_g) e una compressione della schiuma fino al 60% di strain. Successivamente la schiuma è fatta raffreddare sotto l'effetto della forza di compressione al di sotto della temperatura T_g , per bloccare la struttura. Una volta ottenuta la schiuma compattata, è stata inserita in forno per 10 min a 120°C. Una rappresentazione grafica del ciclo termo-meccanico è riportata in figura 113 mentre, in figura 114, sono mostrate le immagini delle schiume durante le varie fasi del ciclo termo-meccanico.

A seguito, quindi, del riscaldamento in forno le schiume ritornano nella loro forma originaria con un'altezza del campione non inferiore al 97% dell'altezza iniziale.

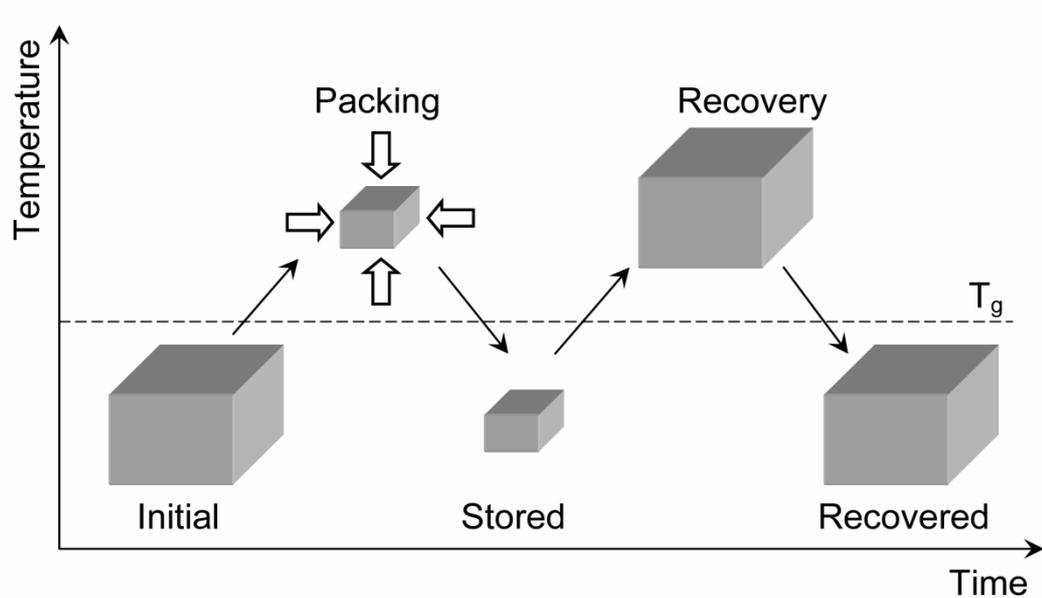


Figura 113 Ciclo termo-meccanico



Figura 114 Aspetto delle schiume nelle differenti fasi del ciclo termo-meccanico

La curva di stress relativa alla fase di compattazione a caldo e la successiva fase di raffreddamento è riportata in figura 115. Dal grafico si può notare come lo stress raggiunge il valore massimo al 60% di strain (4 MPa), valore che si discosta poco rispetto a quello calcolato nella compressione a freddo. Arrivati, quindi, al 60% di strain la traversa della macchina viene bloccata e viene registrato lo stress durante la fase di raffreddamento. Si può ancora una volta notare come lo stress decresce a testimonianza del fatto che la schiuma si sta bloccando in quella configurazione.

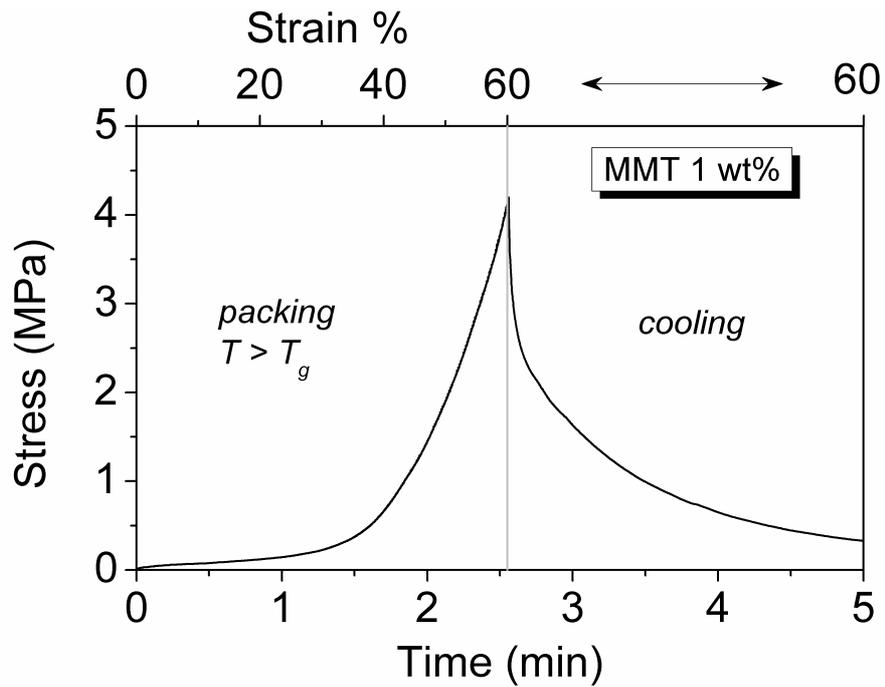


Figura 115 Stress in funzione del tempo e dello strain durante la compattazione a caldo ed il successivo raffreddamento del ciclo termo-meccanico (MMT 1 wt%).

A seguito, quindi, del ciclo termo-meccanico, sono state eseguite le prove di compressione sulle schiume a diverse percentuali di MMT (figura 116).

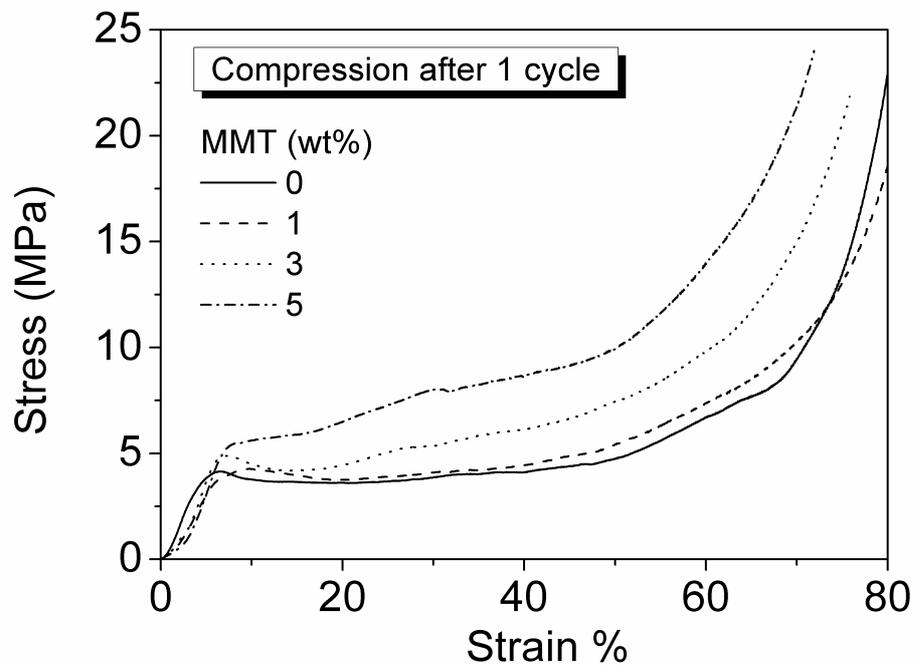


Figura 116 Curve di compressione delle schiume a differenti % di MMT dopo 1 ciclo termo-meccanico.

Sulla base delle curve di compressione, quindi, è stato possibile eseguire un'analisi comparativa tra le caratteristiche meccaniche ottenute a freddo e quelle ottenute a seguito dei cicli termo-meccanici.

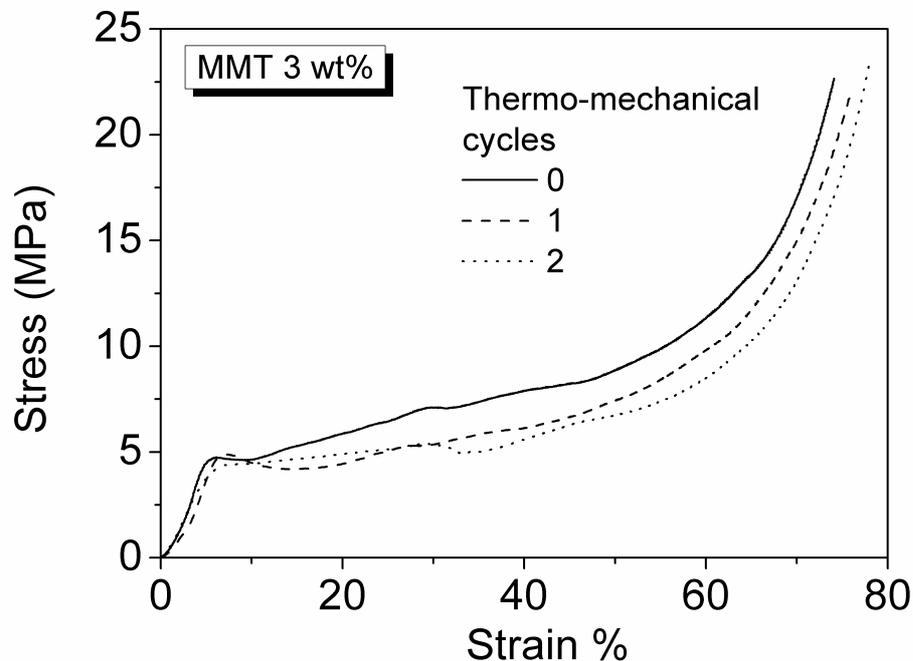


Figura 117 Confronto tra la curva di compressione a freddo e quelle a seguito dei cicli termo-meccanici per la schiuma con il 3% di MMT

Dal grafico di figura 117 si può notare come il numero di cicli non condiziona in modo rilevante le caratteristiche meccaniche del pezzo; infatti, tutte le curve iniziano la fase di plateau allo stesso livello di stress e strain. Tuttavia all'aumentare dello strain la curva di compressione a freddo risulta essere leggermente al di sopra di quelle ai cicli successivi, mentre non c'è una grande variazione tra il primo ed il secondo ciclo.

Per avere maggiori informazioni circa il danneggiamento che subisce la schiuma a seguito dei cicli termo-meccanici, si è proceduto alla valutazione dell'energia assorbita durante la compressione. Per questo motivo è stata calcolata l'area sottesa dalla curva stress-strain in un range di strain compreso tra 10 e 60%. Come mostrato in figura 118, l'energia assorbita aumenta con l'aumentare del contenuto di MMT e diminuisce all'aumentare del numero di cicli. Tuttavia la diminuzione dell'energia per i cicli termo-meccanici è molto bassa rendendo possibile l'utilizzo di tali schiume anche dopo più cicli di compressione a caldo.

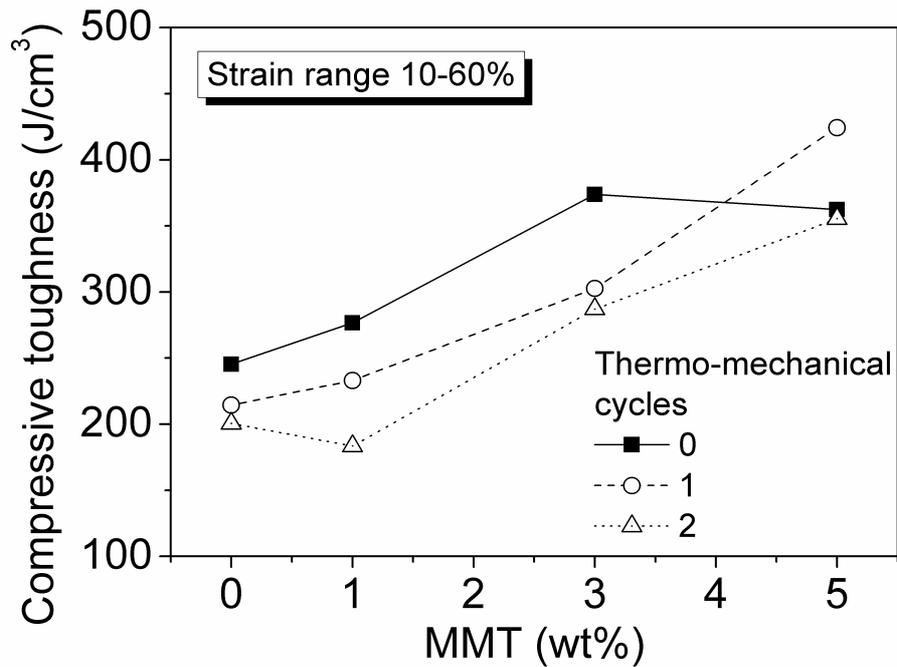


Figura 118 Energia assorbita dalle schiume tra il 10% ed il 60% di strani

Strutture complesse in schiuma

Quando si studia una nuova tecnologia di schiumatura, vanno considerati molti aspetti tecnologici: i principali parametri di processo e i loro effetti sul processo di schiumatura e le proprietà della schiuma, la capacità della resina di riempire lo stampo, la possibilità di produrre parti a geometria complessa. La figura 119 mostra la sezione di un tubo in alluminio nel quale erano state inserite due pasticche in epossidica nella posizione indicata.

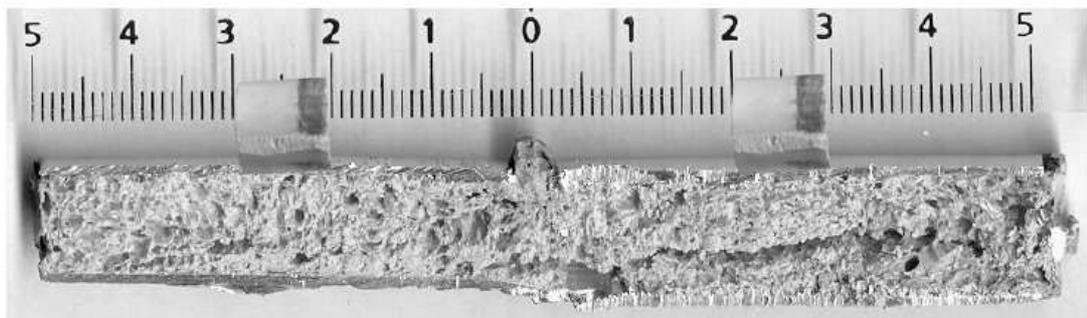


Figura 119 schiumatura contemporanea di 2 pasticche in tubo di alluminio

Era stato realizzato un foro per permettere la fuoriscita dell'aria durante il processo di schiumatura, è possibile vedere che al termine della schiumatura si è realizzata una perfetta unione fra i due flussi di resina. Inoltre la figura seguente mostra che la resina può fluire intorno a materiali inerti e tramite passaggi stretti.

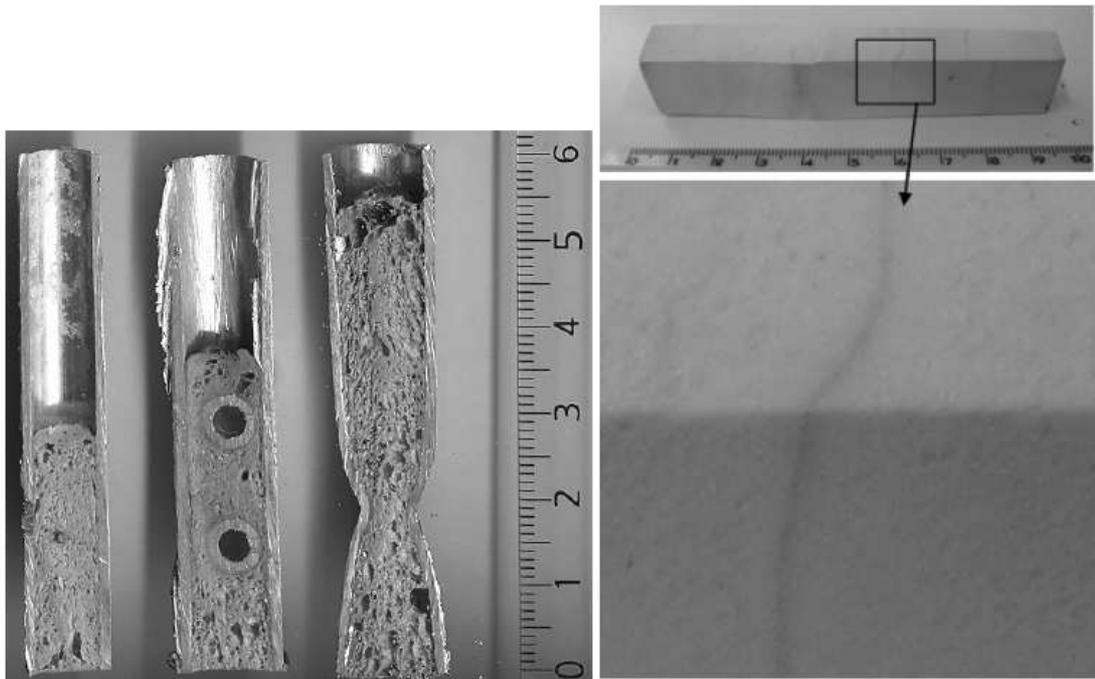


Figura 120

Se è necessario schiumare componenti di dimensioni più grandi, sono necessarie più pasticche e si otterranno linee di giunzione tra i diversi flussi di resina in schiumatura.

Un'altra tipologia di struttura complessa sono sicuramente le schiume nanocaricate a gradiente che possono essere prodotte senza grossa difficoltà tramite il processo di schiumatura allo stato solido. I materiali caricati a gradiente sono materiali compositi con una graduale variazione delle proprietà che è dipendente dalla distribuzione spaziale di 2 o più componenti lungo una direzione dell'oggetto. Esistono diversi processi produttivi utilizzabili per realizzare compositi con gradiente funzionale a seconda del tipo di matrice e delle proprietà richieste. La combinazione di un materiale caricato a gradiente con una struttura cellulare, rappresenta sicuramente una tematica d'avanguardia. Sono state prodotte schiume caricate a gradiente realizzando pasticche con una distribuzione di rinforzo lungo l'altezza. Durante la schiumatura, a causa dell'alta viscosità della resina, le cariche difficilmente possono agglomerarsi sul fondo della schiuma ma si distribuiscono lungo l'intera schiuma. Risultati migliori sono stati ottenuti con bassi contenuti di rinforzo e piccole dimensioni dello stesso, ovvero utilizzando nanocariche.

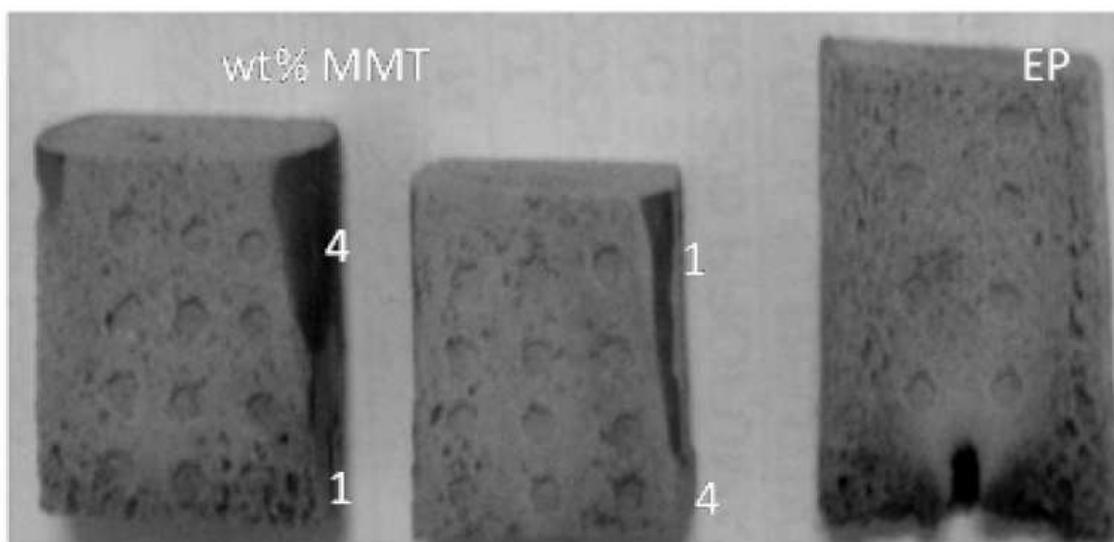


Figura 121 Sezioni di schiume nanocaricate a gradiente

La figura mostra le sezioni di due schiume nanocaricate a gradiente ed una sezione di una schiuma in sola resina epossidica. Anche in questo caso la nanocarica utilizzata è stata la MMT. Il primo passo per la produzione delle schiume, consisteva nella miscelazione delle polveri di resina con la nanocarica, a diverse percentuali. Successivamente le miscele di polveri venivano inserite in uno stampo d'acciaio, strato su strato per poi realizzare la compattazione a freddo. Il primo strato presenta il più alto contenuto di carica mentre l'ultimo strato è composto da sola resina. In definitiva, la pasticca così realizzata è già caricata a gradiente e preserva tale caratteristica anche in fase di schiumatura. La fase successiva consiste quindi nella schiumatura della pasticca, a questo proposito un altro parametro importante è rappresentato da come la pasticca viene posizionata sulla superficie calda (se sulla sola resina o sullo strato con maggiore percentuale di rinforzo). Per questo motivo nella figura precedente, si riporta una differenza nella distribuzione di rinforzo, infatti, entrambe le schiume (sulla sinistra e la centrale) sono caricate con una percentuale di MMT variabile fra lo 0 ed il 4 %, ma per la schiuma sulla sinistra la superficie in sola resina era posizionata in basso, l'opposto per la schiuma centrale. Se la pasticca è posizionata su una superficie metallica, la temperatura aumenta più rapidamente in basso, altrimenti se la pasticca è adagiata su una superficie isolante, la temperatura aumenta più rapidamente dall'alto. Poiché la resina compattata ha una bassa diffusività termica, le differenze nel trasferimento di calore risultano in un grosso gradiente di temperatura che a sua volta può comportare grosse differenze in termini di proprietà della schiuma.

La valutazione del gradiente di proprietà è un difficile compito anche se è di certo un parametro fondamentale, necessario per la progettazione di nuovi materiali e processi. Negli

articoli scientifici, riguardo ai compositi caricati a gradiente, spesso si discute di innovazioni nelle tecnologie di produzione, assieme alle innovazioni nelle tecniche utili per la caratterizzazione delle nuove classi di materiali. Se le tecniche convenzionali, non sono in grado di valutare con precisione il gradiente delle proprietà, è necessario definire nuovi metodi altrimenti risulterebbe impossibile quantificare l'efficienza del processo o le proprietà del materiale. Una buona soluzione è stata trovata con l'uso del test della macro-indentazione strumentata al fine di valutare localmente l'effetto del rinforzo. Le schiume sono state, quindi, tagliate in sottili strisce spesso 10 mm, e sottoposte a test d'indentazione utilizzando una punta cilindrica a testa piatta (in carburo di tungsteno) con diametro da 2 mm. La velocità di penetrazione è stata fissata a 5 mm/min ed il massimo spostamento a 1 mm. La figura seguente mostra alcune tipiche curve d'indentazione per schiume caricate con MMT, le curve sono simili a curve di compressione, tranne che per la fase di densificazione che in questo caso non è raggiunta. La prima fase della curva è all'incirca lineare, incrementando la profondità di penetrazione, la curva raggiunge un plateau che corrisponde ad un significativo collasso delle bolle. Il valore del plateau è strettamente connesso al contenuto di MMT, al crescere della percentuale di silcato crescono le proprietà meccaniche. Al termine della fase di carico, in fase di scarico, il ritorno del materiale è praticamente assente. Per ottenere un confronto tra i risultati del test di indentazione, è stato estratto il valore del carico in corrispondenza della profondità di penetrazione pari ad 1 mm. Il valore del carico così estratto è riportato nella figura seguente, nell'asse delle ordinate si riporta la distanza dalla superficie inferiore della schiuma. Nel caso della pasticca schiumata con superficie inferiore in sola resina, si osserva un trend corretto: al crescere della distanza dal fondo, il contenuto di MMT cresce così come il carico di indentazione. Nel caso opposto, si osserva un massimo a metà altezza della schiuma. Considerando che la densità finale della schiuma è confrontabile nei due casi, questa differenza misurata risulta particolarmente importante. Evidentemente durante il processo di schiumatura, una più alta temperatura veniva raggiunta nell'aria a contatto con la superficie superiore della pasticca. Nel caso della prima schiuma, quanto detto aiuta la schiumatura delle zone maggiormente caricate che altrimenti schiumerebbero con maggiori difficoltà. Nel secondo caso invece, questa particolare distribuzione di temperatura, favorisce la schiumatura delle parti alte (meno caricate), ottenendo così prestazioni meccaniche nettamente inferiori nella zona in oggetto.

In conclusione, il test di macro indentazione dimostra di essere in grado di valutare complesse distribuzioni di proprietà meccaniche in schiume nanocaricate a gradiente.

Ovviamente test convenzionali, come ad esempio il test di compressione, non consentirebbero di ottenere informazioni di questo tipo.

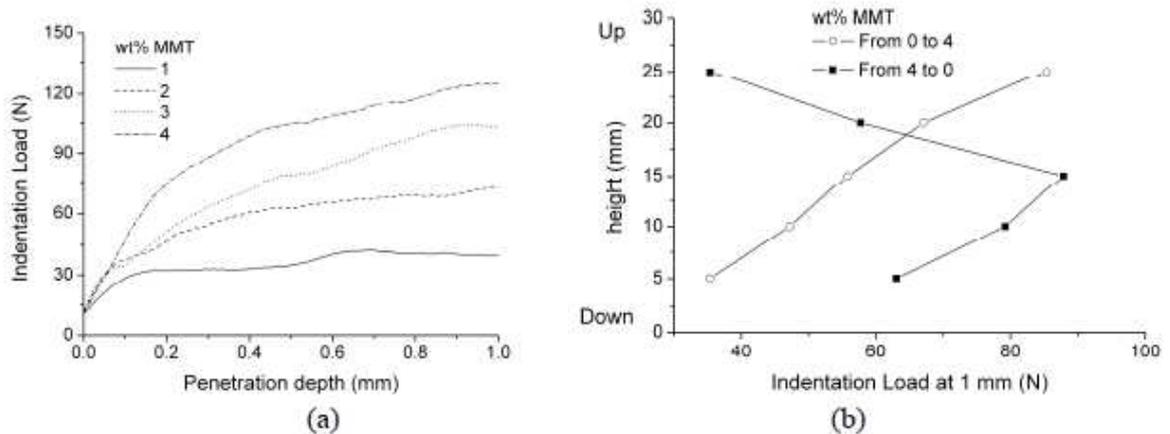


Figura 122 Indentazione di schiume caricate a gradiente

Applicazioni

Le schiume polimeriche sono utilizzate in una serie di applicazioni industriali, per incrementare le proprietà locali o di bulk delle schiume, spesso si utilizzano rinforzi su scala micro o nanometrica. Una schiuma nanocricata può essere progettata per una specifica applicazione variando il contenuto e la distribuzione del rinforzo. La tecnologia proposta presenta una serie di vantaggi: l'assenza di agenti schiumanti, il basso costo delle attrezzature necessarie e la semplicità della realizzazione. I risultati riportati sono stati ottenuti utilizzando polveri commerciali che hanno mostrato un ottimo comportamento. Ovviamente si potrebbe pensare di realizzare opportune formulazioni al fine di ottenere risultati migliori. Probabilmente molte applicazioni industriali potrebbero trarre vantaggio da questo tipo di tecnologia. Le applicazioni strutturali sembrano essere tra le più interessanti, visto che si possono realizzare pannelli sandwich senza grosse difficoltà. Per produrre sandwich con pelli metalliche, è sufficiente posizionare lastre metalliche all'interno dello stampo prima della schiumatura.

Un'altra interessante applicazione, è il recupero di polveri di scarto provenienti ad esempio da cabine di verniciatura. Tali polveri possono essere utilizzate in maniera efficace per la realizzazione di schiume mediante la tecnologia della schiumatura allo stato solido.

Alcuni dei dati riportati sono stati utilizzati per la stesura di alcuni articoli scientifici [96-98-102-103].

SPERIMENTAZIONE SUI NANOCOMPOSITI A MATRICE TERMOPLASTICA

Introduzione

Oggigiorno, lo sviluppo di materiali avanzati, per applicazioni tribologiche sta divenendo una richiesta sempre più incalzante, da parte delle industrie manifatturiere, per applicazioni a lungo termine, in assenza di lubrificazione ed in condizioni criogeniche o di elevate temperature. Le plastiche tecniche, rappresentano una classe di materiali particolarmente interessante per applicazioni in assenza di lubrificazione, per questo motivo le proprietà tribologiche di tali materiali, rappresentano un fattore di fondamentale importanza per una vasta gamma di applicazioni industriali di plastiche ad alte prestazioni. Ad oggi sono stati condotti molti studi per valutare la resistenza ad usura dei polimeri ad alte prestazioni, così come per predirne il comportamento tribologico in condizioni quanto più possibile vicine alle reali condizioni operative.

I componenti in plastica possono essere prodotti tramite differenti processi, come l'estrusione, lo stampaggio ad iniezione, il compression molding, a seconda del tipo di materiale da trattare, della geometria del componente da realizzare e delle proprietà richieste al componente. In più i materiali polimerici sono una classe di materiali veramente ampia, il che consente di trovare quasi sempre un polimero adatto ad ogni particolare tipo di applicazione. Cambi, camme, cuscinetti, giunti sono tipicamente prodotti per stampaggio ad iniezione di compositi termoplastici, noti come plastiche tribologiche.

Lo stampaggio ad iniezione è una tecnica di produzione flessibile, che consente di ottenere componenti dalla geometria complessa, o anche componenti con pareti sottili. Il processo prevede che un polimero fuso sia forzato a fluire in una cavità della forma desiderata e successivamente fatto solidificare sotto l'azione di una forte pressione di chiusura. I componenti realizzati tramite tale processo, mostrano spesso, grosse modifiche a livello del materiale e delle forme. Ciò è dovuto a molti fattori, come l'orientazione indotta delle catene polimeriche, il degrado, stress termici e meccanici, linee di giunzione, particolari distribuzioni di cristallizzazione e ritiri termici. Gli stress sono indotti dal flusso del polimero durante la fase di riempimento dello stampo e dalla variazioni della temperatura, principalmente durante la fase di raffreddamento. Gli stress, comportano spesso, la deformazione del componente stampato causando quindi anche conseguenze sull'aspetto estetico e le proprietà dei prodotti realizzati. In

più, il processo, prevede l'impiego di una grossa quantità di energia e di un considerevole lasso di tempo, per, inizialmente, fondere il materiale e successivamente farlo fluire e raffreddarlo. Nonostante questa serie di svantaggi, il processo di mostra molto semplice e a basso costo, anche per la produzione di componenti a geometria complessa. Anche se è ben noto che un processo ha sempre una pesante influenza sulle proprietà finali del materiale processato, è bene prevedere una fase di ottimizzazione dei parametri di processo, in quanto un errato settaggio degli stessi, potrebbe causare un serio abbassamento di tutte le proprietà previste.

Nelle plastiche tribologiche, i micro-filler sono aggiunti in contenuto in peso un medio-alto (fino al 40% in peso), utilizzando nano-fillers, invece, è possibile ridurre pesantemente il contenuto del rinforzo, andando comunque a variare le performance della matrice. Anche se i nanocompositi, hanno le potenzialità per sostituire i tipici materiali termoplastici caricati con micro-filler anche per la realizzazione di oggetti bulk, la loro diffusione è ancora limitata a causa delle difficoltà che si incontrano nel loro processamento. I nanocompositi termoplastici possono essere stampati ad iniezione come i tipici compositi termoplastici, ma l'effetto del processo sulle proprietà di bulk di questa classe di materiali è ancora da verificare.

Stato dell'arte

Molti studi recenti hanno concentrato la loro attenzione sulla valutazione del comportamento tribologico di diversi nanocompositi termoplastici, Chang et al. approfondirono lo studio dell'usura di compositi in poliammide 66 [104], essi realizzarono test di usura, tramite una configurazione di pin-on-disk, variano la pressione di contatto e la velocità di sliding. Osservarono che l'aggiunta di nanoparticelle di TiO_2 al 5% in volume, in una poliammide 66 caricata con il 5% vol di grafite e il 15% vol di fibre corte di carbonio, comportavano un abbassamento del coefficiente di attrito e della velocità di usura. I valori del coefficiente di attrito trovati, variavano in un range compreso tra 0.2 e 0.4 ed erano ovviamente dipendenti dal termine pv. Srinath e Gnanamoorthy [105] studiarono invece l'effetto di nanoargille sulla resistenza all'usura di nanocompositi a base di poliammide 6. Anche in questo caso, fu utilizzata una configurazione pin-on-disk, ma non furono aggiunti altri tipi di filler alla matrice. Il contenuto di nanoparticelle, variava dall'1 al 5 % in peso e tutti i nanocompositi testati, mostravano una più bassa resistenza all'usura rispetto alla sola poliammide 6. il coefficiente di attrito, invece, variava tra 0.3 e 0.4 a seconda del contenuto di nanoargilla, mentre il coefficiente di attrito della sola poliammide 6 era paria a 0.5. In particolare, trovarono che aumentando il contenuto di nanoclay, il coefficiente di attrito si abbassava, in uno studio successivo, gli stessi

autori, studiarono il comportamento ad usura degli stessi materiali, non più a secco, ma in presenza d'acqua [106]. Nello stesso anno, McCook et al. studiarono le proprietà tribologiche di nanocompositi a base di PEEK, a secco ma in presenza di diversi gas. Usarono una grossa varietà di micro e nano particelle (polvere di grafite, nanotubi di carbonio a singola parete, polvere di disulfide di tungsteno, fullerene, nanoparticelle di allumina e nanoparticelle di PTFE): come risultato, il coefficiente di attrito variava tra circa 0.05 e 0.6, mentre la velocità di usura variava dai 10^{-4} A 10^{-7} mm³/(Nm) [107]. Okhlopko et al. studiarono le proprietà tribologiche e fisico-meccaniche di compositi a base di PTFE con differenti gradi di polvere di ossido di alluminio [108]. Nello stesso periodo, Carrion et al. studiarono le proprietà fisiche e tribologiche di policarbonato caricato con nanoargilla [109]. Il polyoxymethylene è un interessantissimo materiale tribologico, è infatti spesso usato per la fabbricazione di parti che lavorano in condizioni di slittamento o per cambi in sistemi non lubrificati. Kukureka et al. studiarono il meccanismo d'usura del POM tramite una macchina a doppio disco: un disco in POM veniva fatto ruotare contro un altro disco dello stesso materiale [110]. In simili condizioni di test, Rao et al. valutarono l'effetto di PTFE al 2° % in peso in una matrice in PA ed in una in POM. Trovarono che il PTFE, inducendo una riduzione del coefficiente di attrito, limita l'insorgere di crack per componenti come ruote dentate, anche se non furono condotti test direttamente su ruote dentate [111], Benabdallah studiò l'attrito e l'usura di compositi a base di POM contro due diversi pannelli di acciaio [112]. Sulla stessa direzione, Mergler et al. studiarono il trasferimento di POM sull'acciaio durante lo slittamento [113]. Infatti, il meccanismo del traseferimento di materiale sull'acciaio, influenza l'attrito e l'usura. Il più recente studio sul POM, prevedeva la modifica della matrice per incrementare il comportamento tribologico (per esempio creando nuov blend) [114].

Stampaggio dei provini

Per questo studio, sono stati prodotti nanocompositi tramite una miscelazione dal fuso, in un estrusore bivate, di diverse matrici termoplastiche e diverse nanocariche. Successivamente, i pellets così realizzati, sono stati stampati ad iniezione. Le matrici scelte, sono polimeri ad alte prestazioni, tipicamente utilizzati per applicazioni tribologiche: poliammide 6 (Durethan B30S), poliammide 66 (Durethan A31) e POM (Delrin 500). Le matrici termoplastiche sono state miscelate con differenti percentuali in peso di diverse nanocariche: silica, allumina, biossido di titanio e nanotubi di carbonio (CNT). Sono stati stampati provini ad osso di cane tramite una

pressa elettrica (Fanuc Roboshot S-2000i 50B), successivamente usati per analisi termiche, test di trazione, test di indentazione, analisi dinamo meccaniche e test tribologici. I parametri di stampaggio sono stati scelti in accordo con i valori raccomandati dal fornitore. Non sono state prese in considerazione tutte le combinazioni di matrici e nanocariche, ma solo 4 combinazioni PA66+ 1 wt% di biossido di titanio, PA66+3wt % CNT, PA6+1wt% nanoallumina, POM+1wt% nanosilica.

La Figura 123 mostra la densità misurata dei provini stampati e l'aspetto estetico degli stessi.

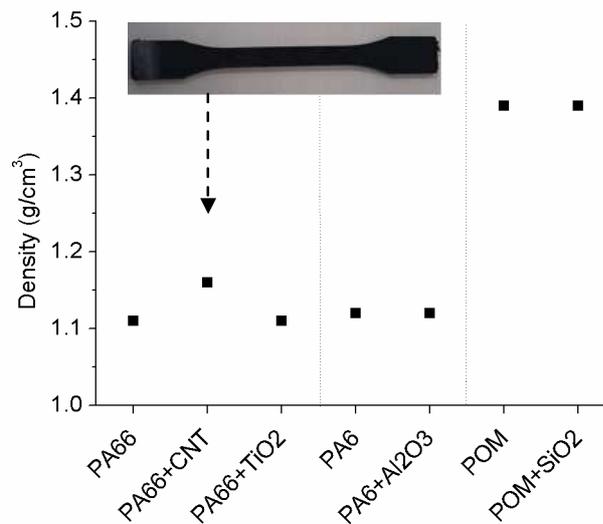


Figura 123 Densità dei provini stampati

Poichè la densità delle nanocariche è generalmente più alta di quella delle matrici (2,6 g/cm³ per la silica, 4.2 g/cm³ per il biossido di titanio, 3.6 g/cm³ per l'allumina e 1.4 g/cm³ per i nanotubi di carbonio), è stato misurato un incremento della densità per i provini in nanocomposito rispetto ai provini realizzati con i solo polimeri non caricati. In ogni caso, l'incremento è molto ridotto a causa del basso contenuto di carica: infatti l'incremento più significativo è stato trovato per il nanocomposito a base di PA66 caricato con CNT visto che il contenuto in peso era pari al 3 % (il più alto).

Analisi dinamo meccanica

Per i nanocompositi termoplastici, è molto difficile riuscire a verificare lo stato di dispersione delle nanocariche all'interno della matrice organica, mentre è sicuramente più

semplice valutare gli effetti ad essa collegati, in termini di resistenza meccanica, rigidità o proprietà funzionali.

Ad esempio le proprietà viscoelastiche sono fortemente dipendenti dal contenuto di nanocarica e su livello di dispersione della stessa, visto che influenza la mobilità molecolare del polimero. In test al DMA, l'effetto delle nanocariche sulle proprietà del materiale è evidente in termini di incremento dello Storage Modulus e di riduzione del Loss Factor. Le figure 124 e 125 mostrano i risultati di un'analisi dinamica meccanica (fatta con un DMA Netzsch 242 C) condotta sui provini in POM, PA66 ed i rispettivi nanocompositi. I test sono stati realizzati in una configurazione di flessione (three-point bendino) con una frequenza di oscillazione pari a 10 Hz e con la temperatura variabile da 25 °C a 150°C. La dimensione dei provini, estratti dai campioni ad osso di cane stampati ad iniezione, era pari a 50x10x4 mm³.

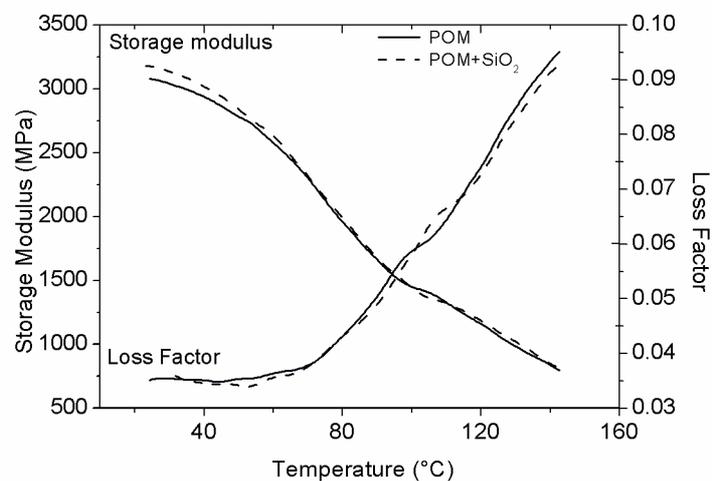


Figura 124 Analisi Dinamo Meccanica del POM e del suo nanocomposito

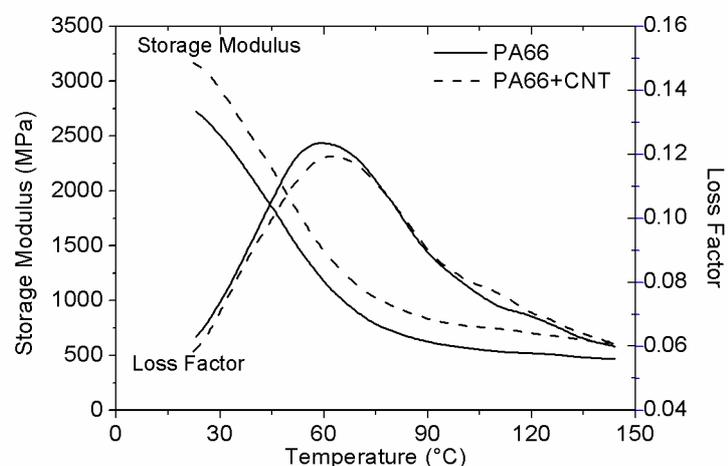


Figura 125 Analisi Dinamo Meccanica della PA66 e della P66+CNT

In particolare le figure 124 e 125 riportano un confronto, in termini di storage modulus e di loss factor, tra le matrici non caricate ed i rispettivi nanocompositi. L'effetto della nanosilica sul POM è visibile in un più alto valore dello storage modulus a temperatura ambiente ed in un piccola variazione nella curva relativa al loss factor: un piccolo picco è presente nella curva del loss factor relativa al provino in POM alla temperatura di 90°C, mentre un picco simile si verifica ad una temperatura più alta nel nanocomposito POM+nanosilica. Invece, l'effetto dei nanotubi di carbonio, sembra essere più evidente, infatti, lo storage modulus del nanocomposito risulta essere sempre più alto rispetto a quello del provino realizzato in PA66, in tutto il range di temperatura, mentre il loss factor è costantemente più basso. In più il massimo nel loss factor, si presenta nel nanocomposito ad una temperatura più alta. In un test di questo tipo, il massimo nella curva del tan delta in funzione della temperatura corrisponde al flesso nella curva dello storage modulus in funzione della stessa temperatura. La temperatura alla quale si verifica tale massimo, corrisponde alla temperatura di transizione vetrosa del polimero. Evidentemente i nanotubi di carbonio limitano la mobilità molecolare, e ciò risulta particolarmente osservabile dalla temperatura di transizione vetrosa che subisce un incremento.

Calorimetria a scansione differenziale

Dai provini stampati, sono stati estratti piccoli campioni, per realizzare test di calorimetria a scansione differenziale (DSC). I test sono stati realizzati tramite un DSC Netzsch 200 PC, dalla temperatura ambiente a 300 °C ad una velocità di 10°C/min. I provini utilizzati per i test DSC sono stati estratti facendo attenzione a prelevarli sempre dalla medesima posizione dei provini ad osso di cane. Le figure 126-127-128 mostrano l'effetto delle nanocariche sui termogrammi del POM della PA6 e della PA66.

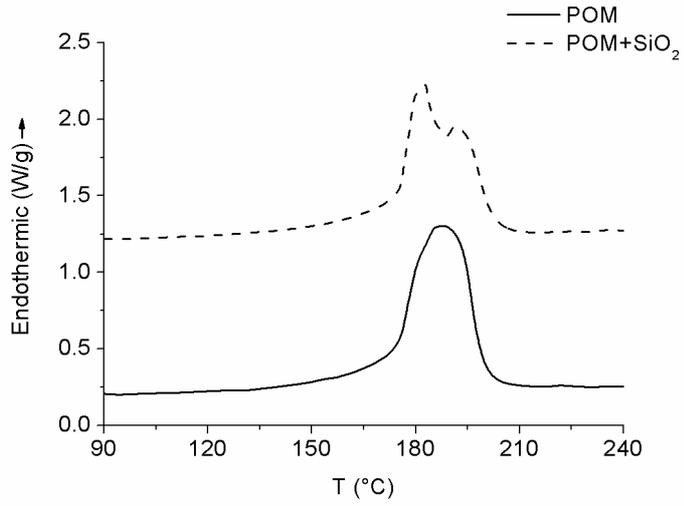


Figura 126 DSC del POM e del suo nanocomposito

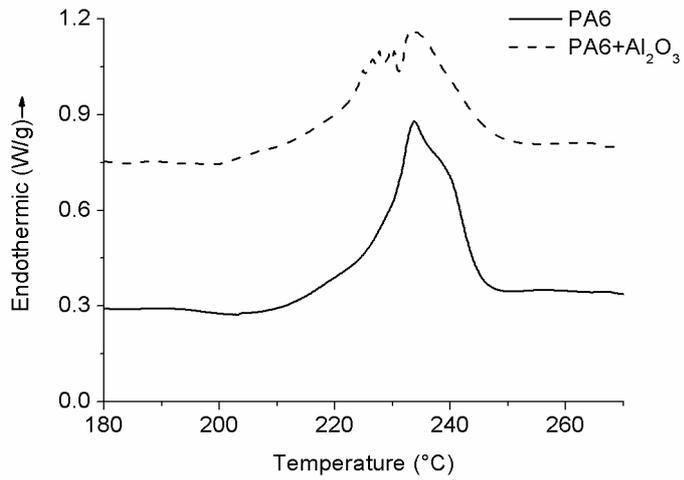


Figura 127 DSC della PA6 e del suo nanocomposito

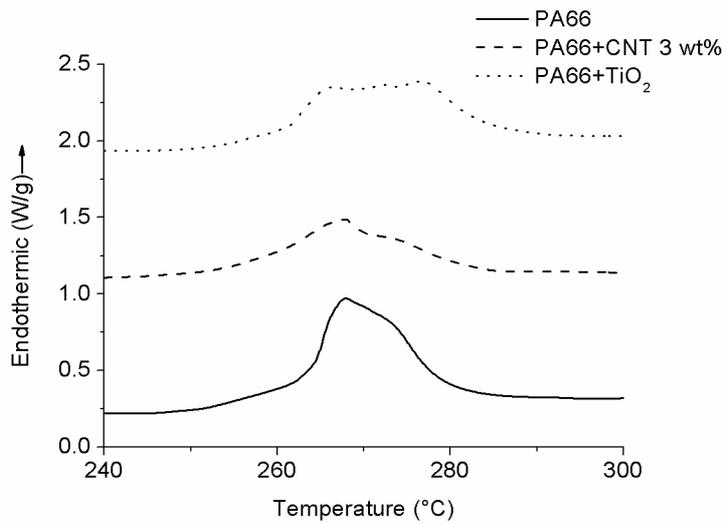


Figura 128 DSC della PA66 e dei suoi nanocompositi

Trascurando la tipologia di nanocariche, in tutti i casi, i nanocompositi, mostrano un picco di fusione irregolare. Nel caso del POM caricato con nanosilica è visibile un doppio picco, con un grande riduzione del calore latente di fusione. Nel caso della PA6 caricata con nanoallumina, sono visibile molti picchi ma in ogni caso l'estensione del range di fusione sembra essere comparabile con quello della sola PA6. Nel caso della PA66, la forma del picco di fusione è influenzata dalla tipologia di nanocarica, in termini di forma del picco e di range di fusione. La figura 129 mostra i calori di fusione estratti dalle diverse curve, mostrate nelle figure precedenti.

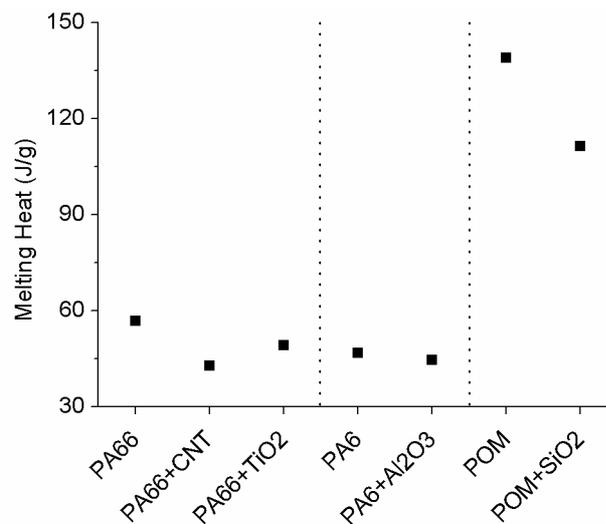


Figura 129 Calori di fusione dei polimeri di partenza e dei rispettivi nanocompositi

Come atteso, è stata misurata una riduzione del calore di fusione per tutti i nanocompositi, proprio come conseguenza dell'aggiunta della nanocariche. Infatti le nanocariche sono inerti e non possono fondere, ma in ogni caso era attesa una piccola riduzione del calore di fusione, visti i bassi contenuti di cariche. Invece, l'utilizzo di nanosilica all'1 % in peso determina un abbassamento del calore di fusione nel POM pari al 20%, la stessa quantità di nanoallumina determina invece una riduzione del 5% del calore di fusione nella PA6. Nel caso della PA66 la riduzione del calore di fusione è pari al 15 e 25% utilizzando rispettivamente, biossido di titanio all'1% e CNT al 3%. Evidentemente, visto che le nanocariche limitano la mobilità molecolare della matrice, durante il raffreddamento si raggiunge un più basso grado di cristallinità del materiale. Infatti, per i polimeri cristallini, l'incremento di proprietà meccaniche riducendo la mobilità molecolare, porta ad una riduzione della cristallinità. In più la fase di miscelazione è fondamentale per avere effetti dovuti all'utilizzo di nanocariche. Piccoli quantitativi di cariche sono più facilmente dispersi all'interno della matrice, mentre l'utilizzo di quantitativi maggiori può portare all'insorgere di cluster.

Test Meccanici

Le curve DSC sono fortemente influenzate dalla presenza di nanocariche, ma non è altrettanto ovvio che effetti simili possano essere osservati anche in termini di proprietà meccaniche. Fatte le analisi termiche, è sicuramente importante valutare se l'utilizzo di nanocariche comporta un incremento nelle proprietà meccaniche e tribologiche.

Test di trazione

Sono stati condotti, sui provini ad osso di cane stampati ad iniezione, test di trazione per mezzo di una macchina per prove meccaniche (MTS alliance RT/50) alla velocità di 10 mm/min fino alla rottura dei provini. Le figure 130-131-132 mostrano le curve stress-strain ricavate dai test di trazione condotti sui polimeri non caricati ed i rispettivi nanocompositi.

L'effetto principale della nanosilica sul comportamento meccanico del POM consiste in un lieve aumento della rigidità del materiale e della resistenza a rottura, ovviamente come conseguenza la duttilità del materiale diminuisce. Un effetto simile è stato osservato nel caso della PA6 caricata con nanoallumina. Nel caso della PA66, l'utilizzo di biossido di titanio, determina una pesante riduzione della duttilità, mentre la tensione di snervamento resta pressoché inalterata. L'utilizzo di CNT, invece, determina una pesantissima riduzione della duttilità accompagnata da una altrettanto alta riduzione della tensione di snervamento. La resistenza a trazione dei diversi materiali è stata estratta dalle diverse curve, considerando il punto di massimo dopo il tratto elastico ed è riportato in figura 133.

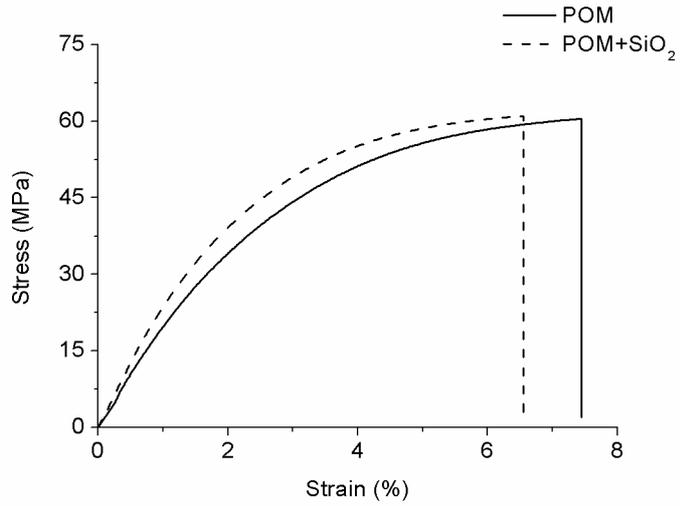


Figura 130 Test di trazione del POM e del suo nanocomposito

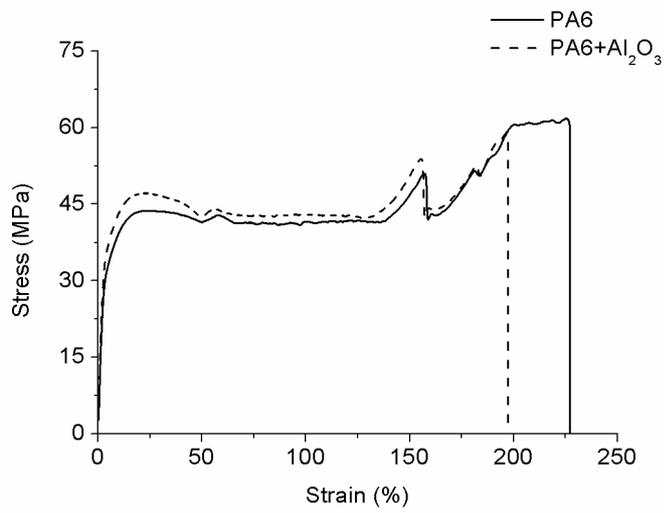


Figura 131 Test di trazione della PA6 e del suo nanocomposito

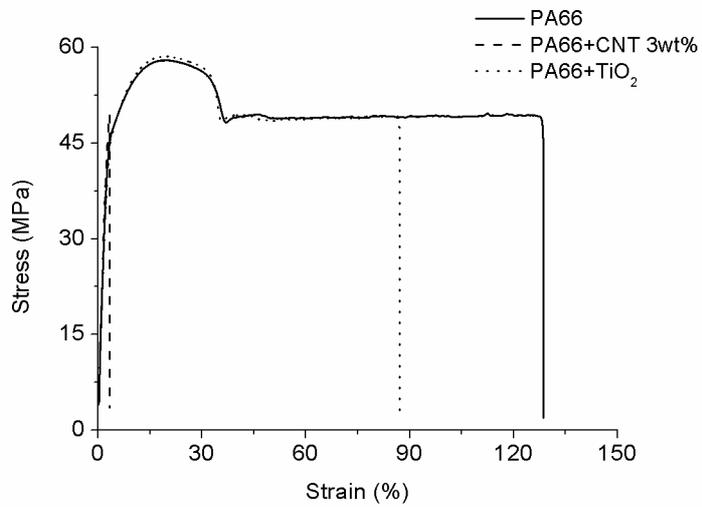


Figura 132 Test di trazione della PA66 e dei relativi nanocompositi

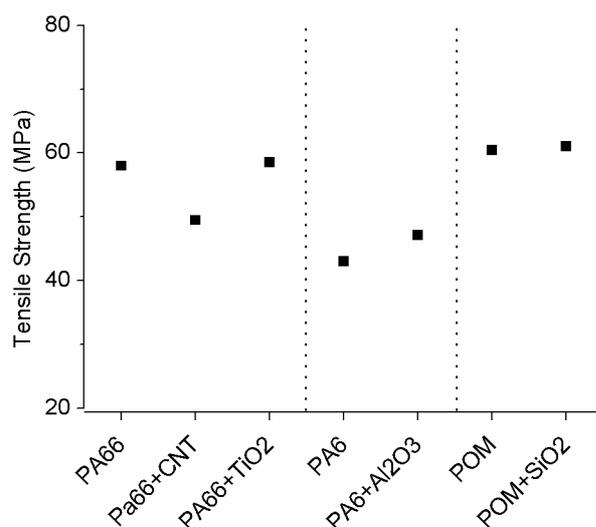


Figura 133 Resistenza a trazione dei diversi polimeri e dei relativi nanocompositi

In termini di proprietà di bulk, l'effetto delle nanocariche è molto ridotto: in generale i nanocompositi mostrano una resistenza a trazione simile a quella del polimero di partenza ma una più bassa deformazione a rottura. Un piccolo aumento, circa l'1% nella resistenza, si osserva per il POM caricato con nanosilica e per la PA66 caricata con nanotitanio, mentre un aumento più consistente, circa l'8%, si registra per la PA6 caricata con nano allumina. Invece l'utilizzo di CNT nella PA66 determina un pesante abbassamento della resistenza a trazione, circa il 15%, se si considera il basso contenuto di filler. In nessun caso è stato misurato un incremento nella duttilità del materiale, al più, l'effetto delle nanocariche sulle proprietà meccaniche dei polimeri di partenza risulta trascurabile. Infatti le proprietà meccaniche di polimeri semicristallini sono molto influenzate dal grado di cristallinità del materiale, e in generale le 3 matrici scelte sono altamente cristalline. Visto che le nanocariche, inibiscono la cristallinità del polimero, in generale si osservano peggioramenti nelle proprietà meccaniche, in particolare la duttilità decresce sensibilmente. Questo perché l'orientazione dei cristalli durante il test di trazione è responsabile di una maggiore duttilità del materiale, ma la riduzione della mobilità molecolare per effetto delle nanocariche limita quanto detto.

Test di indentazione

Per studiare l'effetto delle nanocariche sulle proprietà meccaniche dei nanocompositi sono stati condotti anche test di macro indentazione. Il test di indentazione è in grado di misurare le proprietà meccaniche locali ed è fortemente influenzato dalla mobilità molecolare del

polimero [115]. I test sono stati condotti per mezzo della stessa macchina per prove meccaniche utilizzate per i test di trazione, equipaggiata, però, con un indentatore cilindrico a testa piatta con un diametro di 2 mm in carburo di tungsteno. La velocità di penetrazione è stata fissata a 5 mm/min e è stato utilizzato un precarico un 200 N per compensare alla non perfetto parallelismo tra le superfici dei provini e dell'indentatore. Per rendere possibili dei confronti, è stato estratto il valore della pressione di penetrazione corrispondente ad una profondità di penetrazione di 0.4 mm. In particolare, erano stati condotti 8 test per ogni provino, per cui i dati successivamente riportati in grafico, risultano essere i valori medi. La figura 134 riporta una tipica curva di indentazione, nel caso della poliammide 66 e dei relativi nanocompositi. L'effetto del nanofiller è visibile visto che maggiori valori di pressione sono necessari per indentare la PA66 caricata con nanotubi di carbonio, rispetto alla sola matrice. Mentre sembra che la PA66 caricata con nanotitanio si più indentabile con più bassi carichi.

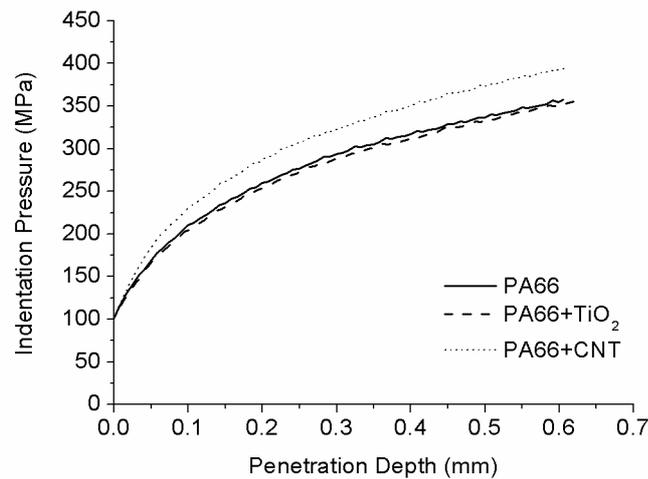


Figura 134 Curve tipiche di indentazione per la PA66 ed i relativi nanocompositi

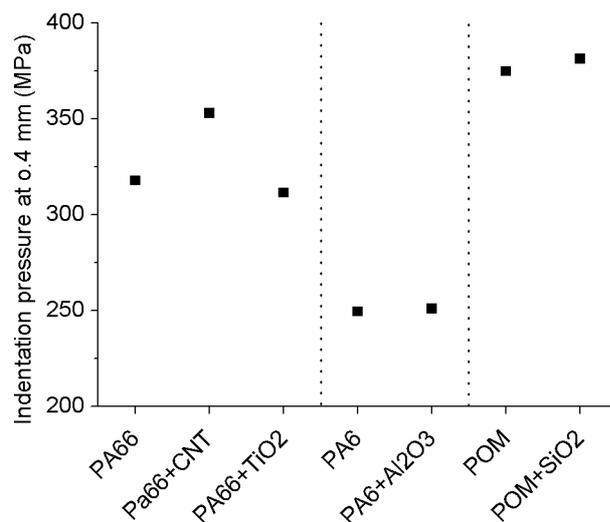


Figura 135 Pressione di indentazione dei Polimeri non caricati e dei relativi nanocompositi

Come anticipato, la figura 135 riassume i risultati dei test di indentazione in termini di valor medio della pressione di indentazione corrispondente alla profondità di penetrazione di 0.4 mm. Nel caso della PA6 e del POM, si osserva un incremento nella pressione di indentazione nei relativi nanocompositi. In ogni caso il valore dell'incremento è molto contenuto, circa l'1-2%, in più si nota che l'andamento di figura 135 è molto simile a quello di figura 133, dove è riportata la resistenza a trazione dei diversi materiali. Un comportamento diverso, è invece osservato per la PA66, la pressione di indentazione nel caso della nanotitanania è più bassa, circa -2%, mentre un grosso aumento è misurato nel caso dei CNT. In ogni caso, i test di indentazione, confermano che l'utilizzo di nanocariche comporta solo lievi variazioni nelle proprietà meccaniche dei polimeri di partenza.

Proprietà tribologiche

L'utilizzo di nanocariche può, potenzialmente, migliorare le proprietà funzionali di materiali polimerici, le proprietà tribologiche di polimeri termoplastici può essere migliorato tramite l'aggiunta di piccole quantità di cariche nanometriche. In ogni caso, la produzione di compositi bulk, non sembra essere la migliore soluzione tecnologica, visto che solo la parte superficiale del componente è sottoposta allo sliding. In più, a causa, dell'iniezione, è presente una grossa differenza tra la pelle ed il core del componente, si hanno molecole più orientate in superficie (a causa del flusso estensionale) e meno nel core a causa dello shear. In più, da quanto mostrato in precedenza, l'utilizzo di nanocariche può determinare un peggioramento delle proprietà meccaniche del polimero di partenza, per cui, a causa di tutte queste limitazioni, è bene

valutare accuratamente le proprietà tribologiche di nanocompositi stampati ad iniezione. Ad esempio i materiali sin ora analizzati, sono tipicamente plastiche tribologiche, usate spesso per componenti in strisciamento, e le loro caratteristiche sono ottenute ad hoc per avere le migliori performance in termini di comportamento meccanico e tribologico. In particolare, il POM la PA6 e la PA66 sono tutti polimeri semicristallini e la loro natura cristallina è un importantissimo fattore per la definizione delle proprietà finali. Purtroppo l'utilizzo di nanocariche riduce il grado di cristallinità del materiale, causando un inevitabile decremento delle proprietà meccaniche. E' evidente che se dovessero essere misurati peggioramenti nelle proprietà tribologiche, lo stampaggio ad iniezione di tali materiali non sarebbe consigliabile.

Test di usura e per la valutazione del coefficiente di attrito sono stati condotti per mezzo di un tribometro (CSM instrument) nella configurazione ball-on-block (strisciamento lineare). I provini per lo svolgimento delle prove sono stati estratti dalla posizione centrale dei provini ad osso di cane stampati ad iniezione. È stata utilizzata una sfera di acciaio dal diametro di 6mm, lo scorrimento era imposto lungo una traccia lineare di 6 mm, e i test sono stati condotti ad una frequenza reciproca di strisciamento di 2.65 Hz con una corrispondente velocità lineare massima pari a 5 cm/s. Sono stati utilizzati due diversi carichi normali, 5 e 10 N. Nel caso di carico normale pari a 5 N è stata percorsa una distanza di 200 m, mentre nell'altro caso è stato imposto uno strisciamento per una distanza di 1 km. Nel caso di carico normale pari a 5 N, è stato possibile percorrere l'intera distanza imposta per tutti i materiali, mentre nel caso di carico normale maggiore alcuni test sono stati interrotti prima del raggiungimento della distanza finale di 1km, a causa di un'eccessiva forza tangenziale che corrispondeva ad una pesante alterazione della superficie di contatto. In particolare, con carico normale pari a 10 N, i test della PA66, della PA66 caricata con CNT e della PA6 caricata con nanoallumina sono stati interrotti dopo 200 m, mentre il test della PA66 caricata con nanotitanio è stato interrotto dopo solo 100 m. La PA6, il POM ed i relativi nanocompositi sono invece stati in grado di arrivare alla distanza finale di 1km. Prima e dopo, lo svolgimento del test con carico normale pari a 10 N, è stata acquisita la topografia della superficie dei campioni per mezzo di un profilometro 3D (Taylor Hobson Talysurf CLI) equipaggiato con un misuratore induttivo ed è stata acquisita la rugosità superficiale.

La misura 136 mostra alcune tipiche curve d'attrito nel caso della PA66 e dei relativi nanocompositi.

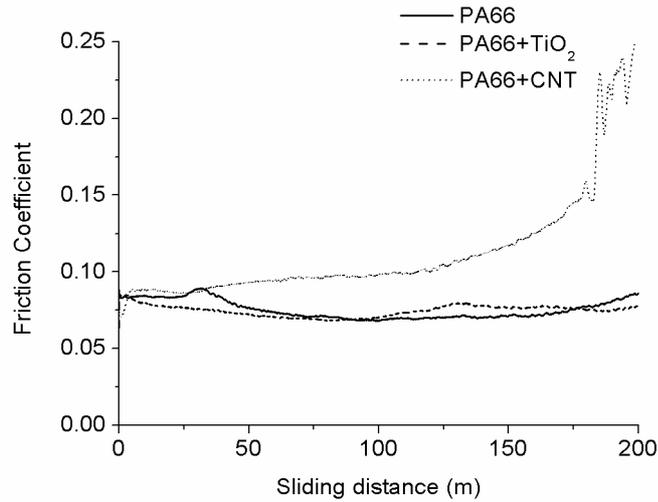


Figura 136 Curve di attrito della PA66 e dei relativi nanocompositi. $F=5N$

È evidente che il comportamento del materiale durante lo sliding imposto è particolarmente complesso, vista la presenza di alcune oscillazioni ed improvvisi picchi che compaiono in alcune delle curve plottate.

Da tutte le curve, è stato estratto un singolo valore del coefficiente di attrito medio, valutato prima del tratto finale crescente. Le oscillazioni possono essere correlate a piccole irregolarità superficiali che vengono appiattite durante lo scorrimento o a piccoli detriti che si staccano e riattaccano alla superficie polimerica. I coefficienti di attrito così valutati, sono riportati nella figura 137.

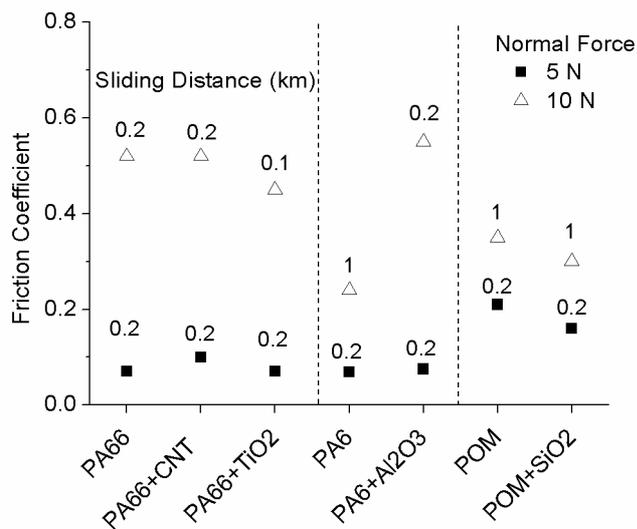
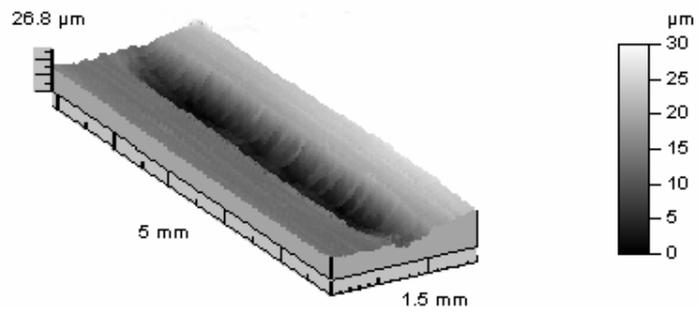


Figura 137 Coefficienti di attrito per i diversi materiali in diverse condizioni di prova

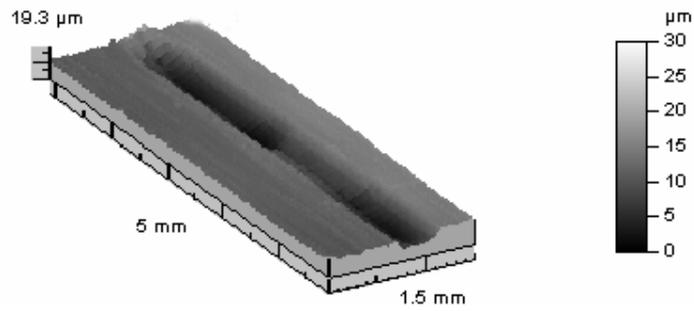
Tutti i provini sono arrivati alla distanza finale di 200 m, anche se in alcuni casi, si verificava una forte variazione della forza di attrito verso la fine. Al più basso carico normale, tutti i valori dei coefficienti di attrito sono simili, circa pari a 0.1. Il più basso valore lo si registra per la PA6 (0.069) mentre il suo nanocomposit fa registrare 0.075. La PA66 ed i suoi nanocompositi mostrano un coefficiente di attrito più elevato, ma il più alto valore è misurato per il POM (0.21) e per il suo nanocomposit (0.16). In tutti i casi la superficie di contatto è rimasta inalterata, non mostrando visibili segni di usura. Incrementando la forza normale a 10N, i coefficienti di attrito aumentano significativamente per tutti i materiali testati, da un valor medio di 0.1 a circa 0.4. Infatti, a causa della più alta deformazione del materiale, durante lo sliding, la superficie di contatto tra la sfera di acciaio ed i provini aumenta causando un aumento della forza di attrito.

A carichi normali più elevati, la PA66 ed il suo nanocomposito caricato con CNT si comportano allo stesso modo, esibendo lo stesso coefficiente di attrito (0.52) e la medesima distanza percorsa (200 m). Invece, con carico normale più basso, la PA66 mostrava un coefficiente di attrito più basso rispetto al nanocomposito in esame. Con carico normale elevato, il più basso coefficiente di attrito è stato registrato per la PA66+TiO₂ (0.45) che comunque mostrava un serio danneggiamento superficiale, non riuscendo, difatti, a percorrere più di 100 m. Questi risultati mostrano che per i nanocompositi termoplastici, bassi coefficienti di attrito non sono necessariamente correlati ad una bassa usura.

I migliori risultati sono stati trovati per la PA6 che esibiva il più basso coefficiente di attrito in entrambe le condizioni di carico, riuscendo anche a percorrere la massima distanza di 1 km. Invece, sebbene a basso carico normale, la PA6 caricata con nanoallumina, faceva registrare buone proprietà tribologiche, il suo comportamento peggiorava drasticamente in condizioni di carico più gravose. Faceva infatti misurare il più alto valore del coefficiente di attrito, riuscendo a percorrere una distanza massima di soli 200 m. Ottimi risultati sono stati invece trovati nel caso del POM e del suo nanocomposito. In entrambe veniva raggiunta la massima distanza di 1km, ed anche se a basso carico, mostravano i coefficienti di attrito più elevati, in termini di incremento percentuale, mostravano il più basso incremento al crescere del carico normale (circa il 67 e l'88 % contro il 250% della PA6). Il fatto di avere un coefficiente di attrito pressoché costante al variare delle condizioni operative, è un fattore molto importante da tenere in considerazione per materiali realizzati per lavorare in determinate condizioni. In ogni caso, il coefficiente di attrito non è sufficiente per una valutazione tribologica dei materiali: le figure 138-139-140 mostrano rispettivamente, l'aspetto delle superfici usurate al termine del test di usura condotto con carico normale pari a 10 N, per POM, PA6 e PA66.

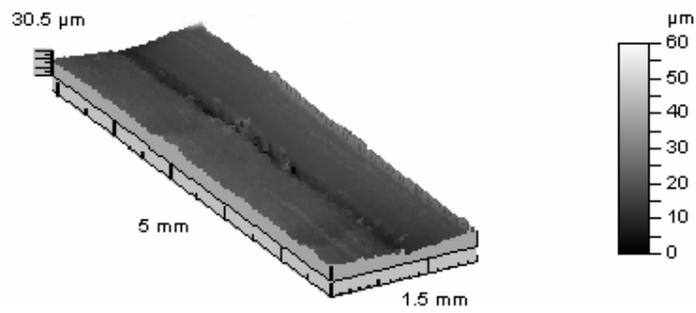


POM

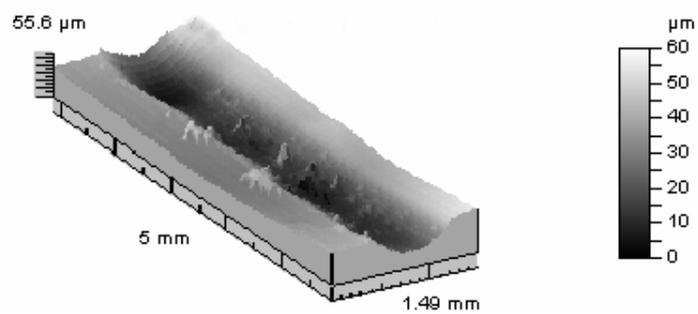


POM+SiO₂

Figura 138 Aspetto superficiale dopo il test d'usura per il POM ed il relativo nanocomposito



PA6



PA6+Al₂O₃

Figura 139 Aspetto superficiale dopo il test d'usura per il PA6 ed il relativo nanocomposito

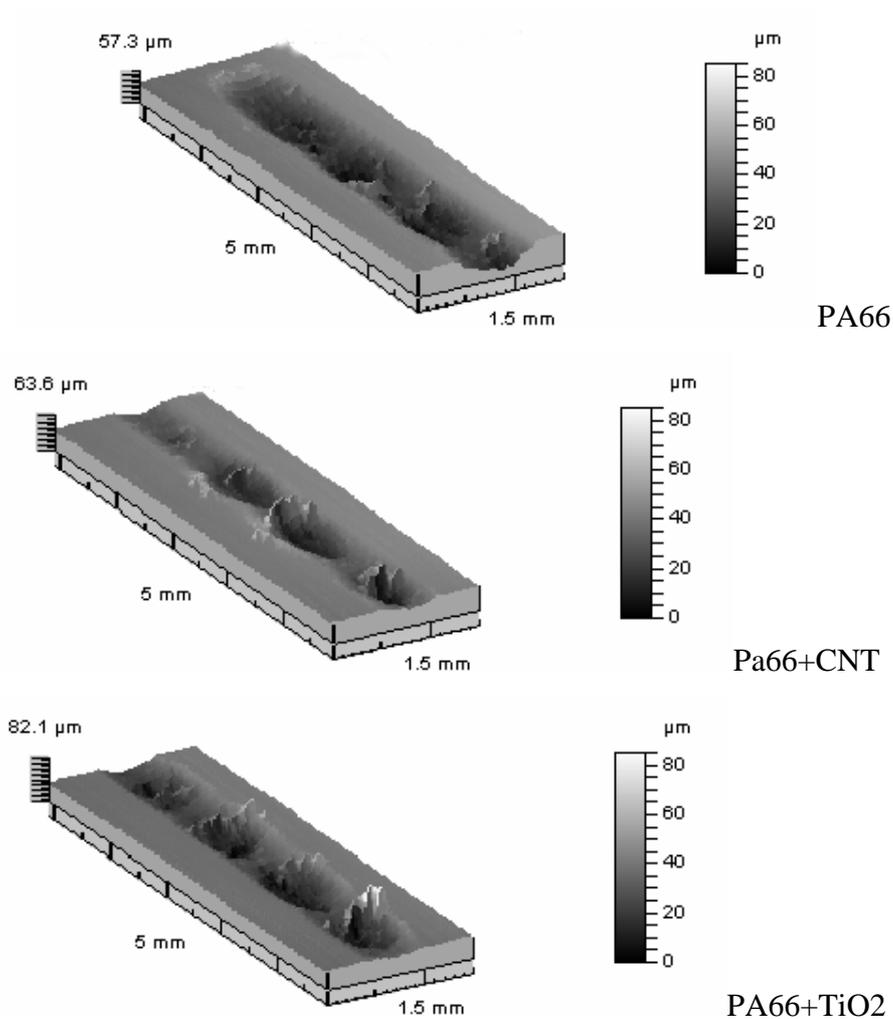


Figura 140 Aspetto superficiale dopo il test d'usura per il PA66 e relativi nanocompositi

L'aspetto superficiale, per il POM ed il suo nanocomposito, appare liscio e regolare, infatti in entrambe i casi il test non è stato fermato prima del raggiungimento della massima distanza di 1km.

Lo stesso discorso è valido per la PA6, per la quale è visibile una piccola e sottile traccia., mentre il test relativo alla PA6 caricata con nanoallumina è terminato dopo soli 200 m e la superficie appare pesantemente danneggiata. In questo caso è visibile una protrusione del materiale, probabilmente accaduta nelle fasi finali del test. Da un confronto tra la PA6 ed il POM, è possibile affermare che si verifica una migliore adesione tra le particelle di silica e la matrice in POM che comporta un miglioramento nelle proprietà meccaniche e tribologiche, nonostante la riduzione del grado di cristallinità della matrice. Anche nel caso di PA6 caricata con nano allumina, venivano registrati miglioramenti nelle proprietà meccaniche ma evidentemente l'adesione tra rinforzo e matrice è bassa, visto il peggioramento del comportamento ad usura indotto dalle nanocariche. La PA6 si dimostra un'ottima plastica per

applicazioni tribologiche a contrario del suo nanocomposito; il POM, invece, mostra proprietà tribologiche inferiori rispetto alla PA6, ma il suo nanocomposito è in grado di migliorarne le proprietà.

Per quanto riguarda la PA66, test meccanici, dimostravano, che l'aggiunta di CNT o TiO₂ non portava a miglioramenti delle proprietà meccaniche. La PA66 caricata con nanotitania mostrava una resistenza a trazione lievemente più alta ed una pressione di indentazione lievemente più bassa rispetto alla sola PA66, mentre, la PA66 caricata con CNT mostravo esattamente il trend opposto.

In entrambe i casi, non è mai stato fatto registrare un coefficiente di attrito più basso rispetto al polimero di partenza, l'aspetto superficiale della zona usurata conferma che i tre campioni mostrano un simile comportamento ad usura: tutti e tre i provini sono seriamente danneggiati dal test svolto con carico normale paria a 10N. Il test era stato interrotto dopo 200 m per la PA66 e la PA66+CNT e dopo 100 m per la PA66+TiO₂. E' visibile una forte protrusione del materiale con una profilo periodico della traccia. Nonostante le migliori proprietà meccaniche, la PA66 è peggiore della PA6 in termini di proprietà tribologiche e purtroppo i nanocompositi realizzati non sono in grado di compensare il gap.

Per quantificare le differenze tra i provini usurati, è stato estratto il valore del volume di materiale asportato (fig 141), dalle mappe superficiali riportate in fig138-139-140. L'ottimo comportamento della PA6 è confermato dal valore più basso di materiale asportato, così come è confermato l'ottimo comportamento del POM caricato con nanosilica rispetto al polimero di partenza. I valori di volume di materiale asportato, confermano il non positivo comportamento tribologico della PA66 e relativi nanocompositi e del nanocomposito della PA6. In termini di materiale asportato, la PA66+CNT mostra un miglior comportamento rispetto alla PA66, si misura circa un 50% in meno di materiale asportato.

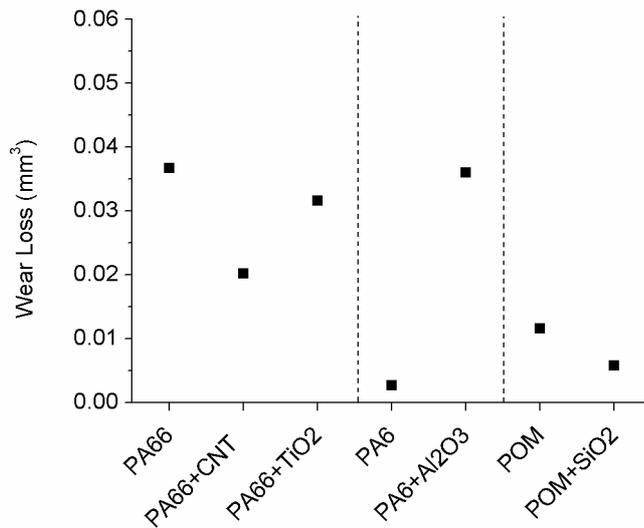


Figura 141 Volume materiale asportato dopo i test di usura svolti con carico normale pari a 10 N

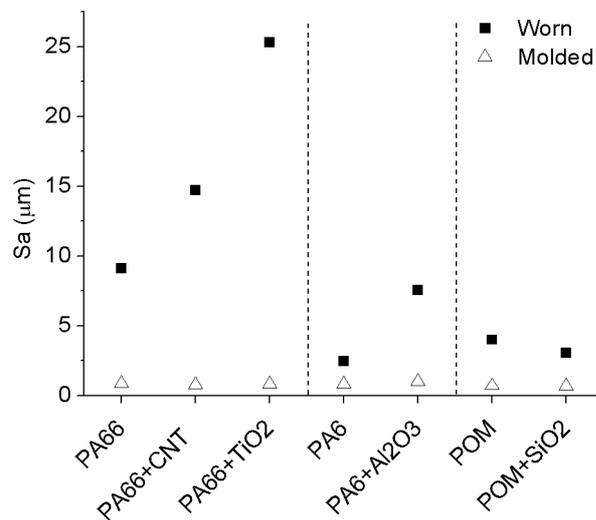


Figura 142 Rugosità superficiale valutata prima e dopo i test di usura svolti con carico normale pari a 10 N

N

Di conseguenza i nanotubi di carbonio, possono essere utilizzato per aumentare la durata della PA66 in condizioni di sliding, sempre che sia accettata la riduzione della duttilità del materiale. La minor quantità di materiale asportato per il provino in PA66 caricato con nanotitanania, rispetto alla PA66 non può essere considerata viste le differenti distanze di slittamento percorse. È interessante notare che i dati relativi all'usura non sono correlabili a quelli relativi al comportamento meccanico dei materiali. Un incremento della resistenza a trazione non è correlato sempre ad un incremento della pressione di indentazione, a causa del differente comportamento del materiale sottoposto a trazione o indentazione. In più, un incremento nella resistenza a trazione e nella pressione di indentazione non sono correlati ad un

miglioramento della resistenza ad usura, a causa dell'importanza dei differenti meccanismi d'usura dei diversi materiali.

La rugosità superficiale dei diversi campioni, estratta dalle mappe mostrate in figura 138-139-140 è stata confrontata con la rugosità superficiale dei provini, misurata prima di svolgere i test di usura. La figura 142 mostra la rugosità superficiale in termini di S_a , come atteso tutti i provini stampati mostrano un valore di S_a molto simile e pari a circa $0.08 \mu\text{m}$. Valori più bassi $0.07 \mu\text{m}$ sono stati misurati per il POM ed il suo nanocomposito. I più alti valori, invece, sono stati registrati nel caso di PA6 caricata con nanoallumina. Probabilmente l'aggiunta di nanoallumina alla matrice in PA6 produce irregolarità superficiali che influenzano il valore del coefficiente di attrito ed il comportamento ad usura. Dopo i test la S_a aumenta ovviamente per tutti i provini, nel caso della PA66 sono stati misurati incrementi molto alti, mentre incremento moderati sono stati misurati per la PA6 ed il POM. Il POM nanocaricato con silice mostra una rugosità superficiale inferiore rispetto alla sola matrice non caricata, in accordo con quanto trovato per il coefficiente di attrito e per il volume di materiale asportato.

I dati ripostati sono stati utilizzati per la stesura di alcuni articoli scientifici [116-117].

CONCLUSIONI

Nell'ambito del presente lavoro, oltre ad una fase di ricerca bibliografica che ha permesso di acquisire conoscenze riguardanti i principali sistemi nanocompositi a matrice polimerica attualmente realizzati, le principali tecniche di realizzazione e caratterizzazione, le più utilizzate tipologie di nanocariche, le potenzialità e proprietà che esse offrono e le applicazioni che possono trovare, sono state effettuate sperimentazioni, utilizzando matrici sia termoindurenti che termoplastiche, e studiando il comportamento del materiale in diverse forme.

In particolare si è cercato di mettere a punto una procedura di fabbricazione rapida, proponibile a livello industriale, per la realizzazione di film spessi in nanocomposito polimero silicato-lamellare (poliestere-montmorillonite). La definizione di tecniche di caratterizzazione costruite ad hoc ha sinora fornito una spinta decisiva nello sviluppo di nuovi materiali, prodotti, processi e nella ricerca di applicazioni. Per tale motivo è stata messa a punto una modalità di prova di trazione al DMA per ottenere informazioni sulle proprietà viscoelastiche dei film e per effettuare un confronto diretto con i risultati scaturiti dallo svolgimento di classiche prove di trazione. I risultati ottenuti dal DMA hanno permesso di studiare l'interazione tra la matrice e le nanocariche nella sua complessità. Lo storage modulus ha fatto registrare un significativo aumento per bassissime percentuali di nanocariche, per poi mostrare un calo ed un plateau fino alla percentuale in peso di montmorillonite del 10%. L'alto modulo mostrato dai nanocompositi è da attribuire alla combinazione di un effetto dinamico delle particelle "intrappolate" in un mezzo viscoelastico (il polimero), e della resistenza meccanica introdotta dalle nanolamelle, le quali inducono una minore deformabilità e mobilità della matrice. I trend dei risultati al DMA sono stati commentati considerando la difficoltà di una dispersione ultrafine di montmorillonite per alte percentuali.

La stessa procedura di fabbricazione è stata poi utilizzata per realizzare e depositare coating in nanocomposito (a partire dagli stessi materiali) su substrati metallici e polimerici. Tale studio ha rivelato che la macro indentazione è un test ripetibile, sensibile al contenuto di nanocarica e allo spessore dei coating, con il vantaggio di non essere particolarmente influenzato dalla intrinseca natura non omogenea dei materiali nanocompositi. Non è necessaria particolare accortezza nella preparazione dei campioni, tale tecnica è potenzialmente utilizzabile in applicazioni industriali per il controllo di qualità, a differenza di quanto accade per la nano indentazione (attualmente la tecnica più considerata in ambito scientifico per qualificazione di nanocompositi).

I test di macro-indentazione mostrano che le proprietà meccaniche dei coating, su entrambi i substrati, subiscono un significativo aumento in corrispondenza di bassi contenuti di montmorillonite. Tale test realizzato su coating ha confermato i risultati ottenuti mediante DMA e prove meccaniche realizzate sui film. L'incremento prestazionale registrato in entrambi i casi risulta estremamente interessante in virtù anche della procedura realizzativa messa a punto, estremamente rapida. Un simile incremento in compositi convenzionali si registrerebbe utilizzando alte concentrazioni di carica, le quali porterebbero inevitabilmente ad una serie di svantaggi (come la diminuzione della processabilità, l'alterazione delle proprietà ottiche della matrice, l'incremento di densità).

Lo studio del comportamento dello stesso nanocomposito nella forma di bulk ha confermato i risultati ottenuti tramite le particolari tecniche di caratterizzazione necessarie per la qualificazione di film e coating. In questo lavoro sono stati realizzati provini bulk in nanocomposito poliestere-montmorillonite con varie percentuali di carica con il metodo della polimerizzazione in situ, ed utilizzando diversi tempi di miscelazione, al fine di studiare l'effetto di tale fase del processo sulle proprietà dei compositi realizzati. La resistenza meccanica ha fatto registrare significativi incrementi, in particolare sono stati ottenuti valori della resistenza più elevati per basse percentuali di rinforzo e per lunghi tempi di miscelazione. Lo storage modulus ed il modulo elastico hanno pure fatto registrare importanti aumenti, vicini al 100% delle proprietà della matrice di partenza, per lunghi tempi di miscelazione e alti contenuti di rinforzo. In ogni caso l'incremento prestazionale registrato per ogni proprietà, e per ogni percentuale di MMT, in corrispondenza di tempi di miscelazione crescenti, hanno dimostrato l'importanza di tale fase del processo produttivo, l'importanza cioè della dispersione ultrafine di carica e dell'assenza di agglomerati.

Nell'ambito di questa sperimentazione, i risultati ottenuti dalle prove reometriche hanno consentito di approfondire il comportamento del materiale durante la fase di miscelazione e di studiare l'effetto di tale fase del processo produttivo sulle proprietà viscoelastiche del materiale. I trend ottenuti per i moduli conservativo e dissipativo, e per il valore della viscosità dei compositi, confermano i risultati ottenuti al DMA e confermano l'importanza della fase di miscelazione. Tempi e modalità di miscelazione influenzano in modo determinante il livello di dispersione di carica nella matrice e quindi il livello di interazione fra le due fasi che è alla base di un sistema composito ed ancor più di uno nanocomposito.

La combinazione di nanoparticelle e dell'innovativa tecnologia di schiumatura allo stato solido ha permesso di realizzare una classe di materiali ultraleggeri, resistenti e multifunzionali: le schiume nanocaricate (epossidica-montmorillonite). Il confronto dei risultati in termini di

prestazioni meccaniche tra schiume in nanocomposito e schiume convenzionali caricate con micro o macro rinforzi ha rivelato come le nanocariche permettono di ottenere proprietà uguali o addirittura superiori ma con percentuali in volume di rinforzo nettamente inferiori. In più, riducendo il contenuto di rinforzo non viene eccessivamente ridotto il rapporto di schiumatura, ciò consente di ottenere materiali dalla resistenza specifica più alta, ampliandone i campi di applicazione.

Nello studio dei materiali a matrice termoplastica sono stati prodotti per stampaggio ad iniezione, bulk in poliammide 6 (Durethan B30S), poliammide 66 (Durethan A31) e POM (Delrin 500). Le matrici termoplastiche erano state preventivamente miscelate con differenti percentuali in peso di diverse nanocariche: silica, allumina, biossido di titanio e nanotubi di carbonio (CNT). Per i nanocompositi termoplastici è molto difficile riuscire a verificare lo stato di dispersione delle nanocariche all'interno della matrice organica, mentre è sicuramente più semplice valutare gli effetti ad essa collegati, in termini di resistenza meccanica, rigidità o proprietà funzionali. Ad esempio le proprietà viscoelastiche sono fortemente dipendenti dal contenuto di nanocarica e dal livello di dispersione della stessa, visto che questi influenzano la mobilità molecolare del polimero. Le prove eseguite al DMA sui diversi campioni hanno sostanzialmente confermato i risultati ottenuti per i compositi a matrice termoindurente. Indipendentemente dalla natura del rinforzo, basse percentuali determinano un incremento del modulo conservativo del campione. La presenza di nanocariche e la loro dispersione all'interno della matrice determina delle alterazioni all'interno della struttura del termoplastico. Tale effetto è visibile attraverso analisi calorimetriche differenziali; infatti è stata misurata una riduzione del calore di fusione per tutti i nanocompositi, proprio come conseguenza dell'aggiunta della nanocariche. Tale effetto era atteso vista la natura inerte del rinforzo, ma non nella misura registrata. Evidentemente, visto che le nanocariche limitano la mobilità molecolare della matrice, durante il raffreddamento si raggiunge un più basso grado di cristallinità del materiale.

Tutti i risultati ottenuti confermano che, l'utilizzo dei nanocompositi continua ad essere fortemente influenzato dalle difficoltà di processamento. Come più volte ribadito la fase di miscelazione è importante ma si possono innescare fenomeni di degrado della matrice; allo stesso tempo la dispersione ultrafine di cariche può determinare un abbassamento della cristallinità della matrice stessa. Allo stato attuale non è possibile trovare un ottimo assoluto, ma è necessario ottimizzare il processo sulla base delle specifiche richieste.

APPENDICE

Indentazione di materiali compositi particellari caricati a gradiente

In questa sezione viene mostrato un esempio di utilizzo del test di marco-indentazione strumentata per lo studio del comportamento del materiale di un composito particellare a matrice polimerica, caricato a gradiente.

I materiali compositi derivano dalla combinazione di due o più materiali che, rimanendo fisicamente distinti, danno luogo ad un materiale con proprietà superiori a quelle dei singoli componenti di partenza. In particolare i compositi particellari a matrice polimerica sono costituiti da una fase continua polimerica (matrice) e da una fase dispersa (carica) generalmente di natura inorganica. Nel caso dei materiali compositi tradizionali è prevista una distribuzione uniforme della fase di rinforzo all'interno della matrice, nei materiali a gradiente funzionale, invece, è presente una variazione continua nella composizione e/o nella microstruttura del materiale in una direzione preferenziale. Il risultato di questa variazione continua si manifesta a livello macroscopico in un gradiente delle proprietà meccaniche e funzionali, il vantaggio di questo tipo di architettura è che, sfruttando il suo carattere disomogeneo, le proprietà di ciascun componente possono essere utilizzate in maniera più efficace, vi è cioè una ottimizzazione della distribuzione delle proprietà lungo il materiale dettata dall'uso cui sarà destinato lo stesso. In tal modo è possibile quindi minimizzare gli effetti indesiderati legati all'aggiunta dei tradizionali additivi inorganici.

L'idea di un composito caricato a gradiente, dal punto di vista teorico risale al 1972, ma l'assenza di tecniche idonee alla produzione ne ha lungamente impedito lo sviluppo in campo industriale. Successivamente, a partire dalla seconda metà degli anni ottanta ad oggi, sono stati eseguiti molti studi e sono stati sviluppati diversi processi di produzione. Rispetto ai sistemi a matrice metallica o ceramica, la conoscenza sui metodi di produzione dei materiali a gradiente funzionale a matrice polimerica continua ad essere piuttosto limitata.

Per la realizzazione di compositi a matrice polimerica caricati a gradiente sono stati utilizzati una resina poliestere insatura commerciale accelerata tixotropica come matrice e particelle micrometriche di vetro o di silice come rinforzo. Le particelle in vetro, comuni particelle utilizzate in processi come la sabbiatura, avevano una granulometria media di circa 650 μm ed una densità apparente pari a 1.7 g/cm^3 , mentre le particelle di sabbia, normalmente

utilizzate per la produzione di anime destinate per fonderia di alluminio, avevano una granulometria media di circa 100 μm ed una densità apparente di 1.37 g/cm^3 . I provini sono stati ottenuti tutti a partire da un composto allo stato liquido in cui era presente una distribuzione omogenea della fase di rinforzo (90% in volume di poliestere e 10% di rinforzo). Il gradiente nella concentrazione è stato generato lasciando sedimentare, sotto particolari condizioni, le particelle all'interno della matrice. Molta attenzione è stata posta, durante fase di cura, al fine di mantenere il gradiente, precedentemente creato, e per trasformare la struttura spaziale disomogenea creata, in una struttura consolidata. Al termine del processo, i provini presentavano una variazione nel contenuto di particelle di rinforzo nella resina, che aumentava spostandosi dall'alto verso il basso. I provini parallelepipedi realizzati erano spessi 5 mm larghi 20 mm e lunghi 40 mm.

Il test di macro indentazione strumentata, capace di estrarre proprietà meccaniche di bulk su piccoli provini o pezzi finiti, che conserva la caratteristica di test localizzato capace di saggiare le proprietà meccaniche che cambiano lungo un componente, sembra particolarmente idoneo alla caratterizzazione dei provini di resina poliestere caricata a gradiente con vetro e silice. I test di macro-indentazione sono stati condotti per mezzo di una macchina universale per prove meccaniche MTS insight 5 equipaggiata con punta indentatrice cilindrica a testa piatta in carburo di tungsteno con diametro di 2 mm. Durante lo svolgimento dei test, sono stati acquisiti il carico e la profondità di penetrazione, i test sono stati condotti ad una velocità imposta di penetrazione pari ad 1 mm/min fino ad uno spostamento massimo di 0.3 mm ed un precarico di 100 N è stato utilizzato utilizzato per ridurre l'iniziale non linearità della curva acquisita, dovuta al non perfetto parallelismo tra le superfici dell'indentatore e del provino. Le dimensioni dei provini, come mostrato in figura 143, hanno reso possibile lo svolgimento di 8 prove lungo la direzione del gradiente di rinforzo e la loro ripetizione su ulteriori due file parallele, per un totale di 24 test. Le prove sono state svolte ad una opportuna distanza dai bordi e dalle impronte lasciate da test limitrofi, al fine di evitare che i risultati venissero influenzati da stati tensionali indotti da test precedenti o dall' "effetto di bordo".

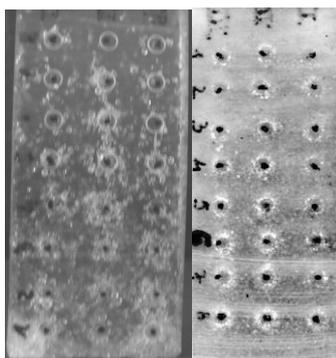


Figura 143 Campioni indentati di composito caricato a gradiente

Prima di svolgere le prove di indentazione sui compositi realizzati, sono state però condotte indentazioni su provini in sola matrice poliestere, utilizzando gli stessi parametri di prova precedentemente elencati ma arrivando a differenti profondità di penetrazione (0.1, 0.2, 0.5 mm). Successivamente i provini sono stati sezionati in corrispondenza delle impronte di indentazione per svolgere osservazioni al microscopio ottico. L'impronta lasciata dal test condotto fino ad una profondità di 0.1 mm non risultava visibile, mentre negli altri due casi il materiale manifestava un forte ritorno elastico, recuperando circa l' 80% dello spostamento iniziale, come mostrato in figura 144. In più in entrambe i casi era visibile la presenza di un crack che partiva dalla zona esterna dell'impronta lasciata e si estendeva sino ad una distanza dalla superficie del provino pari circa alla profondità di penetrazione imposta.



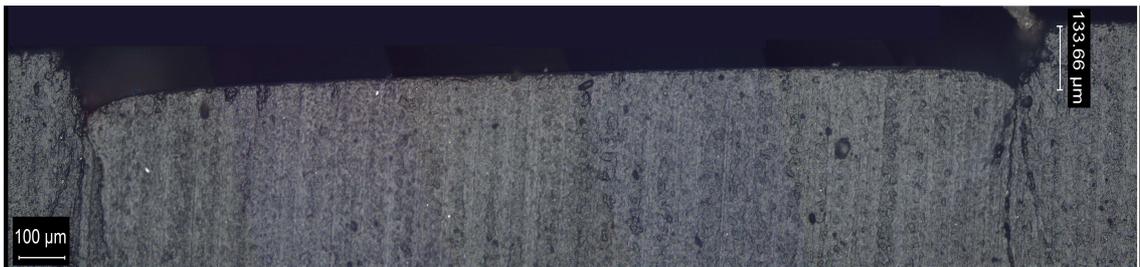
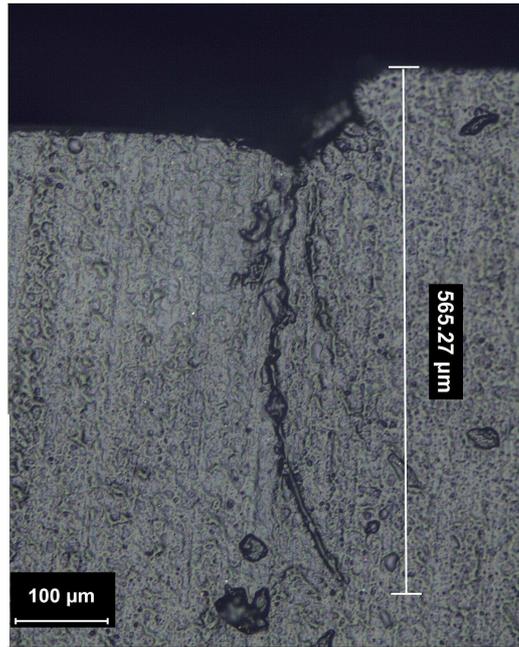


Figura 144 Osservazione delle impronte di indentazione

Successivamente sono stati ripetuti test di indentazione, ma aggiungendo in questa occasione, una fase di scarico condotta alla velocità di 1 mm/min (figura 145). Dalla figura 145 è possibile notare come per una profondità di penetrazione pari a 0.1 mm il materiale mostri ancora un comportamento elastico e come da una profondità di penetrazione pari a 0.5 mm vi sia un ritorno elastico sino a 0.15 mm.

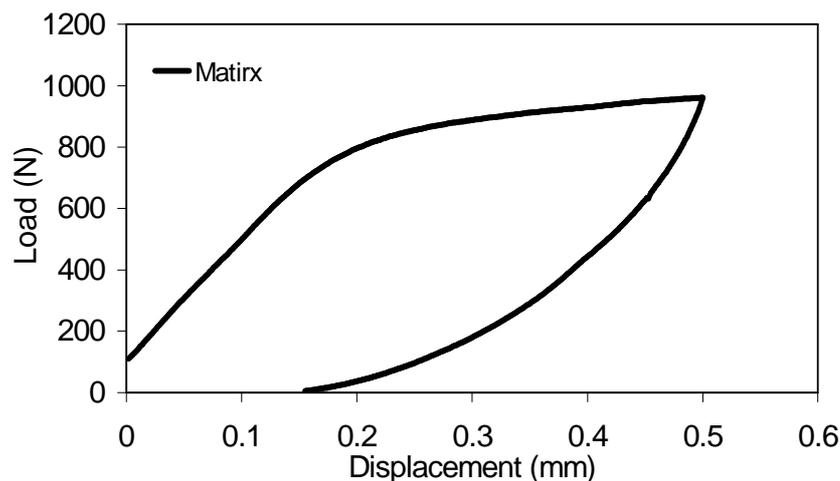


Figura 145 Curva di carico-scarico ottenuta tramite prova di indentazione strumentata

La figura 146 mostra 4 curve carico-profondità di penetrazione, ottenute dai test di indentazione condotti sui due tipi di composito (rinforzato con vetro e con silice), relative a differenti altezze lungo il provino. Risulta evidente, soprattutto nel caso del composito caricato con vetro, che le curve relative ad altezze del provino più basse, e cioè lì dove vi è un maggiore contenuto di rinforzo, risultano shiftate verso l'alto.

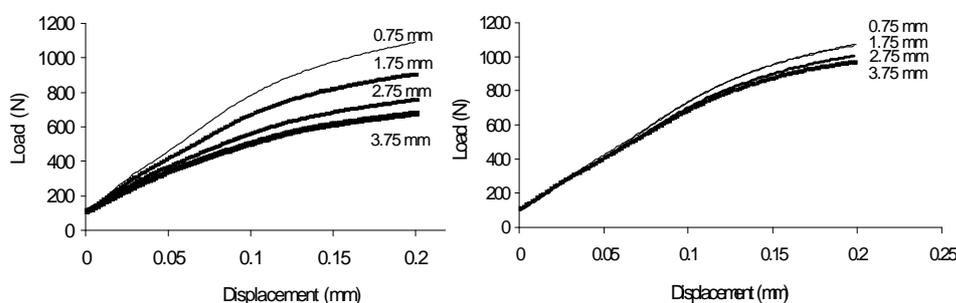


Figura 146 curve di indentazione ottenute sulle diverse zone dei campioni

Come parametri di confronto tra i test svolti in posizioni differenti sono stati utilizzati, la pendenza del tratto lineare della curva carico-spostamento ed il valore del carico in corrispondenza di una profondità di penetrazione scelta pari a 0.2 mm, sufficientemente distante dal tratto elastico.

Nelle figure 147-148 è mostrato appunto come varia il valore della pendenza e del carico a 0.2 mm in funzione dell'altezza del provino per i 2 compositi. Ogni punto è calcolato come media dei tre test svolti sulle 3 file parallele al medesimo valore dell'altezza, in più la barra di dispersione riporta i rispettivi valori massimi e minimi.

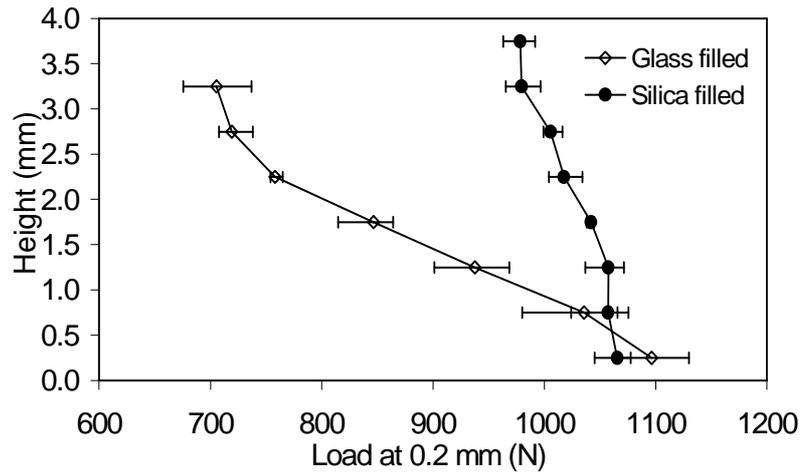


Figura 147 Carico estratto a 0.2 mm

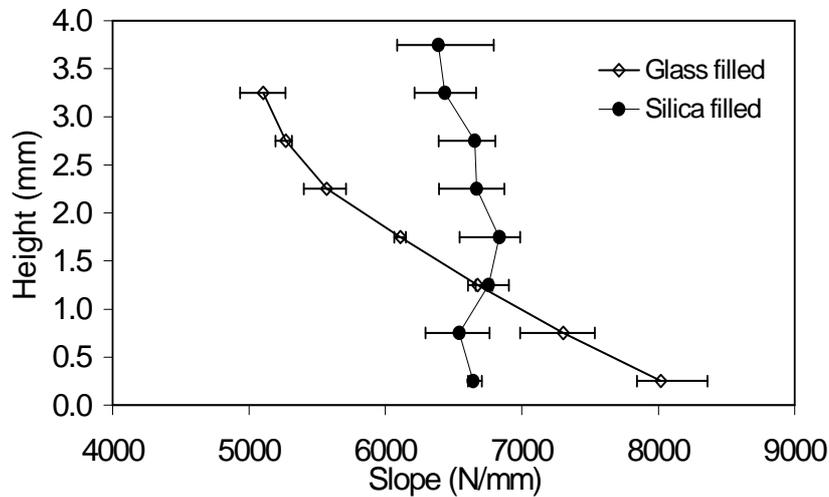


Figura 148 Pendenza delle curve di indentazione

Il gradiente nel contenuto di rinforzo, creato lungo l'altezza dei provini, comporta una variazione nel comportamento meccanico del materiale nelle differenti posizioni. Tale variazione, nettamente più sensibile nel composito rinforzato con particelle di vetro, si traduce in una netta diminuzione del valore del carico a 0.2 mm e della pendenza della curva carico-spostamento al crescere dell'altezza del provino. Le variazioni sono contenute tra 700 e 1100 N nel caso del carico e tra 5000 e 8000 N/mm nel caso della pendenza. Variazioni dello stesso tipo, ma decisamente più contenute, sono invece registrate nel caso del composito caricato con silice. La differente variazione tra le proprietà meccaniche lungo le superfici dei due diversi compositi è evidentemente dovuta al fatto di aver generato un differente gradiente nel contenuto di rinforzo. Seppure, infatti, il metodo di fabbricazione utilizzato per i due compositi sia stato il medesimo, la differente granulometria ed uniformità dimensionale dei 2 rinforzi, hanno causato una differente variazione del contenuto di carica lungo l'altezza. Dopo aver sottoposto, infatti, i

provini a degrado in forno, per misurare l'effettivo contenuto di rinforzo nelle diverse posizioni, è stata registrata una variazione della quantità di vetro all'interno della matrice poliestere, contenuta tra un minimo del 3% ed un massimo del 18% in volume, mentre per la silice si andava dal 5% al 12 % in volume. La figura 149, a tal proposito, mostra la dipendenza tra il valore del carico in corrispondenza di 0.2 mm e il contenuto di rinforzo. Mentre nel caso della resina caricata con vetro si misura un incremento del valore del carico a spostamento imposto di circa il 50% lungo l'altezza del provino, nel caso della matrice rinforzata con silice tale incremento si attesta intorno al 10% ed è sicuramente meno uniforme lungo tutto il provino.

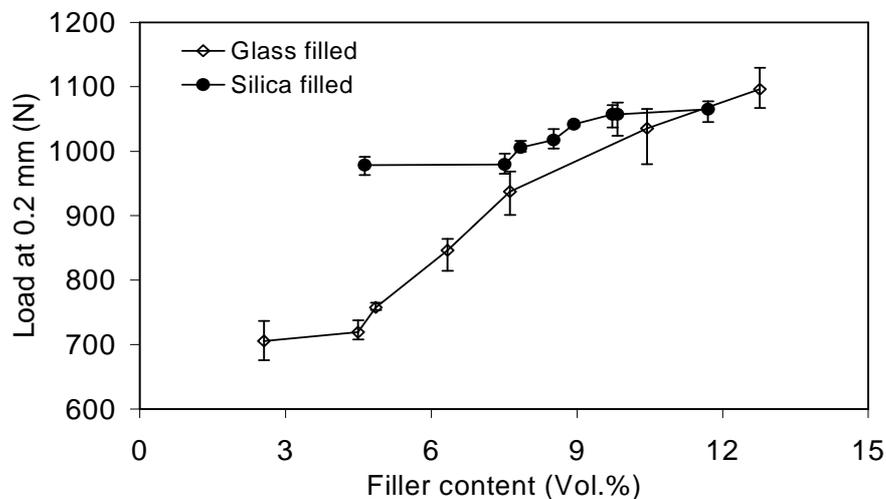


Figura 149 Carico estratto a 0.2 mm vs contenuto di carica

Attraverso l'esame dei risultati ottenuti sperimentalmente, è possibile verificare che la tecnica di indentazione è in grado di descrivere il comportamento meccanico del materiale, grazie ad essa è stato infatti possibile verificare la dipendenza tra carico a spostamento imposto e la pendenza del tratto lineare della curva sperimentale dalla percentuale volumetrica del rinforzo. Le prove di indentazione hanno permesso di valutare la differenza nelle proprietà meccaniche anche in presenza di piccole variazioni del tenore di rinforzo (figura 155).

Il test di macro indentazione, è un buon strumento utilizzabile per la caratterizzazione meccanica di materiali polimerici, lo stesso test è principalmente utilizzato per i materiali metallici, e nonostante alcune difficoltà che tuttora si incontrano, ad esempio nella valutazione del complesso stato di stress durante lo svolgimento del test, esso permette l'estrazione di molti parametri utili per la caratterizzazione meccanica, primi tra tutti il modulo elastico e la sigma di snervamento.

Tali parametri di notevole importanza non sono però ricavabili quando il test di indentazione è condotto su materiali polimerici, la relazione che intercorre tra le proprietà meccaniche e la curva di indentazione è, infatti, spesso complessa. Nel caso specifico sono state svolte simulazioni numeriche per estrarre il valore del modulo elastico dei compositi a partire dai test di indentazione svolti. È stato costruito un modello agli elementi finiti (FE), tenendo in considerazione il contatto tra le superfici dell'indentatore e del provino, e lo shearing che avviene all'interno del materiale sotto il moto della punta. Il modello è 2-D assial-simmetrico ed è stato costruito per mezzo di un linguaggio parametrico, in maniera tale da gestire facilmente le variazioni delle proprietà dei materiali e delle dimensioni. Per la meshatura dell'intero modello è stato utilizzato un elemento piano: PLANE 42. Il provino da testare è stato diviso in due zone: la prima consiste in un rettangolo a contatto con la punta in dentatrice, la seconda rappresenta la restante area. In generale il modello è costituito da 3 parti, una per la punta e due per il provino. Sulla linea orizzontale tra le due zone del provino è stato effettuato un merge, mentre sulla linea di contatto tra la punta ed il provino sono stati inseriti elementi di contatto (che supportano la compressione). Sulla terza interfaccia (la verticale tra le due aree del provino) sono state, invece, inserite equazioni di vincolo tra nodi coincidenti appartenenti alle due zone (stessi gradi di libertà per nodi adiacenti). Questa condizione è simile ad un merge, ma consente di simulare il crack nell'analisi. Tutti i materiali sono stati considerati isotropi, elastici ed omogenei. I carichi nel modello consistevano in uno spostamento lungo y della punta in dentatrice. Il modello finale è costituito da 4538 elementi e 4774 nodi.

È stata implementata una soluzione non lineare e la soluzione è stata divisa in 10 step. Ad ogni step, veniva applicato un incremento al carico, alla fine di ogni step la deformazione longitudinale sui nodi accoppiati veniva verificata. Se tale deformazione superava un certo valore di soglia, i nodi accoppiati venivano separati e venivano inseriti elementi di contatto per evitare la compenetrazione delle parti. Questo metodo numerico, permetteva di simulare la rottura fragile del provino sotto indentazione. Inizialmente veniva inserito un valore di soglia di prova pari a 0.01. In conclusione il modello presentava solo due parametri variabili, il modulo elastico del materiale ed il valore di soglia della deformazione longitudinale. Come risultato, il modello permette la valutazione del modulo elastico e del massimo stress a compressione nella direzione verticale a partire dal valore sperimentale della pendenza della curva di indentazione nel tratto lineare e del carico in corrispondenza della profondità di penetrazione di 0.2 mm.

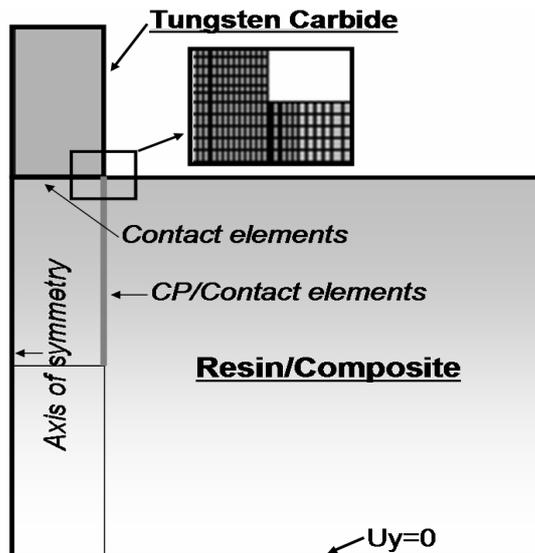


Figura 150 Schematizzazione del modello

Per la calibrazione della procedura numerica, è stata utilizzata la curva sperimentale relativa al test di indentazione condotto sulla sola matrice, implementando una procedura iterativa. La figura 151 mostra la buona sovrapposizione tra il risultato sperimentale e quello numerico, ottenuto imponendo un valore del modulo elastico per la resina poliestere pari a 1550 MPa.

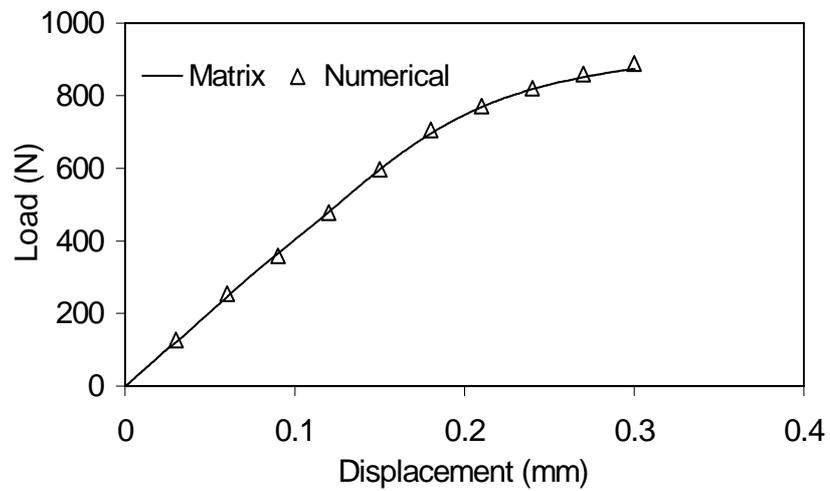


Figura 151 taratura modello numerico

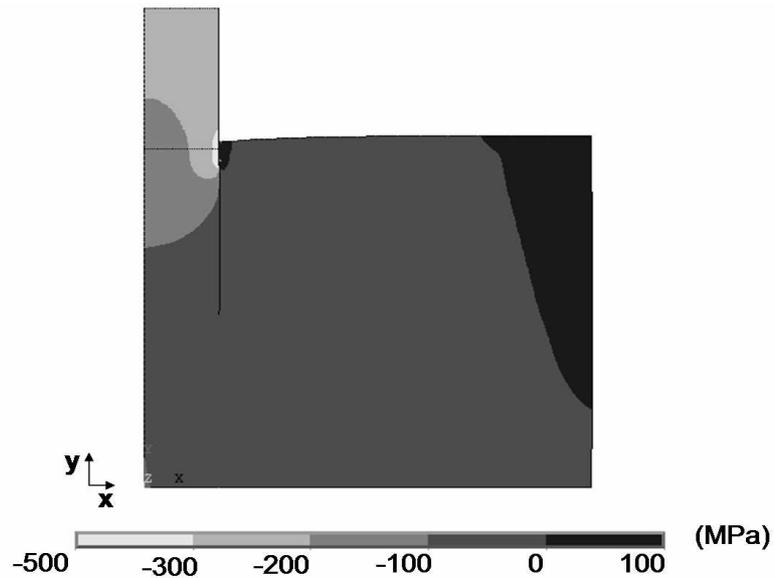


Figura 152: Mappa delle tensioni lungo y durante l'indentazione di un provino in sola resina (profondità di penetrazione 0.2 mm)

I valori sperimentali e numerici del carico a 0.2 mm e della pendenza della curva di indentazione nel tratto lineare sono riportati rispettivamente sugli assi x e y in figura 153. E' possibile notare come, i punti corrispondenti, cadano molto vicino alla retta inclinata a 45° rispetto all'orizzontale, a manifestazione della bontà dei risultati numerici.

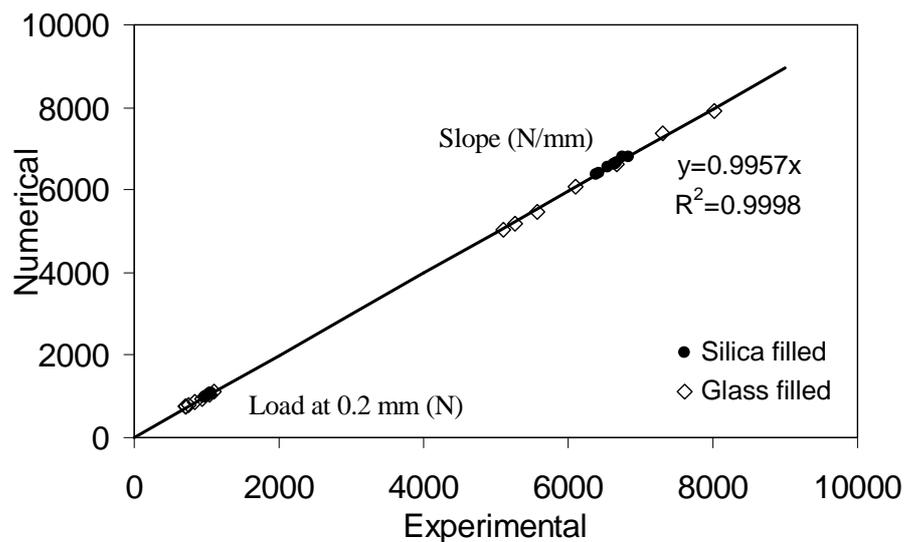


Figura 152 Correlazioni risultati numerici e sperimentali

Nelle figure 153-154 sono mostrati rispettivamente, i valori del modulo elastico e del massimo stress di compressione lungo la direzione verticale valutati numericamente, in funzione del contenuto di rinforzo. Nel caso del composito caricato con vetro, a differenza di quanto accade con la silice, si ha un sensibile incremento nel valore dei due parametri valutati, al crescere della percentuale di rinforzo. I trend dei risultati numerici mostrati nelle figure sono estremamente simili a quelli dei risultati sperimentali mostrati in precedenza .

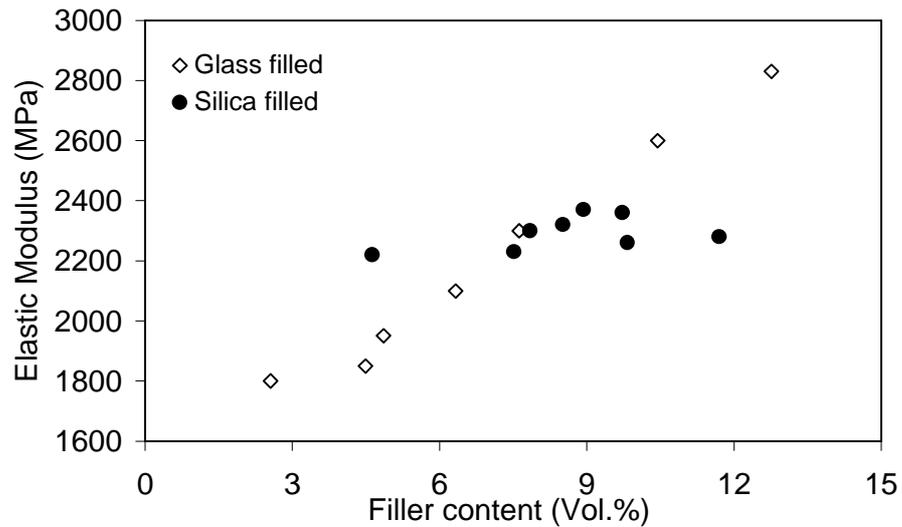


Figura 153 Modulo elastico ottenuto dalle simulazioni numeriche

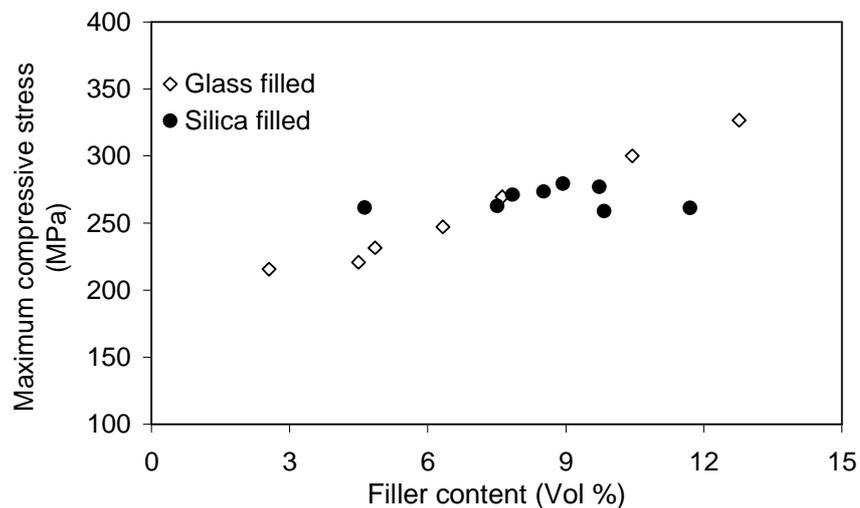


Figura 154 Tensione di compressione ricavata dalle simulazioni numeriche

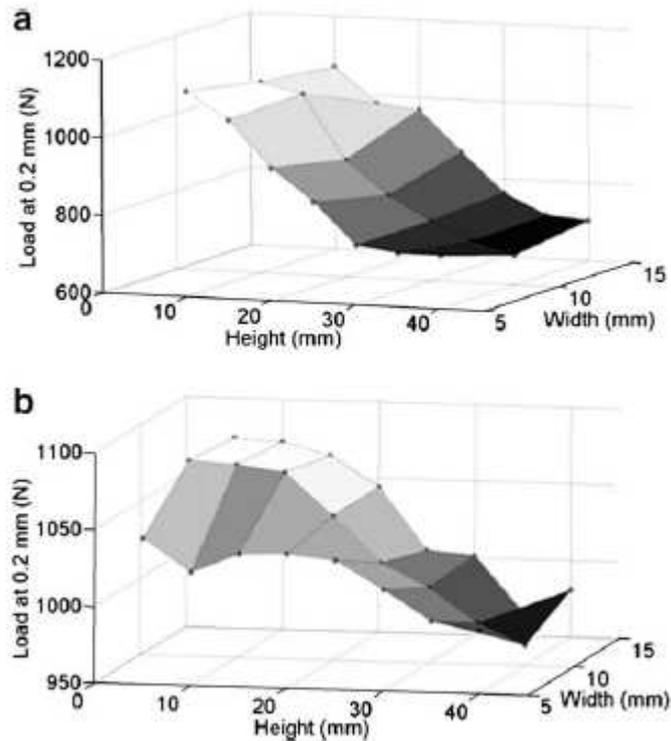


Figura 155: Distribuzione del carico estratto a 0.2 mm di penetrazione sui due provini (a-vetro, b-silica)

In definitiva il test di macro indentazione strumentata dimostra di essere in grado di valutare distribuzioni complesse delle proprietà meccaniche, come nel caso di compositi particellari caricati a gradiente. Nel caso di materiali polimerici è necessario poi il supporto di modelli numerici per l'estrazione delle proprietà meccaniche visto che non risulta banale la relazione di dipendenza che intercorre tra le proprietà stesse e la curva di indentazione.

Alcuni dei dati mostrati in questa sezione sono stati utilizzati per la stesura di un articolo scientifico, pubblicato su rivista internazionale [118].

BIBLIOGRAFIA

1. RTO Lecture Series, EN-AVT-129, May 2005.
2. Nanoscience and Nanotechnologies, July 2004, The Royal Society & the Royal Academy of Engineering. (Reproduced in part with permission 2005.)
3. Oriakhi, C.O. (1998). Nano Sandwiches, *Chem. Br.*, 34: 59–62.
4. Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.J. (1993). Swelling Behavior of Montmorillonite Cation Exchanged for V-amino Acids by E-caprolactam, *Mater. Res.*, 8(5): 1174.
5. <http://www.nano.gov/>
6. Luo, J.J. and Daniel, I.M. (2003). Characterization and Modeling of Mechanical Behavior of Polymer/Clay Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 63(11): 1607–1616. (Reproduced in part with permission from Elsevier _ 2006.)
7. Thostenson, E., Li, C. and Chou, T. (2005). Review Nanocomposites in Context, *Journal of Composites Science & Technology*, 65: 491–516. (Reproduced in part with permission from Elsevier _ 2006.)
8. Schmidt, D., Shah, D. and Giannelis, E.P. (2002). New Advances in Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(3): 205–212.
9. Alexandre, M. and Dubois, P. (2000). Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Mater. Sci. Eng. Rep.*, 28: 1–63. (Reproduced in part with permission from Elsevier _ 2006.)
10. Park, C., Park, O., Lim, J. and Kim, H. (2001). The Fabrication of Syndiotactic Polystyrene/Organophilic Clay Nanocomposites and Their Properties, *Polymer*, 42: 7465–7475.
11. Gorga, R.E. and Cohen, R.E. (2004). Toughness Enhancements in Poly(methyl methacrylate) by Addition of Oriented Multiwall Carbon Nanotube, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 42(14): 2690–2702.
12. Mazumder, S.K. (ed.). (2002). *Composites Manufacturing, Materials, Product and Process Engineering*, CRC Taylor & Francis, ISBN 0-8493-0585-3.
13. Roy, S., Hussain, F., Lu, H. and Narasimhan, K. (2005). Characterization and Modeling of Strength Enhancement Mechanism in Polymer Clay Nanocomposites, In: *AIAA Conference Proceedings*, Texas.
14. Oceau, M.A., Yousefpour, A. and Hojjati, M. (2004). *Procedure Manual for using Resin*

- Transfer Molding (RTM) Manufacturing Set-up, August 2004, LM-AMTC-0025.
15. Fielding, J.C., Chen, C. and Borges, J. (2004). Vacuum Infusion Process for Nanomodified Aerospace Epoxy Resins, In: SAMPE Symposium & Exhibition, Long beach, CA.
 16. Hussain F., Derrick, D., Haque, A. and Shamsuzzoha, A.M. (2005). S2 Glass/Vinyl Ester Polymer Nanocomposites: Manufacturing, Structures, Thermal and Mechanical Properties, *Journal of Advanced Materials*, 37(1): 16–27.
 17. Chen, J. and Tanguay, M. (2004). Autoclave Processing in the Aerospace Manufacturing Technology Center (AMTC), In: Internal Technical Paper for, AMTC, NRC (under reviewing).
 18. Mahfuz, H., Baseer, M.A. and Zeelani, S. (2005). Fabrication, Characterization and Mechanical Properties of Nano Phased Carbon Prepreg Laminates, In: SAMPE Journal, 41(2).
 19. Meyyappan, M. (ed.). (2004). Carbon Nanotubes, Science and Application, CRC. (Reproduced in part with permission from Taylor & Francis, USA _ 2006.)
 20. Giannelis, E.P. (1996). Polymer Layered Silicates Nanocomposites, *Adv. Mater.*, 8: 29–35.
 21. Reichert, P., Kressler, J., Thomann, R., Mulhaupt R. and Stoppelmann, G. (1998). Nanocomposites Based on a Synthetic Layer Silicate and Polyamide-12, *Acta Polymer*, 49(2– 3): 116–123.
 22. Yano, K. and Usuki, A. (1993). Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 31: 2493–2498.
 23. Yano, K., Usuki, A., Okada, A. and Kurauchi, T. (1991). Synthesis and Properties of Polyimide- Clay Hybrid, *Polymer Prep. (Jpn)*, 32(1): 65.
 24. Park, J.H. and Jana, S. (2003). Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy-Clay Nanocomposites, *Macromolecules*, 36: 2758–2768. (Reproduced in part with permission from American Chemical Society _ 2006.)
 25. Chen, T.K., Tien, Y.I. and Wei, K.H. (1999). Synthesis and Characterization of Novel Segmented Polyurethane/Clay Nanocomposites via Poly (_ "-caprolactone)/Clay, *J. Polym. Sci., Part A: Poly. Chem.*, 37(13): 2225–2233.
 26. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" - *Nature* 354, 56-58 (1991).
 27. S. Subramoney, "Novel nanocarbons- structure, properties and potential application" – *Adv Mat* 10 15, 1157-1171 (1998).
 28. D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. D. Vries, G. Gorman, others, "Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes" - *Nature* 363, 605 (1993).
 29. M. Buongiorno-Nardelli, C.Brabec., "Lip-lip interaction and the growth of multi-walled carbon nanotubes" - *Phys. Rev. Lett.* 80, 313 (1998).
 30. R. Dagani, "Much ado about nanotubes" - *C&EN* 1, 31-34 (1999).

31. M. M. J. Treacy, T.W.Ebbesen, J.M.Gibson, - Nature 381, 678 (1996).
32. Zettl, "TEM in-situ Nanotube Manipulation: Nanobearings and Nanosprings" - <http://www.physics.berkeley.edu/research/zettl/projects/TEMManip.html> .
33. "World's smallest scales weigh in" - .
34. "'Artificial muscles' made from nanotubes" - .
35. "Electron transport properties of metallic nanotubes" - (1999).
36. T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, "Atomic structure and electronic properties of single wall nanotubes" - Nature 391, 62 (1998).
37. C. T. White, T.N.Todorov, "Carbon nanotubes as long ballistic conductors" - Nature 393, 240-242 (1998).
38. "Nanotubes make tiny diodes" - (1999).
39. M. R. Pederson, J.Q.Broughton, "Nanocapillarity in fullerene tubules" - Phys. Rev. Lett. 69, 2689 (1992).
40. E. Dujardin, T.W.Ebbesen, "Capillarity and wetting of carbon nanotubes" - Science 265, 1850-1852 (1994).
41. P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, "Opening carbon nanotubes with oxygen and implication for filling" - Nature 362, 522-525 (1993).
42. S. C. Tsang, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, "Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using CO₂" - Nature 362, 520-522 (1993).
43. S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, "A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes" - Nature 372, 159-162 (1994).
44. A. Chambers, C. Park, R T K Baker, N. Rodriguez, "Hydrogen storage in graphite nanofibers" - J. Phys. Chem. b 102, 4253-4256 (1998).
45. P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, "High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures" - Science 285, 91-93 (1999).
46. A. C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedthl, others, "Storage of hydrogen in single-walled nanotubes" - Nature 386, 377-379 (1997).
47. C. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, A. Rousset, "Metal nanoparticles for the catalytic synthesis of carbon nanotubes" - New J. Chem. , 1-9 (1998).
48. C. Journet, P. Bernier, "Production of carbon nanotubes" - appl phys a 67, 1-9 (1998).
49. H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, others, "Single wall nanotubes produced by metal catalyzed disproportion of CO" - Chem. Phys. Lett. 260, 471-475 (1996).
50. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R.Sen, C. N. R. Sao, "single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures" - Chem. Phys. Lett. 293, 47-52 (1998).

51. E. Flahaut, et al., "Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxyde solution" - Chem. Phys. Lett. 300, 236-242 (1999).
52. J. H. Hafner, M. J. Bronikovsky, oth., "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles" - Chem. Phys. Lett. 296 1-2, 195-203 (1998).
53. J. Kong, A. M. Cassel, H. Dai, "Chemical Vapour Deposition of methane for single-walled carbon nanotubes" - Chem. Phys. Lett. 292, 567-574 (1998).
54. S. Bandow, et al., "Purification of single wall nanotubes by microfiltration" - J. Phys. Chem 101, 8839 (1997).
55. K. B. Shelimov, R. O. Esanaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, "Purification of single wall nanotubes by ultrasonically assisted filtration" - Chem. Phys. Lett. 282, 429-434 (1998).
56. A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J.-F. Colomer, others, "Synthesis of single and multi-wall nanotubes over supported catalyst" - Appl. Phys. A 67, .11-22 (1998).
57. J. F. Colomer, P. Piedigrosso, J. Willems, others, "Purification of catalytically produced carbon nanotubes" - J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94, 3753-3758 (1988).
58. J. M. Lambert, P. M. Ajayan, J. M. Planeix, others, "Improving condition towards isolating single-shell carbon nanotubes" - Chem. Phys. Lett. 226, 364-371 (1994).
59. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, "Purification of nanotubes" - Nature 367, 519 (1994).
60. A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy, lucas, "Optimisation of catalytic production and purification of bucky tubes" - J. Mol Catal. 107, 159-168 (1996).
61. V. Ivanov, et al., "Catalytic production and purification of of nanotubules having fullerene-scale diameters" - Carbon 33, 1727-1738 (1995).
62. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, Science of fullerenes and carbon nanotubes (Academic Press,).
63. Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, others, "Direct growth of aligned open carbon nanotubes by CVD"- Chem. Phys. Lett. 299 1 97, 103 (1999).
64. R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, "Carbon nanotubes by the metallocene route" - Chem. Phys. Lett. 267, .276/280 (1997).
65. Emmanuel, P.G. (1996). Polymer Layered Silicate, Advanced Materials, 8(1): 29–35.
66. Kornmann, X., Berglund, L.A. and Sterte, J. (1998). Nanocomposite Based on Montmorillonite and Unsaturated Polyester, Polym. Eng. and Sci., 38(8): 1351–1358.

67. Suh, D.J., Lim, Y.T. and Park, O.O. (2000). The Property and Formation Mechanism of Unsaturated Polyester-layered Silicate Nanocomposite Depending on the Fabrication Methods, *Polym.*, 41: 8557–8563.
68. Bharadwaj, R.K., Mehrabi, A.R., Hamilton, C., Trujillo, C., Murga, M., Fan, R., Chavira, A. and Thompson, A.K. (2002). Structure-property Relationship in Cross-linked Polyester–Clay Nanocomposites, *Polym.*, 43: 3699–3705.
69. Chen, C. and Curliss, D. (2003). Processing and Morphological Development of Montmorillonite Epoxy Nanocomposites, *Nanotechnology*, 14: 643–648.
70. Zhang, Y., Cai, Q., Jiang, Z. and Gong, K. (2004). Preparation and Properties of Unsaturated Polyester-Montmorillonite Intercalated Hybrid, *Journal of Applied Polymer Science*, 92: 2038–2044.
71. Hu, Y., Chen, C. and Wang, C. (2004). Viscoelastic Properties and Thermal Degradation Kinetics of Silica/PMMA Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 84: 545–553.
72. Fu, X. and Qutubuddin, S. (2004). Synthesis of Unsaturated Polyester-Clay Nanocomposites Using Reactive Organoclays, *Polym. Eng and Sci.*, 44(2): 345–351.
73. Avlar, S. and Quiao, Y. (2005). Effects of Cooling Rate on Fracture Resistance of Nylon 6-silicate Nanocomposites, *Composites: Part A*, 36: 624–630.
74. Wang, Y., Gao, J., Ma, Y. and Agarwal, U.S. (2006). Study on Mechanical Properties, Thermal Stability and Crystallization Behaviour of PET/MMT Nanocomposites, *Composites: Part B*, 37: 399–407.
75. Vlasveld, D.P.N., Daud, W., Bersee, H.E.N. and Picken, S.J. (2007). Continuous Fibre Composites with a Nanocomposite Matrix: Improvement of Flexural and Compressive Strength at Elevated Temperatures, *Composites: Part A*, 38: 730–738.
76. Bao, S.P. and Tjong, S.C. (2007). Impact Essential Work of Fracture of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites Toughened with SEBS-g-MA Elastomer, *Composites: Part A*, 38: 378–387.
77. Meneghetti, P. and Qutubuddin, S. (2006), Synthesis, Thermal Properties and Applications of Polymer–Clay Nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 442: 74–77.
78. Lan, T. and Pinnavaia, T.J. (1994). Clay–Reinforced Epoxy Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 6: 2216–2219.
79. Kornmann, X., Lindberg, H. and Berglund, L.A. (2001). Synthesis of Epoxy–Clay Nanocomposites: Influence of the Nature of the Clay on Structure, *Polymer*, 42: 1303–1310.
80. Sreekala, M.S. (2005). Property Improvements of an Epoxy Resin by Nanosilica Particle Reinforcement, In: Friederich, K., Fakirov, S. and Zhang, Z. (eds), *Polymer Composites from*

Nano- to Macro-scale, pp. 91–105, Springer Science+Business media (Inc., 233 Spring Street, New York, NY 10013) USA.

81. Hauptert, F. and Wetzell, B. (2005). Reinforcement of Thermosetting Polymers by the Incorporation of Micro- and Nanoparticles, In: Friederich, K., Fakirov, S. and Zhang, Z. (eds), *Polymer Composites from Nano- to Macro-scale*, pp. 45–62, Springer Science+Business media (Inc., 233 Spring Street, New York, NY 10013) USA.

82. Lucignano, C., Quadirni, F. And Santo L.. (2008). Dynamic Mechanical Performances of Polyester-Clay Nanocomposite Thick Films, *Journal of Composite Materials*, 42:2841-2852.

83. Soloukhin, V.A., Posthumus, W., Brokken-Zijp, J.C.M., Loos, J. and de With, G. (2002) 'Mechanical properties of silica-(meth)acrylate hybrid coatings on polycarbonate substrate', *Polymer*, Vol. 43, pp.6169–6181.

84. Shen, L., Yee Phang, I., Liu, T. and Zeng, Z. (2004) 'Nanoindentation and morphological studies on nylon66/organoclay nanocomposites. II. Effect of strain rate', *Polymer*, Vol. 45, pp.8221–8229.

85. Sun, J., Francis, L.F. and Gerberich, W.W. (2005) 'Mechanical properties of polymer ceramic nanocomposite coatings by depth-sensing indentation', *Polymer Engineering and Science*, Vol. 45, pp.207–216.

86. Lach, R., Kim, G., Michler, G.H., Grellman, W. and Albrecht, K. (2006) 'Indentation fracture mechanics for toughness assessment of PMMA/SiO₂ nanocomposites', *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 291, pp.263–271.

87. Dhakal, H.N., Zhang, Z.Y. and Richardson, M.O.W. (2006) 'Nanoindentation behaviour of layered silicate reinforced polyester nanocomposites', *Polymer Testing*, Vol. 25, pp.846–852.

88. Wong, S., Lee, H., Qu, S., Mall, S. and Chen, L. (2006) 'A study of global vs. Local properties for maleic anhydride modified polypropylene nanocomposites', *Polymer*, Vol. 47, pp.7477–7484.

89. Lee, H., Mall, S., He, P., Shi, D., Narasimhadevara, S., Yeo-Heung, Y., Shanov, V. And Schulz, M. (2007) 'Characterization of carbon nanotube/nanofiber-reinforced polymer composites using an instrumented indentation technique', *Composites: Part B*, Vol. 38, pp.58–65.

90. Lan, T. and Pinnavaia, T.J. (1994) 'Clay-reinforced epoxy nanocomposites', *Chem. Mater*, Vol. 6, pp.2216–2219.

91. Lucignano, C. and Quadri, F. (2008) Instrumented Flat Indentation on polyester nanocomposite coatings, *Int. J. Surface Science and Engineering*, Vol. 2

92. Lee, S.T., Ramesh, N.S., “*Polymeric Foams: Mechanisms and Materials*”, CRC Press, Boca Raton, US, 2004.
93. Murray, N.G.D., Schuh, C.A., Dunand, D.C., “*Solid-state foaming of titanium by hydrogen-induced internal-stress superplasticity*”, *Scripta Materialia* 2003, 49, 879-883.
94. Quadrini, F., Squeo, E.A., “*Solid-State Foaming of Epoxy Resin*”, *Journal of Cellular Plastics* 2008, 44, 161-173.
95. Guglielmotti, A., Quadrini, F., Squeo, E.A., Tagliaferri, V., “*Solid-state foaming of thermosets*”, Proceedings “Polymer Foam 2007”, Newark, NJ, USA, 2-3 October 2007
96. Guglielmotti, A., Lucignano, C., Quadrini, F., Squeo, E.A., “*Composite foams by solid state foaming*”, Proceedings “The 1st International Conference on Polymers Processing in Engineering”, Galati, Romania, 25-26 October 2007.
97. Ibeh, C.C. and Bubacz, M. “*Current trends in nanocomposite foams*”, *J. Cell. Plast.*, 44 (2008) 493-515.
98. Fabrizio Quadrini, Alessandro Guglielmotti, Francesca Lamastra, Carmine Lucignano, Francesca Nanni, Loredana Santo and Erica Anna Squeo, “*Epoxy nanocomposite foams by solid-state foaming*”, ICCE 2009, Honolulu (USA).
99. Ratna, D. and Karger-Kocsis, J. “Recent advances in shape memory polymers and composites: a review”, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 254-269.
100. Tobushi, H., Okumura, K., Endo, M. and Hayashi, S., “Thermomechanical properties of polyurethane shape-memory polymer foam”, *J. Intel. Mat. Syst. Str.*, 12 (2001) 283-287.
101. Di Prima, M.A., Lesniewski, M., Gall, K., McDowell, D.L., Sanderson, T. and Campbell, D. “Thermo-mechanical behavior of epoxy shape memory polymer foams”, *Smart Mater. Struct.*, 16 (2007) 2330-2340.
102. Erica Anna Squeo, Alessandro Guglielmotti, Carmine Lucignano, Fabrizio Quadrini and Vincenzo Tagliaferri “Shape memory nanocomposite foams by solid state foaming”, ICCE conference 2009, Honolulu USA
103. A. Guglielmotti, C. Lucignano, F. Quadrini Solid state foaming of nanocomposites *Polymer Composites: Properties, Performance and Applications*, Nova Science Publishers (NY). In Press
104. Chang, L., Zhang, Z., Zhang, H. and Schlarb, A.K. (2006), On the sliding wear of nanoparticle filled Polyamide 66 composites, *Composites science and technology*, 66, 3188-3198.
105. Srinath, G. and Gnanamoorthy, R. (2007), Effect of organoclay addition on the two-body abrasive wear characteristics of polyamide 6 nanocomposites, *Journal of Material Science*, 42, 8326-8333.

106. Srinath, G. and Gnanamoorthy, R. (2007), Sliding wear performance of Polyamide 6-clay nanocomposite in water, *Composites science and technology*, 67, 399-405.
107. McCook, N.L., Hamilton, M.A., Burris, D.L. and Sawyer, W.G. (2007), Tribological results of PEEK nanocomposites in dry sliding against 440C in various gas environments, *Wear*, 263, 1511-1515.
108. Okhlopkova, A.A, Sleptsova, S.A., Parnikova, A.G., Ul'yanova, T.M. and Kalmychkova, O.Yu. (2008), Triboengineering and Physicolmechanical properties of nanocomposites based on PTFE and Aluminum Oxide, *Journal of friction and wear*, 29(6), 466-469.
109. Carrion, F.J., Arribas, A., Bermudez, M.D. and Guillamon, A. (2008), Physical and tribological properties of a new polycarbonate-organoclay nanocomposite, *European polymer journal*, 44, 968-977.
110. Kukureka, S.N., Chen, Y.K., Hooke, C.J., Liao, P. (1995), The wear mechanism of acetal in unlubricated rolling-sliding contact, *Wear*, 185, 1-8.
111. Rao, M., Hooke, C.J., Kukureka, S.N., Liao, P., Chen, Y.K. (1998), The effect of PTFE on the friction and wear behavior of polymers in rolling-sliding contact, *Polymer Engineering and Science*, 38(12), 1946-1958.
112. Benabdallah, H. (2003), Friction and wear of blended polyoxymethylene sliding against coated steel plates, *Wear*, 254, 1239-1246.
113. Mergler, Y.J., Schaake, R.P. (2004), Huis in't Veld, A.J., Material transfer of POM in sliding contact, *Wear*, 256, 294-301.
114. Chen, J., Cao, Y., Li, H. (2006), Investigation of the friction and wear behaviors of polyoxymethylene/ linear low-density polyethylene /ethylene-acrylic-acid blends, *Wear*, 260, 1342-1348.
115. Guglielmotti, A., Quadrini, F. And Squeo, E.A. (2008), "Macroindentation of polymers", *Polymer engineering and science*, 48(7), 1279-1288.
116. C. Lucignano, F. Quadrini Tribology of injection molded thermoplastic nanocomposites Tribology of Composite Materials. In press
117. Alessandro Guglielmotti, Carmine Lucignano, Fabrizio Quadrini, Vincenzo Tagliaferri Tribological properties of thermoplastic nanocomposites Journal of Tribology Research. In Press
118. C. Lucignano and F. Quadrini Indentation of functionally graded polyester composites Measurement. vol. 42, pp. 894-902 (2009).

