

INDICE

INDICE.....	1
Sintesi.....	4
Abstract	6
CAPITOLO 1 - INTRODUZIONE.....	8
CAPITOLO 2 - MATERIALI NANOCOMPOSITI A MATRICE POLIMERICA.....	12
2.1. INTRODUZIONE.....	12
2.2. STRUTTURA E COMPOSIZIONE DEI SILICATI LAMELLARI.....	13
2.3 MODIFICA ORGANICA DEI SILICATI LAMELLARI.....	15
2.4. STRUTTURE MORFOLOGICHE DEI NANOCOMPOSITI.....	18
2.4 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DEI NANOCOMPOSITI.....	18
2.5. METODI DI SINTESI DEI NANOCOMPOSITI.....	20
2.6. PROPRIETA' DEI NANOCOMPOSITI.....	27
BIBLIOGRAFIA.....	36
CAPITOLO 3 - ATTIVITÀ SPERIMENTALE.....	40
3.1 MATERIALI E FORMULAZIONI.....	40
3.2 METODI DI PREPARAZIONE.....	48
3.3 DESCRIZIONE DELLE TECNICHE DI INDAGINE E DELLE METODOLOGIE DI TEST.....	52
3.3.1 Caratterizzazione morfologica.....	52
3.3.2 Caratterizzazione reologica.....	56
3.3.3 Caratterizzazione dielettrica.....	63
3.3.4 Caratterizzazione meccanica e fisica.....	75
BIBLIOGRAFIA.....	80

CAPITOLO 4 - PRESENTAZIONE ED INTERPRETAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI MORFOLOGICI E REOLOGICI.....	81
4.1. CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA.....	81
4.2. CARATTERIZZAZIONE REOLOGICA	98
4.3. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE SULLE CORRELAZIONI TRA STRUTTURA MORFOLOGICA E RISPOSTA REOLOGICA DEI NANOCOMPOSITI IN FASE FLUIDA.....	124
BIBLIOGRAFIA.....	127

CAPITOLO 5 - RUOLO DELLA CARATTERIZZAZIONE REOLOGICA DI NANOCOMPOSITI NELLA SIMULAZIONE DEL FLUSSO IN CONDOTTI.....	129
5.1. CONSIDERAZIONI INTRODUTTIVE.....	129
5.2. SIMULAZIONE IN CONDOTTI CILINDRICI.....	133
5.3. SIMULAZIONE IN CONDOTTI A FENDITURA STRETTA.....	146
5.4. SIMULAZIONE IN CONDOTTI COMPLESSI.....	151
BIBLIOGRAFIA.....	158

CAPITOLO 6 - CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA ED ALTRE PROPRIETÀ DEI NANOCOMPOSITI.....	159
6.1. CARATTERIZZAZIONE DIELETTRICA.....	159
6.1.1. Conducibilità elettrica.....	160
6.1.2. Il fenomeno della polarizzazione e le permittività statica e complessa.....	163
6.1.3. La rigidità dielettrica.....	171
6.1.4. Il fenomeno del treeing elettrico e le scariche parziali.....	173
6.2. CARATTERIZZAZIONE DIELETTRICA DEI NANOCOMPOSITI ESFOLIATI.....	176

6.2.1. Misure in dc.....	176
6.2.2. Misure in ac: effetto della temperatura.....	179
6.2.3. Misure in ac: effetto della tensione.....	181
6.2.4. Misure in ac: effetto della frequenza -spettroscopia dielettrica.....	182
6.3. CARATTERIZZAZIONE DIELETRICA DEI NANOCOMPOSITI INTERCALATI A BASE DI MICA.....	184
6.3.1. Misure in dc.....	185
6.3.2. Misure in ac: effetto della temperatura.....	187
6.3.3. Misure in ac: effetto della tensione.....	188
6.4. CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA DEI NANOCOMPOSITI INTERCALATI A FORMULAZIONE COMPLETA.....	190
6.5. CARATTERIZZAZIONE FISICO-MECCANICA DEI NANOCOMPOSITI INTERCALATI A BASE DI MICA.....	192
6.6 CONCLUSIONI.....	195
BIBLIOGRAFIA.....	197
CAPITOLO 7 - CONCLUSIONI.....	199

Sintesi

Il lavoro ha preso in esame sistemi nanocompositi a matrice epossidica, dei quali sono stati ottimizzati i metodi di preparazione in relazione alle caratteristiche della matrice, del filler e del modificante. I nanocompositi sono stati studiati dal punto di vista reologico e morfologico per individuare le correlazioni tra le caratteristiche strutturali dei materiali in fase fluida, prima della reticolazione, ed il loro comportamento in flusso e in condizioni di piccola deformazione. Ne è emersa una varietà di comportamenti reologici legata alle modalità di dispersione ed intercalazione/esfoliazione della matrice polimerica tra le lamelle di nanofiller, siano essi fillosilicati o idrossidi metallici. In particolare, i nanocompositi prepolymerici caratterizzati dalla presenza di lamelle a elevato rapporto di forma, come nel caso delle strutture esfoliate o intercalate con ampie distanze interplanari e basso numero di layer per tattoide, presentano un comportamento che devia in modo rilevante da quello tipicamente Newtoniano. Questo accade al di sopra di un valore di soglia della concentrazione di fase dispersa, interpretabile come il raggiungimento del limite di percolazione, che è tanto più basso quanto maggiore è il rapporto di forma delle particelle lamellari disperse. Dalla caratterizzazione reologica svolta in regime oscillatorio all'interno del campo lineare, emerge come, all'aumentare della concentrazione di fase dispersa, tali sistemi tendono ad una sempre maggior strutturazione, e con essa ad un comportamento solid-like. Alle basse frequenze, il modulo elastico G' diventa debolmente dipendente dalla frequenza stessa, analogamente a quanto riportato in letteratura per alcuni nanocompositi a matrice termoplastica. I sistemi più strutturati manifestano, inoltre, proprietà reologiche complesse, fortemente dipendenti dalla storia meccanica precedente. Infatti, l'applicazione di condizioni di flusso a taglio di alta intensità causa l'orientazione e/o allineamento delle lamelle di nanofiller nella direzione del moto e tali effetti strutturali si traducono in risposte che sono solo parzialmente reversibili.

Gli andamenti della viscosità in funzione dello sforzo o della velocità di deformazione sono stati messi a confronto con modelli diversi di differente complessità e capacità descrittiva, anche per valutarne gli effetti nella simulazione del flusso in condotti e nella previsione dei parametri macroscopici fondamentali che lo caratterizzano, in vista di possibili applicazioni tecnologiche.

Le prestazioni dielettriche dei nanocompositi sono anch'esse fortemente connesse alla morfologia del nanocomposito, oltre che alle caratteristiche dei singoli componenti, evidenziando in alcuni casi una transizione netta in corrispondenza al cosiddetto limite di

percolazione. Per nanocompositi intercalati contenenti miche modificate si sono osservate delle riduzioni delle perdite dielettriche e, in particolare, un'incidenza inferiore dell'insorgenza delle scariche parziali rilevata dalle prove in corrente alternata, al crescere della tensione applicata. I nanocompositi esfoliati, invece, hanno fornito prestazioni dielettriche peggiori della matrice polimerica di base, sia in termini di resistività volumica e superficiale che di perdite e fenomeni di polarizzazione.

Abstract

The PhD work was focused on epoxy matrices nanocomposite systems. Their preparation methods were optimised according to the matrix, filler and organic modifier characteristics.

The nanocomposites were studied on the rheological and morphological point of view, with the aim of looking for the relationships correlating structural characteristics of the materials in their fluid phase before crosslinking and their behaviour under flow and small deformation as well.

A variety of rheological behaviours was observed, according to the dispersion and intercalation/exfoliation features of the polymer hosted inside the nanofiller lamellae, for both phyllosilicates and metal hydroxides. In more detail, prepolymer nanocomposites containing high aspect ratio lamellae exhibit strong deviations from Newtonian behaviour: such a kind of rheological response was typically observed in the case of structures either exfoliated or intercalated with large interplanar distances and few layers per tactoid. Such deviations occur for sufficiently high dispersed phase concentrations, exceeding a critical value that can be interpreted as the achievement of the percolation threshold. It moves to progressively smaller concentration values with increasing aspect ratio of the lamellar particles dispersed throughout the polymeric matrix. These systems become more and more structured with increasing disperse phase concentration tending to exhibit a solid-like behaviour, as it was highlighted by the oscillatory tests carried out under linear conditions. In particular, the storage modulus G' tends to become almost independent of frequency in the low frequency region, as it happens for some thermoplastic nanocomposites described in literature. Moreover, these structured systems exhibit complex rheological properties which are strongly dependent on the previous mechanical history. Indeed, high shear conditions can lead to substantial orientation and/or alignment of nanofiller lamellae in the flow direction, and such shear-induced structural effects result into partially reversible responses.

The dependence of the viscosity on the shear stress or, equivalently, on the shear rate, were compared with different models, having different complexity and fitting capability. They were also used for implementing the duct flow simulations and for estimating the relevant macroscopic parameters, in view of possible technological applications.

As it happens for the rheological responses, also the dielectrical performances of nanocomposites are related to their morphology, as well as to the individual characteristics of the components. In some cases neat transitions are noticed in correspondence of the percolation threshold.

The characterisation carried out on intercalated nanocomposites prepared with mica nanofillers in alternate current, with increasing voltage, demonstrated dielectrical losses reduction and, particularly, a minor occurrence of partial discharges. Conversely, the performances exhibited by exfoliated nanocomposites resulted poorer than those of the polymeric matrix, in terms of volumic and surface resistivities, dielectrical losses and polarization effects.

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

Il lavoro di tesi è stato incentrato sulla messa a punto e la caratterizzazione di nanocompositi a matrice epossidica, con l'obiettivo di comprendere i complessi fenomeni che ne governano struttura e prestazioni, nell'ottica di un possibile sfruttamento industriale nel settore del coating. L'attività, di carattere prevalentemente sperimentale, si è sviluppata seguendo due linee guida principali:

1. la ricerca delle correlazioni tra caratteristiche morfologiche e comportamento reologico dei sistemi in esame;
2. lo studio delle proprietà dielettriche, in relazione ai materiali scelti per la formulazione ed alla conformazione morfologica finale.

Per quanto riguarda il primo filone del lavoro di tesi, esso nasce da una serie di osservazioni sperimentali e dalla necessità di approfondire alcuni argomenti sui quali non erano reperibili che scarse informazioni in letteratura, in particolare:

- la lacuna di informazioni e dati di letteratura riguardo al comportamento reologico di nanocompositi termoindurenti, ivi compresi quelli a base epossidica;
- la ricerca delle cause strutturali che determinano il comportamento reologico di alcuni particolari sistemi nanostrutturati che, in prove svolte durante un precedente lavoro di preparazione di nanocompositi per impieghi come ritardanti di fiamma e barriera ai gas, avevano manifestato risposte viscoelastiche analoghe a quelle esibite da altri sistemi, ad esempio da gel colloidali;
- la necessità di comporre un quadro chiaro ed esaustivo di dati sperimentali riguardanti il comportamento reologico di sistemi nanocompositi, in particolare di prepolimeri nanostrutturati, da mettere a confronto con altri dati riguardanti la loro conformazione morfologica, per poter offrire una fondata interpretazione fenomenologica di tale comportamento, ovvero per individuare le possibili correlazioni tra morfologia e risposta reologica;

- la necessità di prevedere il comportamento macroscopico in flusso dei sistemi in esame a partire dai dati ricavati dalle prove di caratterizzazione reologica e dalla correlazione degli stessi con modelli di diversa complessità e capacità descrittiva, al fine di individuare le possibilità ed i limiti che potrebbero essere incontrati nei processi di trattamento e trasporto dei nanocompositi fluidi, cioè prima della reticolazione, proprio in relazione alle loro proprietà di flusso a bassi shear.

Il secondo filone di ricerca ha preso, invece, spunto dall'esigenza di sostituire alcuni isolanti elettrici attualmente utilizzati per l'impregnazione VPI di macchine elettriche, riproducendone il comportamento reologico, ma migliorandone le prestazioni dielettriche. L'idea di associare questo filone di ricerca a quello più propriamente centrato sulle correlazioni tra morfologia e comportamento reologico deriva proprio dal fatto che gli isolanti d'impiego attuale presentano curve di flusso aventi profili qualitativamente simili a quelli registrati per alcuni particolari nanocompositi. Si è pensato dunque di disperdere finemente un nanofiller, quale la mica o la montmorillonite, di opportune caratteristiche dielettriche e ad opportune concentrazioni, per riprodurre il comportamento reologico e migliorare le caratteristiche dielettriche del materiale isolante, in virtù di una buona qualità dello stato di dispersione che non è, per contro, raggiungibile con i convenzionali filler di dimensioni micrometriche, spesso presenti sotto forma di aggregati di particelle. L'assenza di aggregati, l'elevato rapporto di forma dei nanofiller lamellari e le loro prestazioni dielettriche costituiscono un buon punto di partenza per la messa a punto di dielettrici con prestazioni ottimali, in particolare in grado di offrire una migliore resistenza al treeing elettrico e di limitare l'insorgenza delle scariche parziali.

Va osservato come, nella gran parte del lavoro, si sia operato su sistemi fluidi, vale a dire su dispersioni di nanofiller, che nella maggioranza dei casi erano organicamente modificati, in prepolimeri epossidici. I metodi di preparazione di strutture fluide intercalate ed esfoliate hanno riguardato una parte rilevante del lavoro, mentre la fase di reticolazione è stata considerata meno critica nella formazione dei nanocompositi. Questo modo di procedere è nato dall'osservazione diretta di quanto accadeva dal punto di vista morfologico ai diversi sistemi esaminati nel passaggio da prepolimeri a polimeri reticolati solidi: i sistemi nanostrutturati, fossero essi intercalati o esfoliati, rimanevano tali o, al più, nel caso dei nanocompositi intercalati, si poteva rilevare un aumento della distanza basale dopo la reticolazione.

Per quanto riguarda i materiali impiegati, come già accennato, si sono usate matrici polimeriche epossidiche o a funzionalità epossidica, di diverse viscosità e flessibilità. I nanofiller impiegati sono montmorilloniti, idrotalcite e miche, nella gran parte dei casi modificate organicamente con

diversi agenti compatibilizzanti, le cui caratteristiche chimiche ovviamente giocano un ruolo fondamentale nel determinare la morfologia ottenibile per il micro- o nano-composito.

Per entrare nel merito di quanto verrà descritto e riportato nei capitoli seguenti, si inizia dalla presentazione, di carattere generale, dei materiali nanocompositi a matrice polimerica e nanofiller lamellari, che è contenuta nel Capitolo 2. Se ne introducono struttura, modalità di sintesi, ruolo della compatibilità tra filler, matrice e, soprattutto, modificante organico. A questo si aggiunge un quadro abbastanza esaustivo delle proprietà tipiche dei nanocompositi riportate in letteratura, siano esse meccaniche, termiche, elettriche, reologiche o altre proprietà fisiche, assieme alle argomentazioni a sostegno dell'interpretazione fenomenologica fornita.

Nel Capitolo 3 si presentano i materiali impiegati per la formulazione dei sistemi che sono stati oggetto del presente lavoro, le tecniche di indagine e le procedure sperimentali usate per la caratterizzazione. Vi sono inoltre descritti i metodi di preparazione dei sistemi liquidi, focalizzando a questo riguardo fasi cruciali ed eventuali problemi riscontrati, le modalità di reticolazione e di preparazione dei campioni reticolati.

Nel Capitolo 4, che riveste un ruolo cruciale nel lavoro di tesi, sono riportati i dati raccolti nelle prove sperimentali e sono proposte, in maniera argomentata, alcune interpretazioni dei risultati ottenuti con le caratterizzazioni morfologica e reologica dei vari sistemi nella loro formulazione ottimizzata. La caratterizzazione morfologica, infatti, è stata utilizzata per la messa a punto del metodo di preparazione su base trial and error, e, pertanto, ha riguardato anche molti sistemi per i quali le condizioni di preparazione non si sono dimostrate efficaci; per questo motivo si è ritenuto di ometterne i dati in quanto non rilevanti nell'esposizione dei contenuti e dei risultati del lavoro di tesi. La caratterizzazione morfologica si è avvalsa sia della tecnica di diffrazione a raggi X, mediante powder diffractometer nella configurazione Bragg-Brentano, che della microscopia a trasmissione elettronica, fondamentale nella verifica puntuale delle indicazioni ottenibili al diffrattometro. In alcuni casi l'analisi al TEM ha fornito risultati molto importanti perché ha permesso di rilevare, accanto alla presenza di lamelle di nanofiller esfoliato, diversi vacuoli che rendevano la struttura disomogenea ed inadatta alle applicazioni nel settore dell'isolamento elettrico. Nello stesso Capitolo 4 sono riportati anche i dati di caratterizzazione reologica in flusso continuo e in moto oscillatorio, condotta sui campioni di nanodispersioni prepolimeriche. Sono stati indagati l'effetto della concentrazione e delle caratteristiche chimiche del modificante, quello della viscosità e flessibilità delle matrici polimeriche, della temperatura, le proprietà tempo-dipendenti e gli effetti prodotti dal processo strutturale di orientazione o allineamento che ha luogo in condizioni di alte velocità di deformazione. I dati reologici sono stati interpretati alla luce delle

informazioni raccolte sulle conformazioni strutturali dei nanocompositi, ed è stata sottolineata la possibilità di distinguere il comportamento di nanocompositi a rapporto di forma elevata, ottenibili in caso di esfoliazione o di intercalazione ad ampia distanza basale e piccolo numero di layer per tattoide, da quello di nanocompositi intercalati con distanze basali inferiori.

Nel Capitolo 5 sono stati esaminati i problemi connessi all'impiego dei dati reologici nella simulazione del flusso in condotti di diversa geometria (sezione cilindrica e fenditura stretta). I dati sperimentali relativi alle curve di flusso sono stati correlati con diversi modelli, aventi differente complessità e capacità descrittiva, ed è stato illustrato come queste differenze si riflettano nella previsione delle condizioni di flusso su scala locale e dei parametri che lo caratterizzano su scala macroscopica. E' stato anche svolto un esercizio di simulazione per una geometria di flusso più complessa, analoga a quella ritrovabile in un processo di applicazione industriale, con risultati che vanno considerati indicativi anche se di prima approssimazione, in quanto è stato necessario ricorrere ad alcune ipotesi semplificative per lo svolgimento della procedura di calcolo, essendo scarsi i riferimenti di letteratura in merito alla trattazione di fluidi complessi in tratti di moto non completamente sviluppato, prevalentemente governato da effetti di imbocco/sbocco.

Il Capitolo 6 è incentrato sulla caratterizzazione dielettrica condotta dapprima su nanocompositi esfoliati e poi su sistemi intercalati. Le prove sono state effettuate sia in corrente continua che in alternata, evidenziando in particolare le resistività volumica e superficiale per le prove in continua, la dipendenza dalla temperatura, dalla tensione e dalla frequenza (spettroscopia dielettrica) delle permittività reale e complessa e del fattore di perdita. Si riportano anche, nello stesso capitolo, i dati relativi alle caratterizzazioni meccanica e fisica condotte sui campioni reticolati di nanocompositi a base di mica.

Infine, il Capitolo 7 raccoglie le conclusioni che si possono trarre dall'esame dei risultati delle prove di caratterizzazione, interpretazioni e simulazioni svolte nel lavoro di tesi.

CAPITOLO 2

MATERIALI NANOCOMPOSITI A MATRICE POLIMERICA

2. 1. INTRODUZIONE

Da anni i produttori e trasformatori di compositi utilizzano filler di vario tipo per migliorare la rigidità e la tenacità dei materiali polimerici, per migliorarne le proprietà di barriera, di resistenza al fuoco o, semplicemente, per ridurne i costi [1-13].

I nanocompositi sono una nuova classe di compositi, in cui almeno una dimensione del filler disperso è dell'ordine del nanometro. Esistono tre tipologie di nanocompositi, individuabili dal numero di dimensioni delle particelle disperse che rientrano nel range dei nanometri. Le nanoparticelle sono dette isodimensionali quando tutte e tre le dimensioni sono dell'ordine dei nanometri: un esempio è costituito dalle nanoparticelle sferiche di silice ottenute con metodi sol-gel in situ. Quando due dimensioni caratteristiche sono dell'ordine dei nanometri, e la terza è invece maggiore, si parla di nanotubi o whiskers, largamente impiegati per conferire elevate prestazioni ai nanocompositi così ottenuti. Il terzo tipo di nanoparticelle è invece caratterizzato da un'unica dimensione nanometrica, dalla caratteristica forma a lamella, il cui spessore è, di norma, dell'ordine di qualche nanometro, a fronte di qualche centinaia di nanometri di lunghezza e/o larghezza [1, 11, 14]. Da esse si ottengono i nanocompositi polimerici lamellari, fondamentalmente per intercalazione del polimero (o del monomero polimerizzato successivamente) all'interno delle gallerie dei cristalli lamellari. Esiste un'ampia varietà di filler cristallini, sintetici o naturali, che, sotto specifiche condizioni, permettono l'intercalazione di un polimero. Nella seguente tabella 2.1.1 sono elencati alcuni dei più comuni cristalli lamellari utilizzati per la realizzazione di nanocompositi [1, 5, 15].

Tra i vari filler disponibili per la potenziale realizzazione di nanocompositi, quelli a base di argille e di fillosilicati lamellari sono stati oggetto di maggior attenzione e sviluppo, probabilmente a causa della loro più facile reperibilità.

<i>Natura chimica</i>	<i>Esempi</i>
Elemento	Carbonio (grafite)
Metallo calcogenide	(PbS) _{1.18} (TiS ₂) ₂ MoS ₂
Ossidi di carbonio	Ossido di grafite
Fosfati metallici	Zr(HPO ₄)
Argille e silicati lamellari	Montmorillonite, Ectorite, Saponite, Fluoromica, Fluoroectorite, Vermiculite, Caolinite, Magadite
Idrossidi lamellari doppi	M ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ *nH ₂ O con M=Mg o Zn

Tab. 2.1.1- Esempi di cristalli lamellari in grado di dare origine a nanocompositi polimerici.

2. 2. STRUTTURA E COMPOSIZIONE DEI SILICATI LAMELLARI

Al fine di ottenere la condizione di dispersione nanoscopica che caratterizza i materiali nanocompositi, è fondamentale la scelta del silicato. Essi appartengono alla famiglia strutturale conosciuta come 2:1 fillosilicati, quali il talco, la mica, la montmorillonite, la vermiculite, l'ectorite, la saponite ecc.. La loro struttura è costituita da strati bidimensionali, in cui ottaedri centrali di allumina o magnesia si fondono con due tetraedri esterni di silice, ed in cui gli ioni ossigeno dell'ottaedro appartengono anche ai tetraedri silicei [1, 3, 4, 9, 14, 16-20]. Tali caratteristiche strutturali verranno riesaminate nel Capitolo 3, dove l'attenzione sarà focalizzata sui filler utilizzati nel lavoro di tesi. Lo spessore degli strati è di circa 1 nm mentre la loro dimensione laterale può variare tra 300Å e parecchi micron, a seconda del tipo di silicato. Tali strati sono disposti in modo da formare pile di lamelle, con distanze regolari nella galleria interna (detta anche Van der Waals gap) compresa tra i due strati tetraedrici di silice. La sostituzione isomorfica negli strati, ad esempio di Mg⁺² o Fe⁺² al posto di Al⁺³ o Li⁺¹ al posto di Mg⁺², genera cariche negative controbilanciate da cationi di metalli alcalini o alcalino-terrosi presenti nelle gallerie. Per tale motivo le gallerie sono fortemente idrofile: la montmorillonite, ad esempio, possiede una notevole energia di idratazione che favorisce l'ingresso di molecole d'acqua in grado, per solvatazione, di neutralizzare queste cariche parziali con interazioni ione-dipolo. Molecole organiche contenenti gruppi funzionali caratterizzati dalla presenza di parziali cariche positive quali i gruppi carbossile, idrossile, estere, etere, aldeide e chetone, sono in grado di spostare le molecole d'acqua. Risultato di questa sostituzione è un materiale organico/inorganico, definito ibrido di intercalazione. In alternativa alla tecnica dello ione-dipolo, esiste la possibilità di modificare organicamente i fillosilicati. Gli OLS (organically modified silicate) derivano dalla sostituzione dei cationi

originariamente presenti nella galleria con un catione derivante da un sale d'ammonio (alchilammonio) o fosfonato (alchilfosfonato): la testa positiva del catione risiede preferenzialmente sulla parete della galleria, lasciando libera la catena alifatica di disporsi secondo diverse configurazioni. Tale sostituzione comporta di norma un allargamento dello spazio interlamellare. Tali argille modificate hanno un'energia superficiale ridotta, che le rende più compatibili con i polimeri organici e questi riescono così ad intercalare tra le gallerie, seguendo procedure di preparazione ben determinate, come verrà descritto in seguito [1]. Le sostituzioni organiche sono conosciute dagli anni '50 [2] ed hanno permesso l'applicazione delle argille in diversi settori quali le vernici, i grassi lubrificanti, la cosmesi ecc., grazie al carattere più lipofilo che sono in grado di conferire ai filler inorganici. Montmorillonite, ectorite e saponite sono i silicati lamellari più usati. La loro formula chimica è riportata nella tabella 2.2.1.

<i>Fillosilicato</i>	<i>Formula generale</i>
<i>2:1</i>	
Montmorillonite	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Ectorite	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Saponite	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

M=catione monovalente; x=grado di sostituzione isomorfa (tra 0.5 e 1.3)

Tab. 2.2.1- Struttura chimica dei fillosilicati 2:1 più comuni.

Tali tipi di argilla sono caratterizzati da una moderata carica superficiale conosciuta come capacità di scambio ionico CEC (Cation Exchange Capacity). La CEC è espressa in meq/g o più frequentemente in meq/100g e non è localmente costante, ma deve essere considerata un valore medio sull'intero cristallo. Sebbene una piccola parte delle cariche sia localizzata sulla superficie esterna del cristallite, la maggioranza di esse risiede all'interno delle gallerie.

Per riferirsi alle unità SI, in cui le cariche sono espresse in Coulomb, una CEC di 1 meq/g equivale a 96.5 C/g. Le misure di capacità di scambio ionico si riferiscono, di solito, ad una condizione di pH neutro. Nel caso della montmorillonite, la CEC misurata varia tra 80 e 150 meq/g [4, 8, 10, 11, 18, 21, 22]. In ogni caso le modalità di misura della capacità di scambio ionico, basate su metodi potenziometrici o per ignizione del campione saturato con sali di alchilammonio, risultano poco precise.

Nota che sia la CEC del fillosilicato e la superficie specifica dell'argilla *S*, si può stimare la densità superficiale di carica σ come segue:

$$\sigma = \frac{CEC}{S} \quad (2.2.1)$$

o ancora, conoscendo la formula strutturale ed i parametri di cella, secondo:

$$\sigma = e \frac{\sum (\text{interlayer cation charge})}{2ab} \quad (2.2.2)$$

dove e è la carica elementare $1.6022 \cdot 10^{-19}$ C, ed a e b sono i parametri di cella.

2.3. MODIFICA ORGANICA DEI SILICATI LAMELLARI

Per una data temperatura, due parametri fondamentali nel determinare la distanza interlamellare all'equilibrio sono la capacità di scambio ionico CEC già descritta e la lunghezza della catena alchilica (tail) [1]. Infatti, quando i fillosilicati vengono modificati organicamente per scambio ionico con cationi organici, tali gallerie si allargano in seguito alla disposizione della catena alchilica all'interno della galleria stessa. I risultati delle prove di caratterizzazione effettuate ai raggi X su vari sistemi nanocompositi OLS hanno portato alla conclusione che le catene organiche possano disporsi parallelamente agli strati dei fillosilicati, formando uno o due strati, o secondo un certo angolo in una configurazione detta "paraffinica", anch'essa secondo uno o due strati, come si può vedere nella schematizzazione riportata in figura 2.3.1.

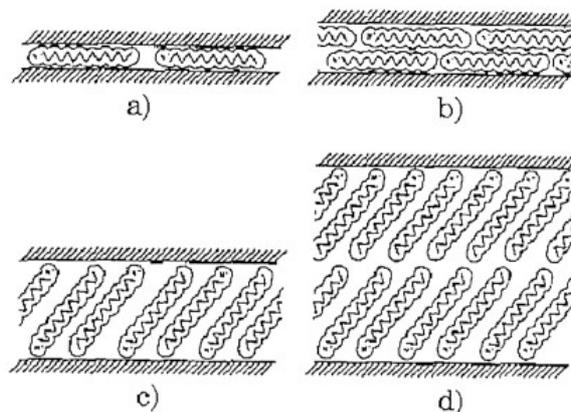


Fig.2.3.1 - Disposizione delle catene alchiliche degli ioni utilizzati nella modifica dei fillosilicati lamellari [1].

Una descrizione più realistica è stata proposta in uno studio effettuato all'FTIR (spettroscopia all'infrarosso) [1, 17]. Dal monitoraggio dello shifting, dello stretching e del bending del CH_2 asimmetrico, si è potuto risalire ai diversi gradi di ordine della catena alchilica. In generale, al diminuire dell'impaccamento o della lunghezza della catena alchilica o, ancora, all'aumentare della temperatura, la catena intercalata si dispone secondo una configurazione più disordinata, che richiama quella dello stato liquido. Tali conclusioni, confermate anche dalla simulazione

molecolare dinamica [1, 17, 23], conducono alle ipotesi di configurazione spaziale delle catene alchiliche che sono illustrate in figura 2.3.2.

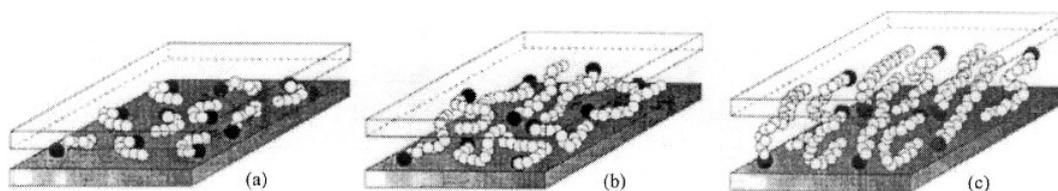


Fig.2.3.2 - *Disposizione delle catene alchiliche riportate in [1]: (a) caso di catene alchiliche corte con molecole isolate a monostrato laterale; (b) catene di lunghezza intermedia con configurazione planare disordinata a formare un "quasi doppio strato"; (c) catene più lunghe con maggior ordine interlayer ed ambiente liquido cristallino.*

Come già accennato, il ruolo del compatibilizzante è fondamentale per rendere meno idrofile le gallerie interlamellari, lasciando libero il polimero della matrice di intercalarsi tra le lamelle del fillosilicato. I primi compatibilizzanti usati sono stati gli amminoacidi, essendo la matrice polimerica costituita da una poliammide 6, ben compatibile con gli amminoacidi stessi. I più diffusi attualmente sono gli ioni di alchilammonio, che generalmente si scambiano abbastanza facilmente con gli ioni presenti nelle gallerie. Esistono anche altre possibilità, brevemente riassunte di seguito [6, 8, 10, 12, 13, 18, 21, 23]:

1. **Amminoacidi:** sono molecole costituite da un gruppo amminico $-NH_2$ e da un gruppo carbossilico $-COOH$. In un mezzo acido avviene il trasferimento di un protone da un gruppo carbossilico ad uno amminico e così risulta possibile uno scambio ionico tra il gruppo $-NH_3^+$ ed il catione (Na^+ , K^+ ecc.) presente in prossimità della superficie interna alla galleria. In tal modo l'argilla diventa organofilica.
2. **Ioni di alchilammonio:** i più usati sono costituiti da alchilammine primarie in un mezzo acido per favorire la protonazione della funzione amminica. La loro formula base è $CH_3-(CH_2)_n-NH_3$, con n compreso tra 1 e 18. La lunghezza della catena alchilica (connessa ad n) ha un impatto determinante sulla struttura risultante del nanocomposito: per $n < 8$ si ottengono soltanto nanocompositi intercalati, mentre per raggiungere l'esfoliazione sono richieste normalmente catene con più di 8 atomi di carbonio.

Sono stati utilizzati con buoni risultati anche ioni di alchilammonio con ammine secondarie e quaternarie, a seconda della matrice polimerica. Inoltre, la densità di carica superficiale determina la disposizione delle catene alchiliche degli ioni di alchilammonio nelle gallerie: esse possono assumere una struttura monostrato, bistrato, a strati pseudo-trimolecolari,

paraffinica. Quest'ultima è tipica di alte densità di carica, che vengono diminuite proprio grazie al maggior spazio che si viene a creare nelle gallerie, aumentato di circa 10 Å, e che, a sua volta, favorisce l'intercalazione-esfoliazione. Tale struttura è rappresentata in figura 2.3.3 [21]:

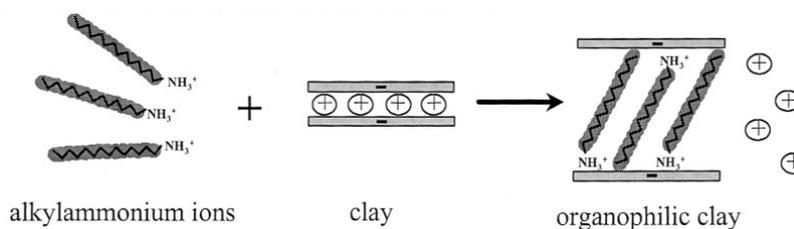


Fig.2.3.3 - Sostituzione degli ioni presenti nelle gallerie dei fillosilicati con ioni di alchilammonio [21].

3. **Silani:** sono stati usati principalmente per nanocompositi poliestere/argille e sono una famiglia di monomeri organosilanicici, caratterizzati dalla formula R-SiX₃, dove R è un gruppo organofunzionale, attaccato a un silicio in modo idroliticamente stabile, ed X è un gruppo idrolizzabile, convertibile a silanolo per idrolisi come descritto in figura 2.3.4.

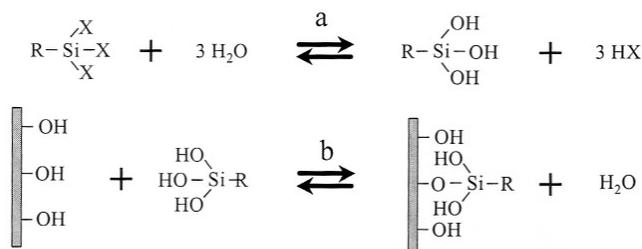


Fig.2.3.4- Meccanismo di modifica con silani [21].

Gli agenti accoppianti silanici interagiscono con le superfici inorganiche recettive formando dei legami all'interfaccia. Tali superfici devono essere caratterizzate dalla presenza di gruppi idrossilici (OH) adiacenti agli atomi di Si ed Al. Quindi i silani vengono dapprima convertiti a silanoli per idrolisi e poi reagiscono con i gruppi idrossilici presenti sulla superficie inorganica, come da figura 2.3.4.

4. **Altri:** amminometilstirene per i nanocompositi polistirene-argille, ed altri ancora [21].

2.4. STRUTTURE MORFOLOGICHE DEI NANOCOMPOSITI

Al variare della natura dei principali componenti utilizzati nella sintesi di un nanocomposito (silicato lamellare, catione organico e matrice polimerica) e dei metodi di preparazione si possono ottenere tre tipi diversi di compositi. Nel caso in cui il polimero non sia in grado di intercalarsi tra le lamelle di silicato avviene una separazione di fase e le proprietà così ottenute sono paragonabili a quelle dei microcompositi. Quando una o più catene polimeriche riescono invece ad inserirsi nelle gallerie dei fillosilicati modificati organicamente, si ottengono delle strutture intercalate, costituite dall'alternarsi di strati polimerici e lamellari. Quando, infine, il silicato risulta completamente ed uniformemente disperso nella matrice polimerica, la struttura è definita delaminata o esfoliata [1, 3, 4, 6, 11, 12, 17- 20, 23-25]. Quest'ultima configurazione è di particolare interesse in quanto massimizza le interazioni tra filler e polimero, con evidenti miglioramenti di molte proprietà fisico-meccaniche [3-6, 11-13, 15, 17- 21, 23, 24].

Queste tre tipologie sono chiaramente visibili in figura (2.4.1).

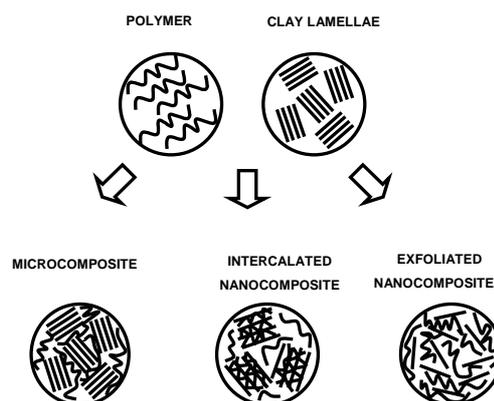


Fig. 2.4.1 - Strutture microcomposita, intercalata ed esfoliata ottenibili con nanofiller tipo fillosilicati ed una matrice polimerica.

Altre strutture sono però riscontrabili nella preparazione dei nanocompositi: alcune, pur essendo delaminate, presentano un certo grado di ordine [23] ed altre ancora, pur essendo intercalate, presentano uno stato di disordine tale da rendere difficilmente individuabile il picco di riflessione relativo distanza basale mediante diffrazione ai raggi X [26].

2.5. CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DEI NANOCOMPOSITI

La caratterizzazione morfologica delle strutture nanocomposite può avvalersi di due tecniche fondamentali e tra loro complementari per il tipo di informazioni acquisibili: la diffrazione a

raggi X (*XRD*) e la spettroscopia a trasmissione elettronica (*TEM*). La prima consente di determinare l'aumento della distanza intralamellare (basale) conseguente all'ingresso delle catene polimeriche o della catena alchilica dello ione organico di sostituzione, tramite la legge di Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (2.5.1)$$

in cui λ è la lunghezza d'onda della radiazione a raggi X utilizzata nell'esperimento di diffrazione, d è la distanza tra i piani di diffrazione (lamelle del silicato) e ϑ l'angolo di diffrazione utilizzato. L'aumento della distanza d è, di norma, associata all'intercalazione del polimero e quindi alla spaziatura tra le lamelle del fillosilicato sostituito. Nella struttura intercalata i picchi spariscono per l'aumentare della distanza interlamellare finché si raggiunge una situazione in cui il nanocomposito non presenta più un ordine di successione degli strati e la morfologia si dice esfoliata [1, 4, 6-13, 15, 17, 23, 24, 27-31]. La figura 2.5.1 mostra in maniera evidente le differenze tra gli spettri delle diverse strutture (microcomposita, intercalata ed esfoliata).

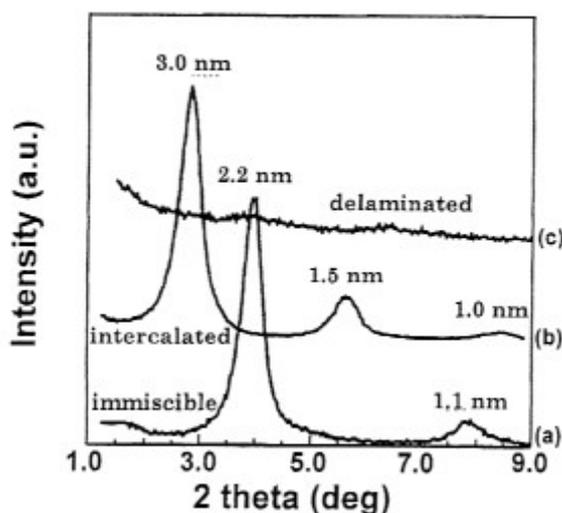


Fig. 2.5.1 - Difrattogrammi ai raggi X di strutture microcomposita, intercalate ed esfoliate [1].

Con il TEM si può caratterizzare invece la struttura morfologica del nanocomposito in modo più puntuale. Nella figura 2.5.2 si può osservare la differenza tra una struttura esfoliata ed una intercalata: nel secondo caso sparisce qualsiasi ordine di successione degli strati polimerici ed inorganici, che risultano completamente e finemente dispersi su scala nanometrica nella matrice polimerica, ovvero nella fase continua [1, 4, 6, 7, 10, 11, 13, 15, 17, 27, 30-33].

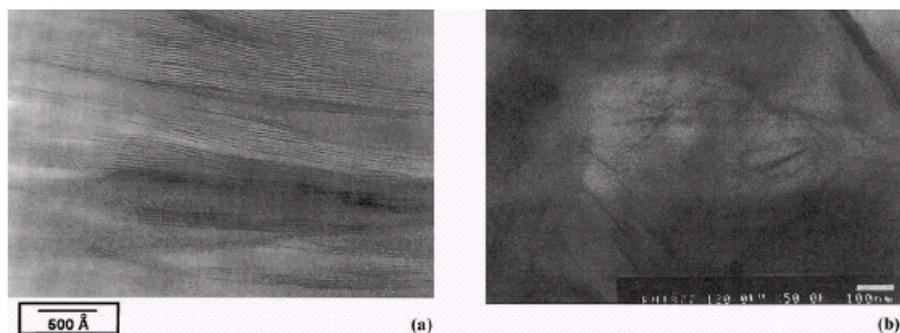


Fig. 2.5.2 - Analisi al TEM di strutture intercalate (a) ed esfoliate (b) [1].

Come si vedrà più avanti con maggior dettaglio nel Capitolo 3 che contiene la descrizione delle tecniche usate nel presente lavoro di tesi, esistono situazioni di disordine che forniscono diffrattogrammi analoghi a quelli ottenibili con strutture esfoliate, pur non essendo in presenza di questa conformazione morfologica. Dati sperimentali di caratterizzazione morfologica ottenuti con entrambe le tecniche qui descritte saranno presentati nel Capitolo 4.

2.6. METODI DI SINTESI DEI NANOCOMPOSITI

In letteratura si riportano diversi metodi di sintesi dei nanocompositi sia a matrice polimerica che termoindurente. I principali sono sintetizzati di seguito.

1. **Polimerizzazione *in situ*** [1, 3, 6, 8, 12, 13, 16, 19, 21]: è stato il primo metodo utilizzato per realizzare i nanocompositi PA6-argille, ma è anche il più diffuso per i nanocompositi a matrice termoindurente. Lo schema di figura 2.6.1 rappresenta le varie fasi del processo [1]. Il primo step prevede che l'argilla organicamente modificata venga addizionata al monomero, eventualmente utilizzando metodi di agitazione/sonicazione che favoriscano la dispersione fine dell'argilla nel monomero, e che venga lasciata rigonfiare (swelling) nel monomero per un certo periodo di tempo, ad una certa temperatura. Per i polimeri termoindurenti è necessario poi aggiungere gli agenti reticolanti o un perossido a seconda del tipo di polimerizzazione (per addizione o radicalica), mentre per i termoplastici la polimerizzazione può essere iniziata con l'aggiunta di un agente di polimerizzazione o con l'aumento di temperatura. La chiave di questo metodo consiste nell'individuazione di opportuni accorgimenti per favorire la polimerizzazione intra-galleria rispetto alla extra-galleria, nel senso che se quella che avviene nelle gallerie tra le lamelle d'argilla è più lenta rispetto a quella esterna, difficilmente si riuscirà ad ottenere un nanocomposito delaminato.

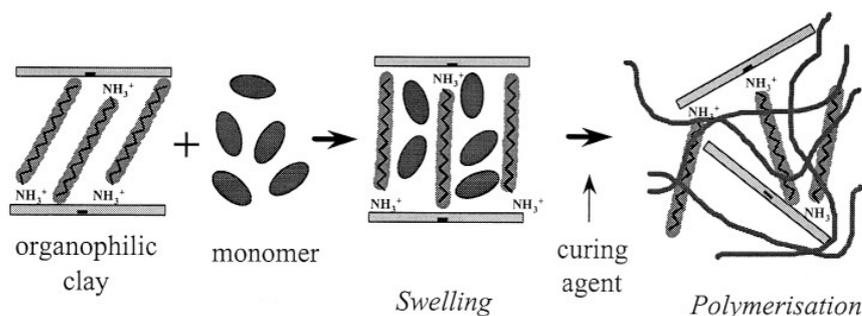


Fig. 2.6.1- Metodo di sintesi per polimerizzazione in situ [1].

La driving force di una sintesi di questo tipo è legata alla polarità del monomero: l'elevata energia superficiale delle argille attrae le molecole di monomero polare lasciandole diffondere tra gli strati di argilla, fino al raggiungimento delle condizioni di equilibrio. La reazione di polimerizzazione poi abbassa la polarità complessiva delle molecole intercalate e sposta l'equilibrio termodinamico favorendo l'ingresso di altre molecole di monomero polare. Con tale metodo sono stati sintetizzati nanocompositi a base di epossidiche, poliestere, poliuretani e polietilen tereftalato (PET).

2. Intercalazione del polimero *in soluzione* [1, 3, 20, 21]: prevede l'uso di solventi polari, in grado di originare nanocompositi intercalati secondo lo schema in figura 2.6.2.

Si disperde un'argilla modificata organicamente in un solvente polare come il toluene, la N,N-dimetilformamide ecc. Si ottiene un sistema dal comportamento simile a quello di un gel, a causa di un processo di swelling piuttosto marcato dell'argilla. Poi si procede alla dispersione del polimero, lasciando che il polimero si intercali tra le gallerie delle particelle d'argilla. Infine si rimuove il solvente, di norma sottovuoto.

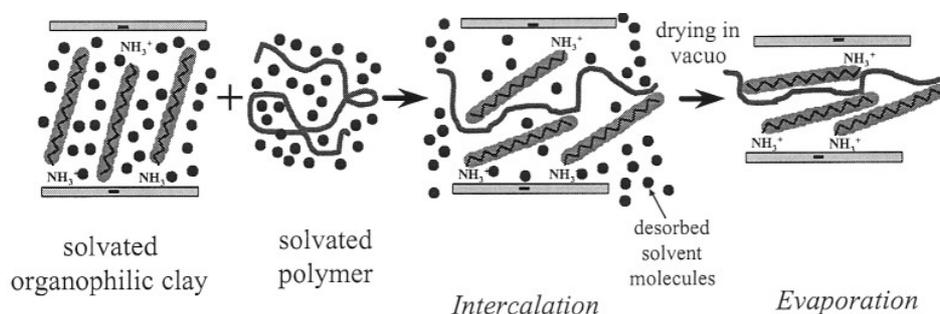


Fig. 2.6.2 - Metodo di sintesi per "intercalazione in soluzione" [1].

Con tale metodo sono stati sintetizzati nanocompositi a base di polietilene ad alta densità (HDPE), polimmidi, resine epossidiche, cristalli liquidi polimerici nematici [1, 11, 27], ed anche nanocompositi con argille non sostituite, utilizzando acqua deionizzata come solvente.

La driving force dell'intercalazione in soluzione è l'aumento di entropia derivante dal desorbimento delle molecole di solvente, in grado di compensare la diminuzione di entropia conformazionale delle catene polimeriche intercalate. Tale metodo presenta, inoltre, il vantaggio di poter utilizzare polimeri a bassa o nulla polarità, anche se è di difficile applicazione industriale a causa delle grosse quantità di solvente necessarie.

3. Polimerizzazione per intercalazione diretta del polimero fuso [1, 3, 8, 12, 13, 15, 20, 21]: consiste nel mescolare un termoplastico fuso con un'argilla modificata organicamente per ottimizzare le interazioni polimero-filler inorganico. La miscela viene poi portata al di sopra della temperatura di transizione vetrosa del polimero per formare il nanocomposito. Tale processo è schematizzato in figura 2.6.3. In questo caso si ritiene che la sostanziale diminuzione di entropia conformazionale che le catene polimeriche subiscono nel processo di intercalazione sia compensata e superata dal contributo entalpico delle interazioni polimero-filler che si realizzano nella miscelazione e raffreddamento.

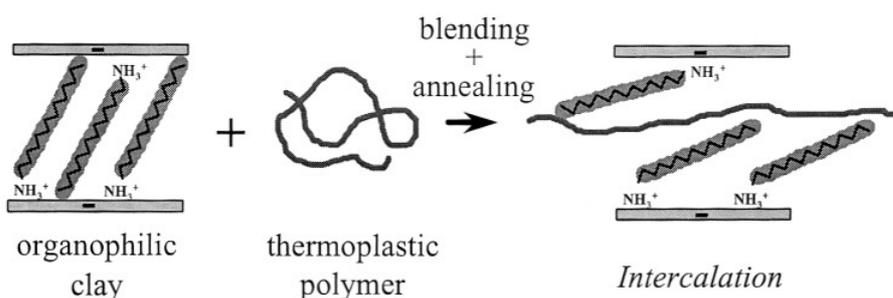


Fig. 2.6.3 - Processo di sintesi per "intercalazione diretta del polimero fuso".

Tale metodo ha grosse potenzialità di sfruttamento industriale, anche perché è stato ottenuto per estrusione di diversi termoplastici, quali poliammidi e polistirene; le poliolefine, invece, presentano alcuni problemi ad intercalare secondo questa via, anche se in alcuni casi si sono ottenuti dei nanocompositi.

4. Polimerizzazione per sintesi della "sagoma" [1]: consiste nel sintetizzare i silicati in situ per cristallizzazione idrotermica in soluzioni acquose contenenti il polimero e le parti costituenti del silicato. Questo metodo è stato largamente utilizzato nella sintesi di idrossidi metallici doppio strato, ma ancora scarsamente impiegato nel caso dei silicati. Il polimero favorisce la nucleazione e la crescita dei cristalli inorganici e rimane intrappolato tra i loro strati nella crescita. In particolare, il metodo è adatto per polimeri idrosolubili, quali

polivinilpirrolidone –PVP-, idrossimetilcellulosa –HPMC-, poliacrilonitrile –PAN-, polidimetilallilammonio –PDDA-, polianilina –PANI- ecc.. Questa tecnica prevede, tipicamente, di riflussare per due giorni una soluzione acquosa al 2% in peso di silice, idrossido di magnesio, fluoruro di litio e il polimero desiderato. Tramite la tecnica XRD si segue l’intercalazione che, all’equilibrio, sarà tanto più efficace (maggiore spaziatura) quanto maggiore è il contenuto di polimero. Esso si aggira di solito intorno al 20% mentre, per quanto riguarda le lamelle di silicato così sintetizzate, esse raggiungono una lunghezza che non supera il terzo di quelle presenti in natura.

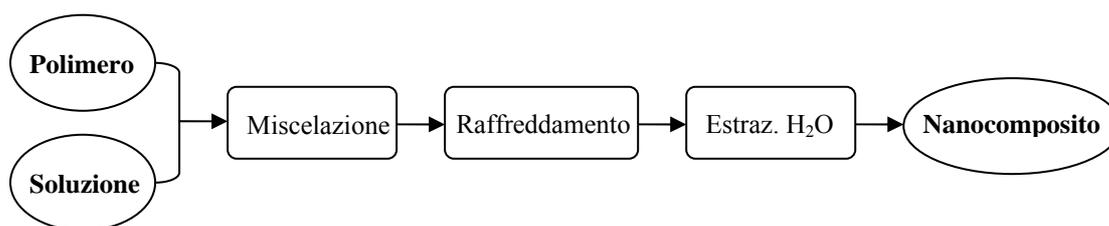


Fig. 15- Flusso di processo degli step necessari all’approccio per” template synthesis”, dove la soluzione è composta d’acqua, SiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, LiF_2 .

Metodi di preparazione e termodinamica dei sistemi nanocompositi

Focalizzando l’attenzione sui polimeri termoindurenti, che riguardano il lavoro di tesi e la cui preparazione segue modalità diverse da quella dei nanocompositi a matrice termoplastica per evidenti differenze di caratteristiche e proprietà, la preparazione di nanocompositi a matrice termoindurente prevede normalmente una polimerizzazione in situ, già descritta al punto 1 del presente paragrafo.

I metodi di preparazione prevedono una o più fasi di miscelazione, in genere a temperatura superiore a quella ambiente, secondo procedure ben definite che implicano determinati periodi di tempo a diversi valori di temperatura e determinate condizioni di agitazione. Si trovano in letteratura anche diversi casi di miglioramento dell’intercalazione/esfoliazione ottenuti per sonicazione del prepolimero e del nanofiller modificato, eventualmente a temperatura elevata [1]. Sono stati indagati gli effetti dell’agente di cura, delle caratteristiche dell’argilla e del modificante sulle strutture morfologiche ottenute [1, 34-37].

Come riportato da Wang e coworkers in [38], un ruolo fondamentale è rivestito dalla funzione catalitica del sale d’ammonio: essa è legata alla competizione tra le velocità di polimerizzazione intragalleria ed extragalleria, in quanto l’intercalazione può avere luogo solo se la prima è effettivamente competitiva con la seconda.

Risulta evidente come la termodinamica del complesso sistema in esame giochi un ruolo fondamentale nel determinare la struttura morfologica finale, caratterizzata da una diminuzione di entropia nei sistemi intercalati ed in quelli esfoliati nella fase di ingresso del polimero tra le lamelle di nanofiller, alla quale deve contrapporsi un contributo entalpico in grado di rendere spontaneo il processo.

Secondo il modello proposto da Vaia e Giannelis [39-41], il termine entropico deriva dalla somma dei cambiamenti configurazionali associati al polimero ed al silicato lamellare, modificante organico incluso. Essi possono essere determinati a partire da un modello come quello di Flory Huggins modificato, in cui i siti vengono occupati in modo pesato sull'orientazione preferenziale dei cationi di alchilammonio in presenza di due superfici impenetrabili, costituite dagli strati di silicato. Allo stesso modo il "confinamento" delle catene polimeriche viene approssimato mediante un polimero che si può liberamente muovere tra due volumi esclusi, costituiti nuovamente dagli strati di silicato.

Il termine entalpico invece si lega al concetto di campo medio e alla frazione di sito, essendo il numero di contatti per sito di lattice sostituito da un'area di interazione per sito. Questo approccio modificato consente di esprimere il parametro di interazione come energia per unità di area e può essere approssimato da energie superficiali o interfacciali.

In breve, l'energia libera di Helmholtz associata alla separazione degli strati da una galleria non intercalata, di altezza h_0 , ad una interlayer di altezza h che prevede la presenza di polimero intercalato, si può separare in due termini relativi alla variazione di energia interna ΔE associata alla creazione delle nuove interazioni intermolecolari e ad una variazione di entropia combinatoriale ideale ΔS associata ai cambiamenti di configurazione dei vari costituenti:

$$\Delta F = F(h) - F(h_0) = \Delta E - T\Delta S \quad (2.6.1)$$

I maggiori fattori che contribuiscono alla variazione di energia libera sono il confinamento relativo del polimero, le variazioni conformazionali delle catene legate e lo stabilirsi di nuove interazioni intermolecolari tra polimero, catene legate e superficie del silicato. In considerazione del fatto che la superficie di silicato non varia al procedere dell'intercalazione, si può considerare equivalente trattare volumi o distanze e la frazione volumetrica di polimero intercalato, $\hat{\phi}_1$, e di catene di modificante organico legate, $\hat{\phi}_2$, si possono esprimere semplicemente come segue:

$$\hat{\phi}_1 = 1 - \frac{h_0}{h} \quad (2.6.2)$$

$$\hat{\phi}_2 = 1 - \hat{\phi}_1 = \frac{h_0}{h}$$

$\hat{\phi}_1$ passa da un valore nullo iniziale (in corrispondenza ad h_0), precedente all'intercalazione, ad un valore compreso tra 0 e $(1-h_0/2h_\infty)$, essendo h_∞ la lunghezza della catena di modificante completamente estesa ed il vincolo indicato correlato alle ipotesi della teoria del campo medio qui illustrata, sufficiente a coprire uno spettro piuttosto vasto di sistemi nanocompositi.

Le espressioni analitiche di ΔE e ΔS vengono fornite in [40] come segue:

$$\Delta S \approx \Delta S^{chain} + \Delta S^{polymer} \quad (2.6.3)$$

$$\Delta E = A_{sp}^f \varepsilon_{sp} + A_{ap}^f \varepsilon_{ap} + (A_{sa}^f - A_{sa}^i) \varepsilon_{sa} \quad (2.6.4)$$

dove il contributo entropico ΔS è suddiviso nel guadagno entropico derivante dalla maggior spaziatura a disposizione delle catene di modificante nel passaggio da h_0 ad h , definito ΔS^{chain} , e nella perdita di entropia associata al confinamento del polimero inizialmente non vincolato, definita $\Delta S^{polymer}$; la variazione di energia interna ΔE è espressa in termini di area di contatto A_{jk} tra le coppie jk in cui gli indici si riferiscono alle superfici di silicato (s), polimero (p) e modificante (a), essendo ε_{jk} l'energia di interazione tra le coppie jk per unità di area, essendo l'espressione (2.6.4) semplificabile con buona approssimazione ponendo:

$$A_{sp}^f = A_{sa}^f - A_{sa}^i \quad (2.6.5)$$

I calcoli sono svolti sulle stesse grandezze ma per unità di volume, esprimibili per contributo entropico ΔS secondo le equazioni (2.6.6) e (2.6.7):

$$\frac{\Delta S_V^{chain}}{N_A k_B} \approx \frac{1}{\nu_2} \hat{\phi}_2 \ln(c) (\chi_s(h) - \chi_{s0}) \quad (2.6.6)$$

$$\frac{\Delta S_V^{polymer}}{N_A k_B} = -\frac{\hat{\phi}_1}{\nu_1} \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{a_1}{h} \right)^2 - \frac{\hat{\phi}_1}{\nu_1} \sqrt{\frac{3}{m_1}} u \frac{a_1}{h} \quad (2.6.7)$$

in cui N_A e k_B indicano, rispettivamente, il numero di Avogadro e la costante di Boltzmann, ν_1 , m_1 , $\hat{\phi}_1$ ed a_1 indicano il volume molare per segmento, il numero di segmenti per catena, la frazione volumetrica e la lunghezza del segmento del polimero, ν_2 e $\hat{\phi}_2$ indicano il volume molare per segmento e la frazione molare del modificante, c è un fattore legato all'accessibilità dei siti (pari a 0.75 se il numero di coordinazione del lattice $z=4$, tende a 0.5

se $z \rightarrow \infty$), χ_s è il fattore statistico di superficie essendo $\chi_{s0} = \chi_s(h_0)$, u è il parametro adimensionale di volume escluso di Dolan ed Edward.

Il fattore statistico di superficie si può esprimere come da equazione (2.6.8), in cui a_2 è la lunghezza del segmento del modificante:

$$\chi_s(h) = \frac{a_2}{h} \cos^2\left(\frac{\pi h}{2 h_\infty}\right) \quad h < h_\infty \quad (2.6.8)$$

Infine, l'energia interna per unità di volume interlayer si può esprimere come:

$$\Delta e_v = \hat{\phi}_1 \hat{\phi}_2 \frac{b}{Q} \quad (2.6.9)$$

dove:

$$b = \frac{2}{h_0} \varepsilon_{sp,sa} + \frac{2}{r_2} \varepsilon_{ap} \quad (2.6.10)$$

$$Q = 1 - \hat{\phi}_2 \left(1 - \frac{r_1}{r_2} - \frac{r_1}{h_0}\right) \quad (2.6.11)$$

essendo r_i il raggio della superficie di interazione calcolabile come segue:

$$r_i = \sqrt{\left(\frac{v_i}{N_A}\right) \left(\frac{1}{\pi a_i}\right)} \quad (2.6.12)$$

In conclusione [41] è emerso che la perdita di entropia connessa al “confinamento” del polimero, che normalmente inibisce l'intercalazione, deve essere compensata dal guadagno entropico derivante dalla separazione degli strati di silicato. Se la perdita di entropia è maggiore o nel migliore dei casi uguale al guadagno di entropia, sarà l'entalpia a determinare se l'intercalazione possa effettivamente avvenire. Idealmente i polimeri dovrebbero essere polari o contenere gruppi polari in grado di interagire con la superficie del silicato. Se l'entalpia non può compensare la perdita di entropia, l'intercalazione non può avere luogo e il sistema risulterà immiscibile o non disperso. All'aumentare delle interazioni tra polimero e silicato il modello prevede la formazione di ibridi intercalati e poi esfoliati (per interazioni più rilevanti), tendenza confermata dalle prove sperimentali [39-41].

Altri approcci sono stati seguiti da Balazs e coworkers [42] per modellizzare il comportamento di fase, legandolo alla cinetica di intercalazione, concludendo che una struttura realmente esfoliata può essere idealmente ottenuta solo con omopolimeri relativamente corti, con $N < 100$, essendo N il numero di monomeri della catena polimerica.

2.7. PROPRIETA' DEI NANOCOMPOSITI

Le proprietà dei polimeri in cui sono stati dispersi nanofiller di vario tipo (silicati, idrossidi metallici ecc.) spesso presentano prestazioni migliori, anche se questo non è sempre valido [3, 6, 7, 9, 15, 17-20, 23, 43].

Proprietà meccaniche

Esistono molti esempi [1, 3, 6, 9, 20, 23, 26, 31, 41] di incremento del modulo elastico per materiali nanocompositi a matrice polimerica. Uno di questi riguarda un nanocomposito a base di poliammide 6 caricato con montmorillonite: l'incremento del modulo elastico E in funzione del contenuto di filler è illustrato nel grafico di figura 2.7.1.

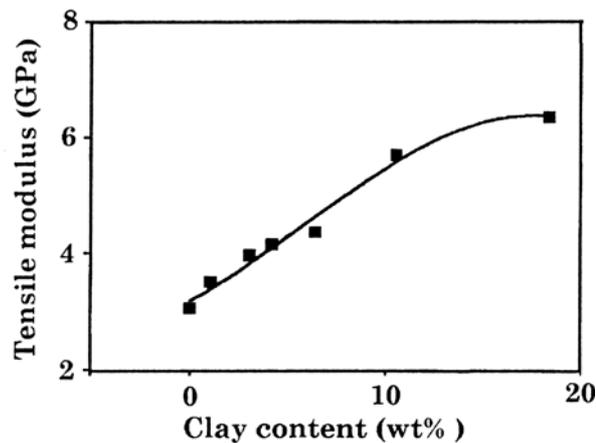


Fig. 2.7.1 - Effetto del contenuto di nanofiller sull'aumento del modulo di Young E di un nanocomposito a base di PA 6 [1].

Per i nanocompositi PA 6 – montmorillonite sono stati evidenziati risultati di tutto rilievo non soltanto per il modulo elastico ma anche per lo sforzo di snervamento, registrando delle flessioni solo per l'allungamento a rottura a contenuto più elevato di montmorillonite (5%) a seguito dell'irrigidimento del materiale. Risultati di così ampio rilievo sono emersi a partire dagli studi e dalle applicazioni pionieristiche che si sono avuti alla Toyota e vengono qui riportati nella tabella 2.7.2 relativamente ad alcuni valori significativi delle prestazioni raggiunte [22].

<i>Materiale</i>	<i>Modulo elastico</i>		<i>Yield stress</i>		<i>Allungamento a rottura</i>	
	<i>[GPa]</i>		<i>[MPa]</i>		<i>[%]</i>	
	Longitudinale	Trasversale	Longitudinale	Trasversale	Longitudinale	Trasversale
Nylon 6	1.2 ± 0.12	1.2 ± 0.14	43.9 ± 3.1	46.4 ± 2.6	264 ± 39	296 ± 48
2% mont.	1.65 ± 0.09	1.64 ± 0.06	58.9 ± 1.9	56.6 ± 2.2	292 ± 49	295 ± 46
5% mont.	2.43 ± 0.13	2.33 ± 0.10	76.1 ± 3.6	66.7 ± 3.0	255 ± 10	240 ± 27

Tab. 2.7.1 - Risultati di prove meccaniche a trazione su nanocompositi PA 6 e montmorillonite a 2 diverse percentuali, confrontate con il solo polimero.

A temperatura ambiente si evidenzia come il modulo sia più che raddoppiato per un contenuto di filler pari al 5%. Dai valori sperimentali riportati non sembra evidenziarsi una direzione preferenziale, essendo i valori longitudinali e trasversali delle varie grandezze meccaniche esaminate molto simili.

Sono state fatte diverse indagini sperimentali a contenuti crescenti di montmorillonite ed il considerevole incremento delle prestazioni meccaniche è stato attribuito alla rigidità delle lamelle d'argilla o all'effetto di vincolo esercitato dalle stesse sulle catene polimeriche [22]. Andamenti analoghi a quelli evidenziati in figura 2.7.1 sono riportati anche per nanocompositi a base di EVA (etilvinilacetato), PA12, resina epossidica reticolata con ammine ecc. [1, 32]. Incrementi enormi del modulo elastico si sono evidenziati con il PMA (polimetacrilato): i nanocompositi ottenuti con silicati modificati con TPM (trietossisililpropilmetacrilato) possono incrementare dalle 10 alle 60 volte il modulo elastico del polimero [44]. Il modulo elastico del nanocomposito della PANI (polianilina) sale da 3 Gpa del solo polimero a 13 Gpa [19]. Per nanocompositi a base di PMMA (polimetilmetacrilato), resine epossidiche reticolate con anidridi e PS (polistirene) l'incremento è molto limitato [1, 6]. Infine, per molti poliuretani sono stati osservati incrementi del modulo elastico fino al 20%, per contenuti di montmorillonite dell'1% [9].

Lo sforzo a rottura può variare anche sensibilmente a seconda della natura delle interazioni tra filler e matrice. Un aumento è stato osservato per nanocompositi a base di PA 6 e PMMA, mentre una diminuzione o una sostanziale indipendenza dalla presenza di nanofiller sono stati osservati nel caso di matrici a base di PP (polipropilene) e PS [1, 3]. In particolare, per nanocompositi a base di PA6 e montmorillonite, è stato osservato un incremento delle resistenze a trazione e flessione dipendente dal contenuto e dall'estensione di filler, attraverso un parametro definito "frazione di regione vincolata", secondo l'equazione seguente [31]:

$$C = 1 - \frac{W}{W_0(1 - C_0)} \quad (2.7.1)$$

dove W è la frazione di energia persa, valutata con misure dinamico-meccaniche, W_0 è quella misurata per il solo polimero e C_0 è il grado di cristallinità del solo polimero. L'aumento dello Yield Stress per un contenuto di montmorillonite del 5% arriva, invece, al 175% [22].

Diverse prove sono state effettuate anche su nanocompositi di PP con ectorite, montmorillonte e mica, paragonandone le prestazioni al composito ottenuto con il talco, che è usato spesso come filler [15]. La resistenza alla trazione migliora da 35 a 39 MPa sia per il nanocomposito con la mica che con la montmorillonite, mentre sono meno efficaci l'ectorite e, soprattutto, il talco. Tali risultati sono stati attribuiti al maggior rapporto di forma delle prime due, che si traduce in migliori prestazioni meccaniche. Il peso del rapporto di forma del nanofiller utilizzato nel rinforzo meccanico a determinare l'incremento di modulo elastico è evidente nella successiva figura 2.7.2.

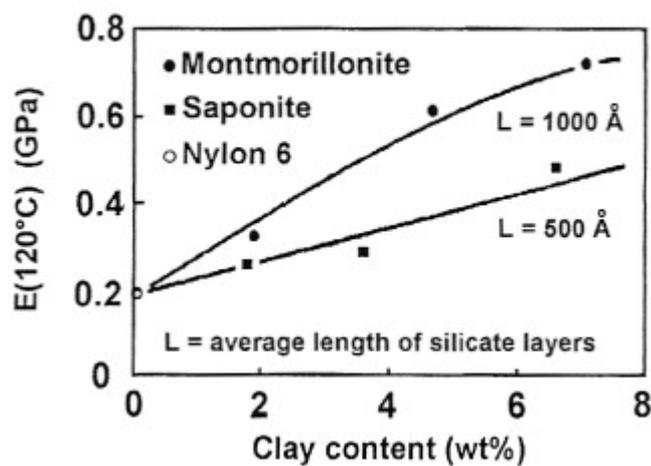


Fig. 2.7.2 - Effetto del rapporto di forma di nanofiller sull'aumento del modulo di Young E di un nanocomposito a base di PA 6 [1].

Per le resine termoindurenti è osservabile un differente comportamento per quelle aventi un'alta temperatura di transizione vetrosa e quelle elastomeriche. Nel primo caso il comportamento del nanocomposito è generalmente più fragile e lo sforzo a rottura diminuisce, mentre nel secondo caso si evidenzia un aumento dello sforzo a rottura, in quanto il materiale diventa più tenace [1, 41, 45]. Per PU con diverse percentuali di segmenti rigidi si sono osservati incrementi massimi di resistenza a rottura fino al 70%, per un contenuto dell'1% di montmorillonite.

Poliuretani nanocompositi preparati con l'1% di montmorillonite hanno evidenziato un aumento dell'allungamento a rottura pari al 70%, grazie alla riduzione di legami idrogeno tra segmenti rigidi delle catene polimeriche, responsabili dell'infragilimento della struttura priva di fillosilicato [9].

Un leggero incremento è stato osservato per nanocompositi di PA6 e montmorillonite al 2%, come da tabella 2.7.1.

Minore è il numero di esempi di letteratura riguardanti prove a flessione. Anche in questo caso si nota un irrigidimento della struttura, tanto più efficace quanto maggiore è il rapporto di forma del nanofiller [26, 46].

Comportamento termico: heat distortion temperature, temperatura di transizione vetrosa, stabilità termica

Come già accennato, i risultati ottenuti dalla Toyota con i nanocompositi a base di PA6 hanno dimostrato un miglioramento apprezzabile di molte prestazioni, tra le quali l'heat distortion temperature, il cui valore è salito di 90 °C per il corrispondente nanocomposito preparato con montmorillonite organicamente modificata [26]. Risultati analoghi sono stati ottenuti per nanocompositi a base di PP e PLA (acido polilattico) [26].

Per quanto riguarda la temperatura di transizione vetrosa non tutti gli esempi di letteratura riportano incrementi correlati alla presenza di strutture inorganiche esfoliate/intercalate. Tra questi vi sono i risultati di Kim e coautori [47], che riportano un aumento della temperatura di transizione vetrosa per matrici epossidiche caricate con montmorillonite modificata, il cui effetto è quello di aumentare la T_g rispetto alla matrice di base, anche se sottoposte all'effetto plasticizzante del vapor acqueo. Al contrario, una diminuzione della T_g per nanocompositi a matrice epossidica è riportata in [38] e [48].

Una marcata dipendenza della temperatura di fusione dalla frazione volumetrica di nanofiller, che pare abbassarne l'onset in ragione della concentrazione, è riportata in [1].

Infine, diversi studi hanno affrontato la questione della stabilità termica dei nanocompositi, spesso migliorata rispetto a quella della matrice di base nel caso di PMMA, EVA, PS, PCL, BAP (poliestere alifatica biodegradabile), PDMS (polidimetilsilossano), resine epossidiche, come riportato in [1, 26].

Caratteristiche reologiche

Le caratteristiche reologiche dei nanocompositi giocano un ruolo fondamentale nel determinarne processabilità e possibilità di impiego ai processi industriali.

Nel caso dei nanocompositi termoplastici esse sono determinate sia dalle interazioni polimero-lamelle di silicato che dalla struttura mesoscopica che le lamelle sono in grado di originare. Esse possono essere distribuite in modo casuale nella matrice polimerica o allineate nella direzione del flusso, a seconda del campo di moto imposto al fuso polimerico [49]. Infatti i nanocompositi tendono ad assumere un ordine orientazionale dovuto all'applicazione di campi di moto e, di conseguenza, la loro risposta reologica cambia in modo anche marcato [50-55], analogamente a quanto si osserva per altri fluidi complessi [56-58].

In particolare, campi di moto oscillatorio caratterizzati da elevate ampiezze di oscillazione (LAOS) producono un'orientazione preferenziale delle lamelle, con una risposta viscoelastica lineare di tipo liquid-like [58-60].

In assenza di campi di moto, è stata osservata una transizione ad un comportamento solid-like nella risposta viscoelastica lineare [33, 50, 52-54, 58, 59, 61-65] al di sopra di una concentrazione critica di nanofiller: questa transizione è stata attribuita al raggiungimento del limite di percolazione, caratterizzato dalla formazione di un network tridimensionale da parte del filler. Esso si esplica con una tendenza di G' a raggiungere una debole dipendenza dalla frequenza per bassi valori della stessa, fino al raggiungimento di valori di plateau che appaiono ad esempio in figura 2.7.3, dove è descritto l'andamento dello spettro meccanico di nanocompositi a matrice costituita da un copolimero stirene – anidride maleica, per vari contenuti di montmorilloniti [35]. Risulta evidente l'incremento dell'effetto di strutturazione con la concentrazione della fase dispersa.

Tale fenomeno è stato anche confermato dalla presenza di un yield stress finito nelle curve di viscosità contro shear stress ottenute da misure in continuo [49, 58, 62].

Al contrario, il comportamento viscoelastico non lineare è definito dalle interazioni tra polimero e silicato lamellare, dove quelle di “end tethering” producono effetti di strain hardening, mentre interazioni di entità inferiore inducono una risposta shear thinning [52-54, 58, 62, 63].

Gli studi reologici riportati in letteratura si riferiscono prevalentemente alla reologia dei fusi polimerici, mentre il comportamento degli ibridi nanostrutturati termoindurenti, di fatto, non è stato praticamente indagato, salvo alcuni sporadici esempi. Essi riportano di fatto scarse deviazioni dal comportamento Newtoniano [66].

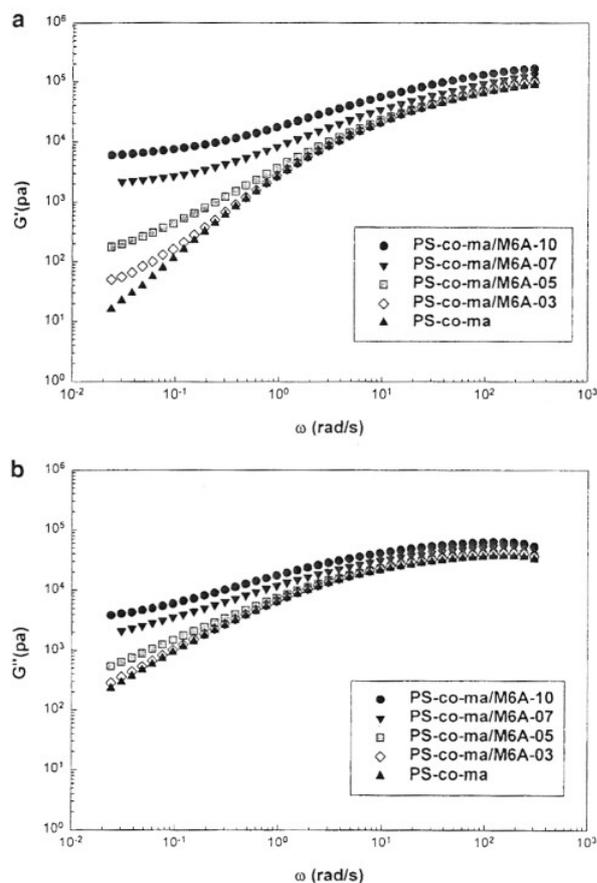


Fig. 2.7.3 – Spettri meccanici dei nanocompositi tra copolimero a base di stirene e anidride maleica e di montmorillonite modificata, a diversi contenuti di nanofiller.

Resistenza al fuoco

In letteratura sono riportati molti esempi di miglioramento delle proprietà di resistenza e reazione alla fiamma. In particolare, si sono rilevati una diminuzione dell'Heat Release Rate e migliorate proprietà di autoestinzione ed intumescenza, che riguardano matrici polimeriche come PA, policaprolattame, poliammide, PTFE, PE, PP, EVA, resine epossidiche, eventualmente in combinazione con ritardanti di fiamma convenzionali ad amplificarne l'effetto [67-76]. In figura 2.7.4 è rappresentato un esempio di diminuzione di Heat Release Rate imputabile alla presenza di nanofiller di montmorillonite a due diversi contenuti su matrice di PP. Risulta evidente la scomparsa del picco ed il maggior ritardo evidenziabile per il nanocomposito a concentrazione maggiore.

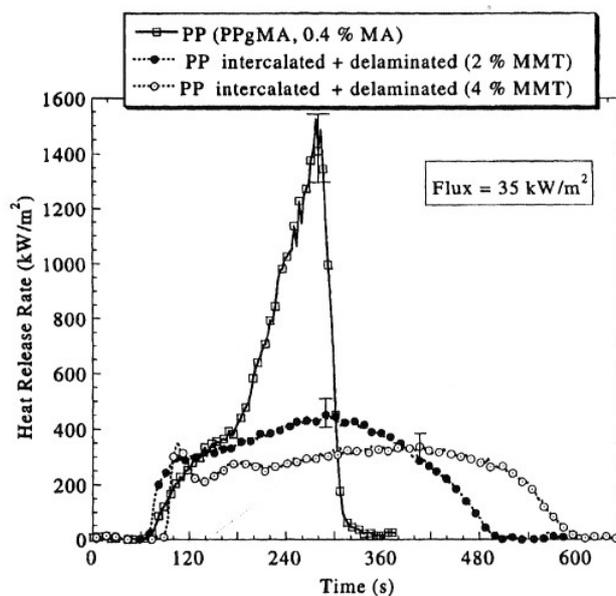


Fig. 2.7.4 – Heat Release Rate di una matrice di Polipropilene in confronto a nanocompositi a base di montmorillonite ottenuti con la stessa matrice [67].

Gli effetti che migliorano la velocità di rilascio di calore in particolare possono essere sintetizzabili come segue:

- formazione di una barriera di char, cioè di residuo carbonioso che protegge il materiale sottostante dal calore esterno
- effetto barriera per i gas derivanti dalla combustione del polimero e per l'ossigeno presente nell'atmosfera
- variazione del meccanismo di reazione nel corso della degradazione.

Permeabilità

Esistono molti esempi in letteratura relativi alle proprietà di barriera conferiti dai nanofiller lamellari a diverse matrici polimeriche, tra le quali diverse gomme, poli-ε caprolattame, poliammidi, PET, poliammidi, acido polilattico [1, 9, 26, 41, 47, 77]. Per quanto concerne l'assorbimento d'acqua, tuttavia, è stato riscontrato sia in resine vinilesteri che epossidiche che la presenza di argille lamellari è in grado di ridurre il coefficiente di diffusione, ma il contenuto d'acqua all'equilibrio cresce con la concentrazione di nanofiller, per lo meno per le vinilesteri [47].

Le proprietà di barriera sono imputabili principalmente all'elevato rapporto di forma delle lamelle di nanofiller, in grado di aumentare la tortuosità del cammino delle molecole di gas o d'acqua nella loro diffusione attraverso il nanocomposito secondo il modello schematizzato in

figura 2.7.4. In base a questo modello la conformazione esfoliata, a maggior rapporto di forma, è in grado di conferire maggiori proprietà di barriera rispetto alla morfologia intercalata.

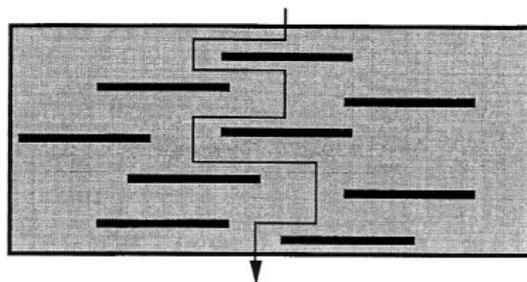


Fig. 2.7.4 – Modello di rappresentazione dell'aumento di tortuosità dovuto alla presenza delle lamelle di nanofiller [9].

Nel caso in cui la diffusione delle molecole di gas avvenga in direzione perpendicolare all'orientazione delle lamelle, come schematizzato in figura 2.7.4, si possono scrivere delle relazioni che si riferiscono al fattore di tortuosità τ , definito come il rapporto tra la distanza effettiva d' , che una molecola di gas o acqua deve percorrere nel suo percorso diffusivo nel nanocomposito, rispetto alla distanza d che dovrebbe percorrere in assenza di nanofiller:

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{W} \Phi_s \quad (2.7.2)$$

dove L , W e Φ_s sono, rispettivamente, larghezza, lunghezza e frazione volumetrica del nanofiller. In questi termini il cambiamento della permeabilità prodotto dalla tortuosità del cammino diffusivo si può esprimere come:

$$\frac{P_s}{P_p} = \frac{1 - \Phi_s}{\tau} \quad (2.7.3)$$

essendo P_s e P_p , rispettivamente, le permeabilità del nanocomposito e del polimero puro.

Anche se l'analisi dei processi diffusivi all'interno del nanocomposito meriterebbe certamente un approfondimento, questo argomento viene tralasciato in quanto esula dagli obiettivi del presente lavoro di tesi.

Caratteristiche elettriche

Le proprietà elettriche dei nanocompositi possono essere suddivise in due classi, dipendenti dalla tipologia di materiali costituenti, legati a loro volta agli obiettivi di applicazione.

Si possono riscontrare esempi di nanocompositi ad elevata conducibilità elettrica, in grado di condurre ioni (polimeri elettroliti) o elettroni: nel primo caso la corrente elettrica è assicurata dalla presenza di ioni associati ai polimeri, come per il polietilenossido, mentre nel secondo

caso le matrici polimeriche sono caratterizzate dalla presenza di doppi legami coniugati come per il poliacetilene, la polianilina, polipirrolo o il politiofene [78].

Esiste poi una classe di nanocompositi, definiti sinteticamente come “nanodielettrici”, che sono caratterizzati da migliori proprietà di isolamento elettrico rispetto alla matrice polimerica. Essi stanno riscuotendo un crescente interesse nella comunità scientifica internazionale [79], anche se è ancora limitato il numero di pubblicazioni che li riguardano e che riportino, in particolare, i risultati di prove sperimentali di caratterizzazione del loro comportamento. Le attuali interpretazioni teoriche del comportamento dei nanodielettrici si fondano sui lavori di Lewis [80-82]. Esse pongono particolare attenzione all’influenza delle interfacce filler-matrice polimerica, la cui estensione diventa enormemente maggiore nel passaggio da filler micrometrici a quelli nanometrici. Ricorrendo alle teorie classiche di Debye e Onsager [83], la valutazione delle proprietà dielettriche dei materiali prevede, in generale, il passaggio dalla caratterizzazione a livello microscopico proprio dei dipoli molecolari, tramite un’operazione di “integrazione”, alla determinazione di proprietà macroscopiche, quali la permittività dielettrica. La scienza dei materiali nanocompositi dovrà percorrere un ulteriore passo intermedio, che prenda appunto in considerazione le strutture mesoscopiche che si vengono a creare in seguito alle complesse interazioni tra superficie del silicato, modificante organico e matrice polimerica.

Per riportare alcuni risultati relativi alle resine epossidiche, è stato osservato un aumento del fattore di dissipazione $\tan\delta$ con la temperatura, che è inferiore nel nanocomposito rispetto a quello che si osserva per la matrice di base, in particolare per strutture intercalate [84]. Ci si aspetta, però, che essi introducano migliori prestazioni anche in termini di accumulo di carica, resistività superficiale e volumetrica, rigidità dielettrica e, soprattutto, al treeing elettrico ed alle scariche parziali, per un motivo connesso alla tortuosità del cammino che dovrebbero seguire le scariche in presenza di filler ad elevati rapporti di forma ed a rigidità dielettrica superiore a quella della matrice polimerica, in analogia a quanto detto per l’effetto barriera a gas e vapor acqueo [85].

Rimane da menzionare l’importanza attribuita alla purificazione dei nanofiller prima della preparazione dei nanocompositi. La modifica organica, infatti, può dare origine alla presenza di residui di reazione che influiscono pesantemente sulle prestazioni finali del nanocomposito, come è stato dimostrato nel caso di nanocompositi a base di EVA e diversi tipi di miche e montmorilloniti [86].

BIBLIOGRAFIA

1. M. Alexandre, P. Dubois, *Mater Sci Eng* 2000;**28**:1.
2. M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, *Macrom Mate Eng* 2000;**279**:1.
3. J. W. Gilman, *Appl Clay Sci* 1999;**15**:31.
4. G. Chen, Y. Ma, Z. Qi, *Scripta Materialia* 2001;**44**:125.
5. M. P. Eastman, E. Bain, T. L. Porter, K. Manyoats, R. Whitehorse, R.A. Parnell, M. E. Hagerman, *Appl Clay Sci* 1999;**15**:173.
6. M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. H. Kim, T. Kotaka, H. Tateyama, *Polymer* 2000;**41**:3887.
7. G. Chen, X. Chen, Z. Lin, W. Ye, *J Mater Sci Letters*1999;**18**:1761.
8. N. Ogata, S. Kawage, T. Ogihara, *Polymer* 1997;**38**(29):5115.
9. Y. I. Tien, K. H. Waei, *Polymer* 2001;**42**:3213.
10. T. Agag, T. Koga, T. Takeichi, *Polymer* 2001;**42**:3399.
11. X. Fu, S. Qutubuddin, *Polymer* 2001;**42**:807.
12. S. W. Kim, W. H. Jo, M. S. Lee, M. B. Ko, J. Y. Jho, *Polymer* 2001;**42**:9837.
13. D. J. Shu, Y. T. Lim, O. O. Park, *Polymer* 2000;**41**:8557.
14. H. H. Murray, *Appl Clay Sci* 2000;**17**:207.
15. A. Oya, Y. Kurokawa, H. Yasuda, *J Mater Sci* 2000;**35**:1045.
16. E. Duguet, "Introduction to Hybrid Organic-Inorganic Materials", *Chap. 6*, University of Bordeaux (2000).
17. E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, *Adv Polym Sci* 1999;**138**:107.
18. K. Jordens, "*Part II. Polymer-Clay Nanocomposite Literature*"1999;Chap. 2:37.
19. E. P. Giannelis, *JOM* 1992:28.
20. S. J. Dahman, *New Plastic Asia 2000*, 7th March 2000.
21. X. Kornmann, "Synthesis and characterisation of thermoset-clay nanocomposites", *PhD Thesis*, Division of Polymer Engineering, Lulea University of Technology, Lulea (2000).
22. J. S. Shelley, P. T. Mather, K. L. De Vries, *Polymer* 2001;**2**:5849.
23. P. C. Le Baron, Z. Wang, T. J. Pinnavia, *Appl Clay Sci* 1999;**15**:11.
24. K. A. Karrado, *Appl Clay Sci* 2000;**17**:1.
25. F. Dabrowski, S. Bourbigot, R. Delobel, M. Le Bras, *Eur Polym J* 2000 ;**36** :273.
26. S. S. Ray, M. Okamoto, *Progr Polym Sci* 2003;**28**:1539.
27. K. Jordens, "*Epoxy-Clay Nanocomposites*" 1999;Chap. 6:182.
28. V. Prévot, C. Forano, J. P. Besse, *Appl Clay Sci* 1999;**15**:31.

29. J.P. Lemmon, M. M. Lerner, Solid State Comm 1995;**94**(7):533.
30. T. K. Chen, Y. I. Tien, K. H. Wie, Polymer 2000;**41**:1345.
31. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J Mater Res 1993;**8**(5):1185.
32. G. M. Kim, D. H. Lee, B. Hoffmann, J. Kressler, G. Stoppelmann, Polymer 2001;**42**:1095.
33. B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Thomann, C. Friedrich, R. Mullaüpt, Macromol Rapid Comm 2000;**21**:57.
34. Kornmann X., Lindberg H., Berglund L. A., Polymer 2001;**42**:4493.
35. Zilg C, Mülhaupt R, Finter J. Macromol Chem Phys 1999;**200**:661.
36. Becker O., Simon G. P., Varley R. J., Halley P. J., Polym Eng Sci 2003; **43**(4):850.
37. Le Pluart L., Duchet J., Sautereau H., Polymer 2005 ;**46** :12267.
38. Z. Wang, J. Massam e J. Pinnavaia in “*Epoxy-Clay Nanocomposites*” New Jork Wiley 2000;Chap. 7:127.
39. Vaia R. A., Giannelis E. P., Macromolecules 1997;**30**:8000.
40. Vaia R. A., Giannelis E. P., Macromolecules 1997;**30**:7990.
41. Giannelis EP. Adv. Mater. 1996;**8**(1):29.
42. Balazas, V. V. Ginzburg, Y. Lyatskaya, C. Singh, E. Zhulina in “*Epoxy-Clay Nanocomposites*” New Jork Wiley 2000;Chap. 14:281.
43. R. A. Vaia, T. B. Tolle, G. F. Schmitt, D. Imeson, R. J. Jones, SAMPE J 2001 ;**37** (6):24.
44. Z. Pu, J. E. Mark, J. M. Jethmalani, W. T. Ford, Polym Bull 1996;**57**:545.
45. Wang Z., Pinnavaia T. J., Chem Mater 1998;**10**:3769.
46. K. Yasue, S. Katahira, M. Yoshikawa, K. Fujimoto, in “*Epoxy-Clay Nanocomposites*” New Jork Wiley 2000;Chap. 6:111.
47. Kim J. K., Hu C., Woo R.S.C., Sham M. L., Comp Sci Tech 2005;**65**:805.
48. Sun Y., Zhang Z., Moon K. S., Wong C P., J Polym Sci, Polym Phys 2004;**42**:3849.
49. Krishnamoorti R, Silva AS. in “*Epoxy-Clay Nanocomposites*” New Jork Wiley 2000;Chap. 15:315.
50. Krishnamoorti R, Vaia RA, Giannelis PA. Chem Mater 1996;**8**:1728.
51. Wagener R, Reisinger TJG. Polymer 2003;**44**:7513.
52. Kotsilkova R. Mech Time-Dependent Mater 2002;**6**:283.
53. Krishnamoorti R, Ren J, Silva AS. J Chem Phys 2001;**114**(11):4968.
54. Wu D, Wu L, Zhank M, Wu L. Eur Polym J 2007;**43**:1635.

55. Okamoto M, Nam PH, Maiti P, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A. Nano Letters 2001; **1**(6):295.
56. Hyun K, Kim SH, Ahn Kh, Lee SJ. J Non-Newtonian Fluid Mech 2002;**107**:51.
57. Sim HG, Ahn KH, Lee SJ. Lee SJ. J Non-Newtonian Fluid Mech 2003;**112**:237.
58. Krishnamoorti R, Yurekli K. Curr Opin Colloid Interface Sci 2001;**6**:464.
59. Lim YT, Park OO. Rheol. Acta 2001;**40**:220.
60. Lim YT, Park OO. Macromol. Rapid Commun. 2000;**21**:231.
61. Krishnamoorti R, EP Giannelis. Macromolecules 1997;**30**:4097.
62. Mitchell CA, Krishnamoorti R. J Polym Sci B Polym Phys 2002;**40**:1434.
63. Lee KM, Han CD. Polymer 2003;**44**:5573.
64. Li J, Zhou C, Wang G, Zhao D. J Appl Polym Sci 2003;**89**:318.
65. Zhao J, Morgan AB, Harris JD. Polymer 2005;**46**:8641.
66. Becher O, Sopade P, Bourdonnay R, Halley P, Simon GP. Polym Eng Sci 2003;**43**(10):1683.
67. Gilman J. W., Kashiwagi, T, in “*Epoxy-Clay Nanocomposites*” New Jork Wiley 2000;Chap. 10:194.
68. “*Polymeric nanocomposite material flame retarded, process for preparation and use thereof*”, Zammarano M., Mantovani F., Franceschi M., European Patent **EP1469034**, pubbl. date 20/10/2004 (2004).
69. Beyer G., *Plastic and compounding* 2002;22.
70. Gilman J.W., Appl Clay Sci 1999;**15**:31.
71. Gilman J.W. , Harris R.H. jr , Shields J.R. , Kashiwagi T. Morgan A.B. Polym Adv Tech 2006;**17**:263.
72. Morgan A.B., Harris R.H., Kashiwagi T., Chyall L.J., Gilman J.W Fire and Materials 2002;**26**:247.
73. Riva A., Zanetti M., Braglia M., Camino G., Falqui L. Polym degr stab 2002;**77**:299.
74. Bourbigot S., Duquesne S., Jama C. Macrom Symp 2006;**233**:180.
75. Zanetti M., Camino G., Canadese D., Morgan A.B., Lamelas F. J., Wilkie C.A. Chem Mater 2002;**14**:189.
76. Zanetti M., Kashiwagi T., Falqui L., Camino G. Chem Mater 2002;**14**:881.
77. Matayabas, J. C., Turner S. R., in “*Epoxy-Clay Nanocomposites*” New Jork Wiley 2000;Chap. 11:207.
78. Ruiz-Hitzky, Aranda P., in “*Epoxy-Clay Nanocomposites*” New Jork Wiley 2000;Chap. 2:19.

79. Dissado L. A., Fothergill J. C., "Editorial", IEEE Trans Electr Insul 2004;**11**(5):737.
80. Lewis T. J., IEEE Trans Electr Insul 1994;**1**(1):812.
81. Lewis T. J., IEEE Trans Electr Insul 2004;**11**(5):739.
82. Lewis T. J., "*Interfacies and nanodielectrics are synonymous*", International Conference on Solid Dielectrics 2004.
83. Watson W. K., IEEE Trans Electr Insul 1995; **2**(5):915.
84. Imai T., Hirano Y., Hirai H., Kojima S., Shimizu T., "*IEEE International Symposium of Electrical Insulation*" 2002:379.
85. Vogelsang R., Brutsch R., Farr T., Frohlich K., "*IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*" 2002:946.
86. Montanari G. C., Cavallini A., Guastavino F., Coletti G., Schifani R., Di Lorenzo Del Casale M., Camino G., Deorsola F., "*IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*" 2004:318.

CAPITOLO 3

ATTIVITÀ SPERIMENTALE

3. 1. MATERIALI E FORMULAZIONI

Nella descrizione dei materiali utilizzati nella preparazione dei nanocompositi, così come delle metodologie di preparazione sono state distinte due grandi categorie in virtù della loro destinazione d'uso piuttosto che delle loro caratteristiche chimiche o morfologiche:

(a) nanocompositi a base di **montmorillonite** ed **idrotalcite**

(b) nanocompositi a base di **mica**.

Entrambe le categorie sono state testate su matrici epossidiche o a funzionalità epossidica per poter meglio indagare gli effetti dell'impiego di diversi tipi di nanofiller e dei loro modificanti, oltre che per le caratteristiche stesse delle matrici, particolarmente indicate per gli impieghi individuati nel settore dei coating.

I nanocompositi del primo tipo, in particolare, sono stati scelti e preparati per esaminare le connessioni tra struttura morfologica e comportamento reologico, in vista di potenziali impieghi con tecnologia di spalmatura. Quelli a base di mica, invece, sono stati specificatamente studiati e messi a punto per impieghi come isolanti elettrici su fili o piattine di rame impregnabili con la tecnologia VPI (Vacuum Pressure Impregnation).

Le operazioni di preparazione si sono spesso intrecciate con le prove di caratterizzazione dei sistemi e con le analisi dei risultati, avendo come obiettivo non solo quello di mettere a punto formulazioni adatte a specifici impieghi, ma anche quello di costruire così una base di conoscenze, composta da dati sperimentali e ipotesi interpretative tra loro consistenti, capace di offrire spunti scientifici ed applicativi di più ampio e generale interesse.

Come già è stato anticipato, per la preparazione dei nanocompositi sono state utilizzate matrici prevalentemente epossidiche, aventi diverse viscosità e flessibilità di catena.

In particolare è stata usata la resina epossiterminata EC 97 (Camattini SpA, Italia), particolarmente flessibile, la più rigida DER 331 (Dow Chemicals Company, USA) (diglicidil etere del bis-fenolo A) e le Dolph 7802/A e PDR 2130 (Albesiano SISA, Italia), queste ultime particolarmente adatte ad utilizzi negli isolanti elettrici, essendo la seconda meno viscosa della prima con 0.85 Pa*s contro i 2.4 Pa*s della 7802/A. La resina EC 97 è un poliuretano epossiterminato estremamente flessibile, con densità (a 25°C) pari a 1.10÷1.15 g/cm³ e Peso Equivalente pari a 207.2. La DER 331 è una resina epossidica del classico tipo DGEBA,

piuttosto rigida, con una densità (a 25°C) pari a 1.16 g/cm³ ed un Peso Equivalente pari a 182÷192. La struttura chimica di quest'ultima è rappresentata in figura 3.1.1, mentre quella delle altre resine non sono state rese disponibili dai fornitori.

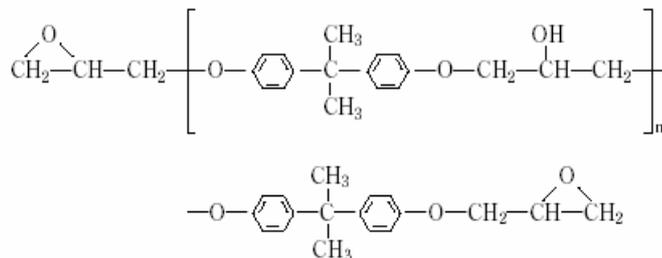


Fig. 3.1.1 – Formula della resina DER 331.

Le resine 7802/A e PDR2130 sono state fornite senza la silice, che è invece presente nelle formulazioni commerciali, proprio perché ci si proponeva di sostituire la silice, totalmente o soltanto in parte, con nanofiller a base di mica, in misura sufficiente a superare la concentrazione di soglia, di cui si parlerà nel Capitolo 4, alla quale il sistema assume un comportamento fortemente pseudoplastico, proprio in virtù del contributo della fase solida aggiunta alla resina. Per ragioni che verranno meglio illustrate nello stesso capitolo, si è reso necessario ricorrere comunque all'aggiunta di un quantitativo di silice in grado di strutturare opportunamente il nanocomposito. Ulteriori additivi in grado di migliorare la dispersione, la bagnabilità ed a ridurre la presenza di bolle d'aria possono essere utilmente impiegati nella formulazione completa delle resine nanocomposite.

Come nanofiller sono stati usati fillosilicati e idrossidi lamellari, in particolare montmorillonite, mica e idrotalcite, le cui strutture sono rappresentate in figura 3.1.2. Si noti che gli ioni presenti nelle intragallerie dei fillosilicati sono cationi, mentre sono anioni nel caso degli idrossidi lamellari che, per questo, sono classificati, anche se impropriamente, come “argille anioniche” per giustapporli ai primi. I fillosilicati sono detti anche silicati lamellari 2:1, in quanto sono costituiti da due strati esterni tetraedrici interconnessi di SiO₄, ed uno strato interno a struttura ottaedrica contenente cationi metallici del tipo Al³⁺ o Mg²⁺ e gruppi idrossilici. Poiché non tutti i siti ottaedrici sono occupati da cationi, ne risultano strati di silicati a carica negativa, che vengono bilanciati dai contro-ioni a carica positiva come Na⁺, Ca²⁺, K⁺ ecc presenti negli spazi intralamellari, in grado di dare origine a forti legami ionici tra strati adiacenti. Sono tali ioni presenti nelle gallerie che possono essere sostituiti con ioni organici di dimensioni maggiori al fine di rendere più organofiliche le argille e, pertanto, più

compatibili con matrici organiche quali quelle epossidiche impiegate nel presente lavoro e adatte alla formazione di nanocompositi. La struttura generale dei fillosilicati lamellari 2:1 è rappresentata in figura 3.1.2.(a), mentre le formule generali per la montmorillonite e la mica muscovite sono riportate, rispettivamente, in (3.1.1.1) e (3.1.1.2):



Nel caso degli idrossidi lamellari, invece, essi sono caratterizzati dalla presenza di strutture ottaedriche cristalline del tipo brucite e la formula generale può essere sintetizzata nel modo seguente:



dove la parziale sostituzione isomorfa di un metallo bivalente M^{2+} con un metallo trivalente M^{3+} si traduce nella presenza di cariche positive, controbilanciate da anioni idrati, come in figura 3.1.2 (b):

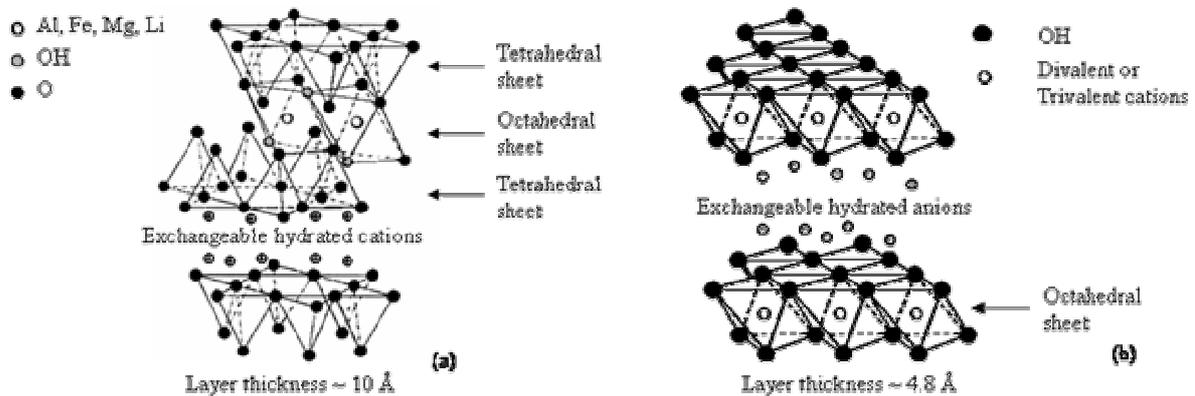


Fig. 3.1.2 - Strutture dei fillosilicati lamellari quali miche e montmorilloniti (a) e degli idrossidi lamellari doppi quali l'idrotalcite (b).

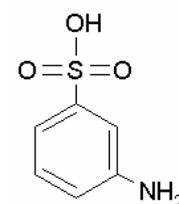
Alcuni filler sono stati forniti già organicamente modificati (Cloisite 30B, Dellite AP, Somasif MTE ed MAE), mentre l'idrotalcite è stata modificata in laboratorio (ABS Mg61). Alcune miche, tra quelle esaminate nel presente lavoro di tesi, sono state prese in considerazione in quanto indicate dai fornitori come particolarmente adatte agli scopi, in virtù della loro compatibilizzazione di tipo organico (Epoxy Silane Modified Mica) o inorganico (Askat 2 Mica), ma tali caratteristiche e proprietà sono state poi smentite dalle analisi effettuate.

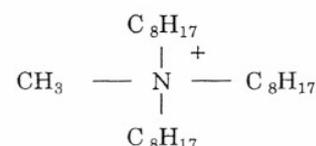
La modifica chimica effettuata in laboratorio presso la Cimteclab s.r.l. è stata basata su uno

scambio ionico in mezzo acido di un precursore di magnesio-alluminio carbonato (Sasol Mg61HT), condotto in reattore agitato a 50°C, per due ore, con pH acido ≈4.

I modificanti organici ed i nomi commerciali dei nanofiller presi in considerazione nel piano sperimentale sono brevemente sintetizzati in tabella 3.1.1.

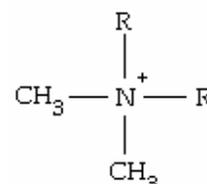
NANOFILLER	NOME COMMERCIALE	MODIFICANTE ORGANICO
MONTMORILLONITE	Cloisite 30B (Southern Clay Products Inc., Usa)	Sale d'ammonio quaternario: metil-tallow-bis2idrossietil-ammonio quaternario (prevalentemente C18: 65% C18, 30% C16, 5% C14:
		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
IDROTALCITE	Dellite AP (Laviosa Chimica Mineraria, Italia)	Ammina primaria: dodecil ammonio con catena alifatica C12:
	ABS – Mg 61 (Cimteclab srl, Italia)	 Amminobenzensolfonato, modificante aromatico la cui lunghezza è stata stimata in circa 8.5 Å :
MICA	GLIMMER MICA N (Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH, Austria)	/
	ASKAT 2 MICA (Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH, Austria)	/
	SOMASIF MTE (CBC CO LTD. Japan)	Triottilmetilammonio





SOMASIF MAE
(CBC CO LTD. Japan)

Dimetil-dialchil-ammonio:



**KINGS MOUNTAIN
MICA**

(Zemex Industrial
Minerals, USA)

**EPOXY SILANE
MODIFIED MICA**

(Zemex Industrial
Minerals, USA)

SUZORITE MICA

(Zemex Industrial
Minerals, USA)

/

Dalle analisi è risultato che di fatto la modifica con epossilano non esisteva

/

Tab. 3.1.1 – Nanofiller usati nella preparazione dei nanocompositi.

Per quanto riguarda la montmorillonite i filler presi in considerazione sono stati scelti, nel caso della Cloisite 30B, considerando la dimensione del modificante e la presenza di un gruppo OH, fattori entrambi particolarmente adatti per la compatibilizzazione con le matrici epossidiche, nel caso della Dellite AP, per la modifica con ammina primaria che, nonostante la lunghezza inferiore della catena (C₁₂ contro C₁₈), dovrebbe agevolare l'ingresso di polimeri epossidici tra le lamelle.

L'idrotalcite era stata modificata con diverse molecole organiche ma la sostituzione con amminobenzensolfonato è risultata particolarmente efficace nell'aumentare la distanza basale e adatta a migliorare la stabilità termica e dunque ad impieghi come ritardante di fiamma.

Ulteriori dati che possono essere considerati utili nell'interpretazione dei risultati delle prove sperimentali riguardano la granulometria dei filler analizzati, espressi in termini di distribuzione granulometrica (PSD) e di area superficiale, la capacità di scambio ionico (CEC) e il rapporto di forma. Essi sono riportati, ove disponibili, in tabella 3.1.2.

Filler	PSD	Area superficiale	CEC	Rapporto di forma
Cloisite 30B	Vedi figura (3.1.3)	750 m ² /g	90 meq/g	1:70 ÷ 1:15
Dellite AP				
ABS Mg61	Dimensione media 6 μm	16 m ² /g		
Glimmer Mica N	Vedi figura (3.1.3)			1:20 ÷ 1:30
Askat 2 Mica	Vedi figura (3.1.3)			1:20 ÷ 1:30
Somasif MTE	50% con dimensione < 5÷7 μm		120 meq	
Somasif MAE	50% con dimensione < 5÷7 μm		120 meq	
Kings Mountain Mica	Dimensione media 23μm	5,4 m ² /g		1:8
Epoxy Silane Modified Mica	Dimensione media 33μm	4.3 m ² /g		1:10
Suzorite Mica	Dimensione media 6μm			

Tab. 3.1.2 – Informazioni disponibili sui filler impiegati. Le caselle grigie indicano l'indisponibilità del dato.

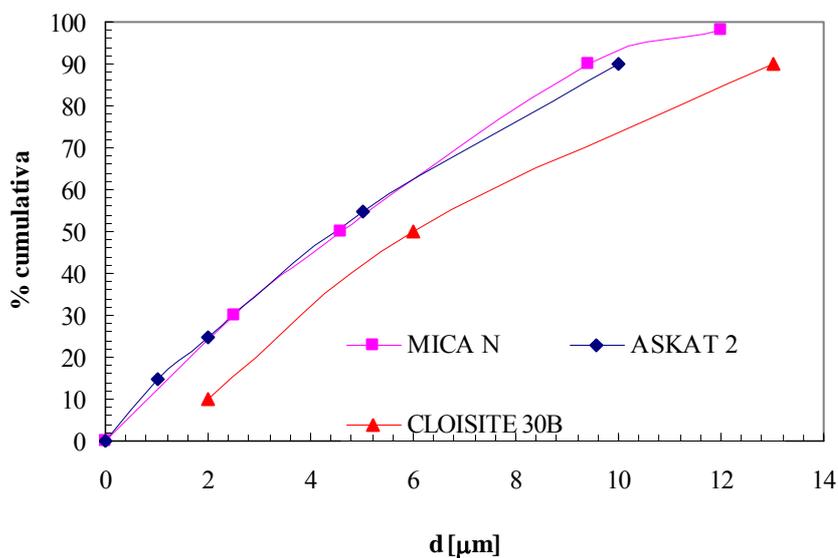


Fig. 3.1.3 Distribuzione granulometrica di tre filler Glimmer Mica N, Askat 2 Mica e Cloisite 30B

La tabella 3.1.3 riporta le sigle che verranno usate in seguito per identificare i vari nanocompositi preparati, in base all'accoppiata matrice-nanofiller modificato: la parte (a) si riferisce ai sistemi contenenti montmorillonite o idrotalcite, la parte (b) a quelli con mica.

(a)	NANOFILLER MODIFICATO		
MATRICE POLIMERICA	Cloisite 30B	Dellite AP	ABS Mg61
EC 97	EB	ED	EH
DER 331	DB	DD	DH

(b)	NANOFILLER MODIFICATO						
MATRICE POLIMERICA	Glimmer Mica N	Askat 2 Mica	Somasif MTE	Somasif MAE	Kings Mountain Mica	Epoxy Silane modifie Mica	Suzorite Mica
DOLPH 7802/A	CCN	CCA2	CCMT	CCMA	CCKM	CCES	CCS
DOLPH 2130	21N	21A2	21MT	21MA	21KM	21ES	21S

Tab. 3.1.3 – Nanocompositi preparati ed abbreviazioni identificative .

Ove non disponibili, le densità reali dei nanofiller utilizzati sono state misurate, mediante picnometro ad elio, per identificare con precisione il contenuto di argilla/idrossido nel nanocomposito, pesando il rapporto agente modificante/filler inorganico, in ragione delle rispettive densità. I valori misurati (M) o riferiti alle schede tecniche (ST) sono riportati nella tabella 3.1.4.

NANOFILLER PRIMA E DOPO LA MODIFICA	DENSITÀ REALE ρ [g/cm ³]
Montmorillonite sodica	2,56 (M)
Dellite AP	2,17 (M)
Cloisite 30B	1,48 (M)
Idrotalcite Mg 61	2,21 (M)
Mg 61 modificata con ABS	1,79 (M)
Glimmer Mica N	2,85 (ST)
Askat 2 Mica	2,85 (ST)
Somasif MTE	1,45 (M)
Somasif MAE	1,45 (M)
Kings Mountain Mica	2,82 (ST)
Epoxy Silane Modified Mica	2,82 (ST)
Suzorite Mica	2,9 (ST)

Tab. 3.1.4 – Densità reali dei nanocompositi preparati.

I materiali usati nella reticolazione dei campioni di cui sono stati prodotti dei campioni solidi sono sostanzialmente due:

- un polioossipropilene ammino terminato, la Jeffammina 230 della Huntsmann:

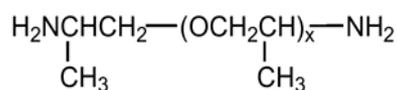


Fig. 3.1.4 – Struttura dei reticolanti amminici polioossipropilenici

- un catalizzatore a base di tricloruro di boro fornito da Albesiano SISA.

Nel primo caso i rapporti tra i componenti sono sempre stati quelli stechiometrici, basati sull'equivalente epossidico delle resine e l'equivalente amminico del reticolante, nel secondo si è usata la percentuale di catalizzatore in grado di attivare l'omoreticolazione della resina, secondo alle indicazioni del fornitore.

(a) preparazioni con montmorillonite ed idrotalcite

EB		ED		EH		DB		DD		DH	
$\phi_v\%$	PHR										
0.44	0.65	1	2.19	1	1.80	0.3	0.44	1	2.19	1	1.80
0.75	1.12	2	4.43	2	3.64	0.6	0.89	2	4.43	2	3.64
1	1.49	3	6.72	3	5.52	1	1.49	3	6.72	3	5.52
1.24	1.85	4	9.05	4	7.44	2	3.01	4	9.05	4	7.44
2.48	3.76					3	4.57				
3.71	5.69					4	6.15				
4.94	7.67										

(b) preparazioni con mica

CCN		CCA2		CCMT		CCMA		CCKM		CCES		CCS	
$\phi_v\%$	PHR												
0.35	1	0.35	1	0.69	1	0.68	1	0.35	1	0.35	1	0.34	1
0.70	2	0.70	2	1.36	2	1.36	2	0.70	2	0.70	2	0.68	2
1.04	3	1.04	3	2.03	3	2.03	3	1.05	3	1.05	3	1.02	3
1.38	4	1.38	4	2.69	4	2.68	4	1.40	4	1.40	4	1.36	4
						4,52	7						
						8,65	14						

21N		21A2		21MT		21MA		21KM		21ES		21S	
$\phi_v\%$	PHR												
0.35	1	0.35	1	0.69	1	0.68	1	0.35	1	0.35	1	0.34	1
0.70	2	0.70	2	1.36	2	1.36	2	0.70	2	0.70	2	0.68	2
1.04	3	1.04	3	2.03	3	2.03	3	1.05	3	1.05	3	1.02	3
1.38	4	1.38	4	2.69	4	2.68	4	1.40	4	1.40	4	1.36	4

Tab. 3.1.5 – Concentrazioni riscontrabili nelle varie preparazioni di nanocompositi.

A partire dai componenti sintetizzati in tabella 3.1.3 si sono preparati nanocompositi a diverse concentrazioni per analizzare gli effetti del contenuto di fase dispersa sia sulla struttura

morfologica che sul comportamento reologico e sulle prestazioni misurate. I nanocompositi preparati sono sintetizzati in tabella 3.1.5, suddivise ancora una volta tra quelle contenenti montmorillonite ed idrotalcite (a) e mica (b). Le concentrazioni sono espresse in termini di frazione volumetrica percentuale $\Phi_v\%$ e PHR (Per Hundred Resin), essendo il primo parametro quello più significativo dal punto di vista dell'interpretazione dei dati reologici, che sono correlati al contenuto in volume della fase dispersa, mentre il secondo è, invece, quello solitamente usato nel settore della formulazione di resine commerciali.

3. 2. METODI DI PREPARAZIONE

I nanocompositi sono stati preparati secondo procedure che combinano condizioni differenti di agitazione e di riscaldamento, ed eventualmente anche di sonicazione, che, tuttavia, si è dimostrata utile nel solo caso dei nanocompositi a basi di Cloisite 30 B (sistemi DB ed EB). Negli altri casi la sonicazione non ha prodotto risultati favorevoli, vale a dire una migliore intercalazione o esfoliazione rispetto a quella ottenuta con procedure che non la prevedono.

Le procedure di preparazione sono state ottimizzate seguendo percorsi di tipo 'trial and error', applicando cicli di agitazione e riscaldamento suggeriti da lavori riportati in letteratura o da precedenti esperienze di preparazione ed analizzando i risultati ottenuti in termini di struttura morfologica, tramite diffrazione ai raggi X e microscopia elettronica a trasmissione (TEM).

Le procedure ottimizzate di preparazione dei diversi sistemi sono riportate in tabella 3.2.1. L'agitazione è stata normalmente condotta utilizzando un'ancoretta magnetica in condizioni di media velocità, su piastra riscaldante, in un beaker rivestito con un foglio di alluminio per garantire una maggiore uniformità del riscaldamento, e con una termocoppia immersa per rilevare la temperatura del nanocomposito nel corso della preparazione. La quantità di nanocomposito ottenuta da ciascuna preparazione è stata di norma pari a 30 ml. In alcuni casi, quando è stato necessario procedere alla preparazione di maggiori quantità di nanocomposito, si è passati all'agitazione ad asta, sempre su piastra riscaldante. In questo caso la quantità di nanocomposito preparato è stata di 500 ml.

Da notare che per i nanocompositi a base di mica le procedure sono state ottimizzate per i nanocompositi contenenti SOMASIF MAE ed MTE e la matrice 7802/A (CCMA, CCMT). Trai molti altri tentativi fatti, incrementando la velocità di agitazione, anche mediante l'impiego di un sistema di dispersione ad alta velocità di taglio (Ultraturrax), variando temperatura e tempi di agitazione, la procedura indicata in tabella è parsa produrre i risultati migliori. La stessa è stata poi applicata alle altre miche, per le quali, come si vedrà nel

Capitolo 4, non si è riusciti ad ottenere i risultati voluti in termini di intercalazione/esfoliazione dei nanocompositi, neppure ricorrendo a procedure con maggiore fornitura di energia (v. temperatura più elevata o velocità di agitazione maggiore), a causa di un'inadeguata modifica organica interlamellare. La procedura standard è stata, dunque, mantenuta invariata per tutte le miche. La stessa è stata applicata anche ai micro- o nanocompositi preparati con la resina PDR 2130, cioè ai sistemi 21N, 21A2, 21MT, 21MA, 21KM, 21ES, 21S. Questa resina ha caratteristiche chimiche molto vicine a quelle della 7802/A ed una viscosità inferiore, e, pertanto, si è ritenuto che non fosse necessaria rivedere la procedura di preparazione, e, ch, piuttosto, avrebbe potuto produrre risultati migliori di quelli ottenuti con la resina 7802/A.

	1° step	2° step	3° step
DH	12 ore di agitazione @ 80°C	2 ore di agitazione @ 120°C	
EH	1 ora di agitazione @ 50°C	1 ora di agitazione @ 80°C	10 ore di agitazione @ 100°C
DD	2 ore di agitazione @ 80°C	2 ore di agitazione @ 100°C	
ED	2 ore di agitazione @ 80°C	2 ore di agitazione @ 100°C	
DB	1 ora di agitazione @ 80°C	2 ore di sonicazione @ 80°C	
EB	1 ora di agitazione @ 80°C	2 ore di sonicazione @ 80°C	
CCN, CCA2, 21KM, 21ES, 21S, 21N, 21A2, CCKM, CCES, CCS	5 ore di agitazione ad 80°C		
CCMA, CCMT, 21MA, 21MT	<i>Non rivelabile per questioni di segretezza industriale</i>		

Tab. 3.2.1 – Procedure di preparazione utilizzate per i vari sistemi nanocompositi.

Alla tabella 3.2.1 vanno però aggiunti alcuni commenti o dettagli esplicativi, soprattutto per quanto concerne la preparazione dei campioni con mica.

Innanzitutto è emerso che la riduzione in polvere fine della mica ASKAT 2 del fornitore austriaco Aspanger Bergbau und Mineralwerke GmbH, fornita in forma di pellet, è un'operazione estremamente complessa non compatibile con l'applicazione industriale a cui si vorrebbero rivolgere i nanocompositi a base di mica.

Dei campioni con i filler GLIMMER MICA N, KINGS MOUNTAIN MICA, EPOXY SILANE MODIFIED MICA, SUZORITE MICA, le dispersioni che hanno visto una minima comparsa del corpo di fondo sono esclusivamente quelle ad 1 PHR, essendo un precipitato

più evidente oltre tale concentrazione. La formazione di un corpo di fondo indica che non solo non si è ottenuto un nanocomposito, ma che la dispersione non è stabile e, dunque, che il sistema è inadatto ad applicazioni nel settore del coating. Il fenomeno va attribuito all'assenza di una modifica organica tale da produrre un'adeguata compatibilizzazione tra filler inorganico e matrice polimerica.

Infine è da segnalare che, in fase di scale up della preparazione dei nanocompositi a base di mica, le procedure sono state adattate ad agitatori diversi da quello usato in laboratorio, vale a dire prima ad asta con contenitore da 500 ml, poi ad asta, di forma diversa, con contenitore da 10 l. L'estensione alla preparazione di quantità maggiori di nanocompositi è stata fatta arrivando alla versione ottimizzata, regolando la velocità di rotazione delle pale, e ricorrendo ad analisi morfologiche per controllare i risultati ottenuti.

La dispersione di uno dei due filler è risultata molto più efficace e si è dunque deciso di continuare lo studio su tale tipo di mica modificata (sistemi 21MA e CCMA). Infine, come verrà illustrato nel Capitolo 4 con dati e commenti, l'ipotesi che i sistemi 21 fossero più facilmente intercalabili o esfoliabili rispetto ai sistemi CC a causa della minore viscosità della resina PDR 2130 è stata confutata dai risultati sperimentali e si è deciso dunque di continuare la caratterizzazione elettrica sui soli sistemi CCMA.

Sulla base di quanto è emerso nella preparazione di campioni contenenti miche Somasif in un periodo estivo con elevata umidità relativa, che ha messo in evidenza la tendenza dei filler ad assorbire acqua, si è deciso di essiccare preventivamente il filler per 2 ore a 110°C sottovuoto (200 mbar). Si è così evitato che la presenza di un apprezzabile contenuto d'acqua peggiori le prestazioni elettriche e, prima ancora, ostacoli l'intercalazione e, dunque, la preparazione del nanocomposito.

Infine, va notato come una parte fondamentale della caratterizzazione morfologica ai raggi X e di quella reologica sia stata condotta sui prepolimeri, ovvero sui nanocompositi prima della loro reticolazione. Tutto il lavoro di tesi è stato focalizzato su questa prima fase del processo di preparazione, prendendo per consolidata la procedura di reticolazione così come essa è suggerita dai fornitori di resine ed agenti reticolanti. Va, tuttavia, rilevato che per svolgere le prove di caratterizzazione dei campioni solidi (TEM, raggi X sul solido, indagini meccaniche (durezza, flessione), calorimetriche (DSC) e, soprattutto, elettriche) è stato necessario reticolare i campioni secondo le procedure illustrate nella tabella 3.2.2. Non tutti i campioni sono stati reticolati: ad esempio quelli a base di miche (fatta eccezione per Somasif MAE e MTE) non sono state induriti, in quanto non davano dispersioni stabili e non si è quindi

ritenuto interessante esaminare il loro comportamento, oppure non avevano proprietà reologiche e, soprattutto, caratteristiche morfologiche tali da renderne necessaria una caratterizzazione più approfondita.

Sistema	Matrice	Reticolante	Procedura di reticolazione
DH	DGEBA	Jeffammina D230 Untsmann (in quantità stechiometrica)	5h 50°+2h 110°
EB	EC 97	Jeffammina D230 (in quantità stechiometrica 100:28,96)	24hTA+5h@90°C+3h@110°C
CCMT	7802/A	Omoreticolazione, catalizzatore al tricloruro di boro inibito fino a circa 80 °C.	10h @150°C
CCMA	7802/A	Omoreticolazione, catalizzatore al tricloruro di boro inibito fino a circa 80 °C.	10h @150°C

Tab. 3.2.2 – Procedure di reticolazione utilizzate per i sistemi nanocompositi solidi preparati.

Risulta forse interessante approfondire alcuni aspetti della preparazione dei campioni solidi, che è stata particolarmente curata per i campioni contenenti miche Somasif MAE ed MTE. La scelta dello stampo per la reticolazione dei provini CCMA ed EB da sottoporre alla caratterizzazione dielettrica è stata una fase cruciale e ha richiesto tempi piuttosto lunghi per la sua messa a punto. Per ottenere dati affidabili era, infatti, necessario preparare campioni a forma circolare, a facce piane e parallele, esenti da bolle, dello spessore di 2-3 mm, facilmente estraibili senza incorrere in rotture, fessurazioni ecc.

Si sono provate diverse soluzioni:

- Stampo in acciaio formato da due parti piane e guarnizione intermedia, posto verticalmente e provvisto di fori laterali per lo sbollatura: pur usando diversi distaccanti l'estrazione del provino solido è sempre risultata difficile. Inoltre la sbollatura non si è dimostrata efficace perché i fori laterali non erano sufficientemente grandi per degasare un fluido con valori elevati di viscosità a basso shear.
- Contenitore teflonato con anelli mobili in alluminio del diametro di 100 mm da fissare al fondo tramite pesi ed in cui colare la resina: oltre a dimostrarsi troppo macchinoso, tale sistema di preparazione ha dato provini di dimensioni non perfettamente costanti.
- Stampo di silicone a pelo libero con 3 fori a forma di disco di diametro pari a 100mm: inizialmente si è usata della cera distaccante che però lasciava tracce sul fondo dei provini, poi si è colata direttamente la resina nelle cavità dello stampo che, essendo flessibile, permetteva comunque un'estrazione rapida ed efficace. Tali stampi hanno una durata

limitata a 2 cicli di cura, dopo di che si usurano e non risultano più utilizzabili.

Per realizzare i provini con lo stampo al silicone, una volta preparato il nanocomposito o una formulazione più complessa, si è seguita una procedura che prevede di:

- a. riporre la resina in un recipiente basso e largo da collocare, assieme allo stampo, in stufa a 50°C sottovuoto (200mbar) per 30/40 minuti;
- b. estrarre entrambi dalla stufa, colare la resina nello stampo inclinandolo leggermente in modo da non incorporare bolle e, dopo aver colato, non degasare più;
- c. lasciare lo stampo il nanocomposito già colato fuori dalla stufa, da portare nel frattempo a 150°C: in tal modo si evita un riscaldamento lento del nanocomposito che favorisce la smiscelazione a causa del diminuire della viscosità della resina con la temperatura;
- d. riporre il nanocomposito (colato nello stampo) direttamente nella stufa a 150°C in modo che si inneschi immediatamente la gelificazione, e quindi la reticolazione, “bloccando” il sistema disperso così come si presenta a temperatura ambiente;
- e. lasciare lo stampo con la resina nella stufa a 150°C per 10 ore;
- f. spegnere la stufa e lasciar raffreddare i campioni lentamente a porta chiusa per evitare stress termici;
- g. una volta freddi, estrarre i provini, che sono pronti per la deposizione degli elettrodi e la caratterizzazione elettrica.

3. 3. DESCRIZIONE DELLE TECNICHE DI INDAGINE E DELLE METODOLOGIE DI TEST

3.3.1 Caratterizzazione morfologica

Diffrattometro a raggi X

Grazie alla sua semplicità e disponibilità, l'analisi della diffrazione a raggi X è la più comunemente usata per verificare la struttura del nanocomposito e, occasionalmente, per studiare la cinetica di intercalazione del polimero [1]. L'uso estensivo di questa tecnica si basa su procedure consolidate, sviluppate per l'identificazione e la caratterizzazione strutturale dei silicati lamellari prima e dopo la modifica organica, poichè permette di misurare la distanza interlamellare e, quindi, di valutare l'efficacia e l'entità della modifica effettuata. A seguito del diffuso utilizzo per la caratterizzazione dei silicati lamellari, il suo impiego si è poi esteso all'analisi dei nanocompositi polimerici caricati con i silicati lamellari

stessi.

La geometria più comunemente usata è quella di Bragg-Brentano, in cui la normale alla superficie del campione biseca l'angolo (2θ) formato dal raggio incidente e da quello riflesso dal materiale. Tale tecnica permette di monitorare la posizione e l'intensità della riflessione basale (001) corrispondente alla distanza ripetitiva perpendicolare alle lamelle secondo la ben nota legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3.1.1)$$

dove λ corrisponde alla lunghezza d'onda della radiazione a raggi X, d alla distanza tra i piani di diffrazione, θ l'angolo di diffrazione misurato e n è posto comunemente uguale ad 1, considerando solo il picco di diffrazione primario. Tale legge e l'applicazione quantitativa dei risultati della diffrattometria a raggi X è particolarmente adatta a rilevare l'aumento di distanza basale nel caso di strutture intercalate, rivelandosi efficace in strutture non particolarmente disordinate [1].

Le distanze basali in gioco (>2.0 nm) implicano che si raccolgano dati per angoli 2θ inferiori ai 10° . E' per tale motivo che spesso si ricorre, quando è disponibile, al diffrattometro a piccoli angoli (SAXS), in grado di fornire una panoramica più precisa dei raggi riflessi addirittura al di sotto di $2\theta = 2^\circ$, e di distinguere, dunque, strutture intercalate ad elevata distanza basale da quelle esfoliate.

In figura 3.3.1 sono schematizzati gli spettri ottenibili dall'analisi a raggi X di polimeri caricati con silicati lamellari caratterizzati da diverse strutture, e precisamente microcomposito, nanocomposito intercalato e nanocomposito esfoliato.

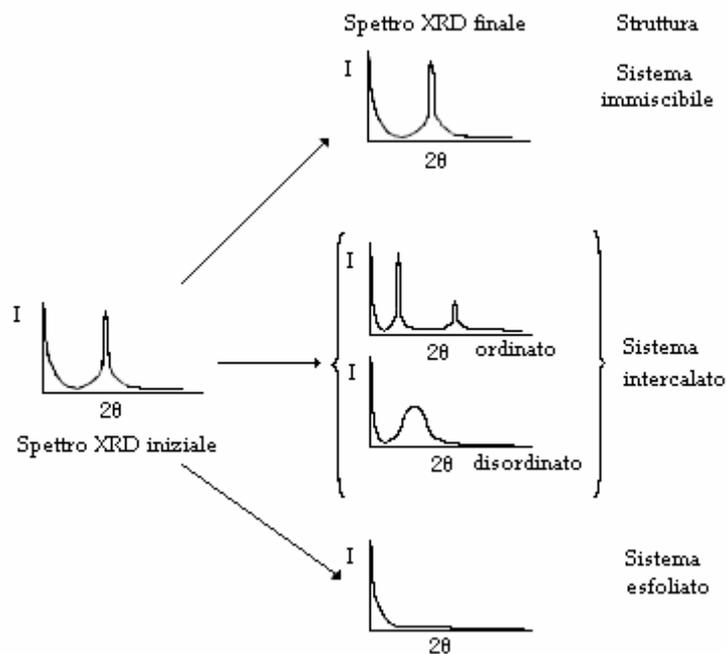


Fig. 3.3.1 - Riepilogo dei diffrattogrammi tipicamente osservabili con analisi di diffrazione a raggi X [1].

Come si nota dalla figura 3.3.1, per sistemi microcompositi la riflessione basale non subisce variazioni in seguito alla miscela del silicato con il polimero.

L'intercalazione del polimero nelle gallerie del fillosilicato lamellare, invece, provoca un'espansione delle gallerie interlamellari stesse, la cui maggiore ampiezza si traduce nella comparsa di una nuova riflessione basale diversa da quella originaria, spostata verso valori inferiori di 2θ . L'influenza dell'intercalazione, inoltre, può essere rivelata da variazioni nell'intensità e nella forma delle riflessioni basali: una diminuzione nel grado di coerenza nell'impilamento delle lamelle (ossia un aumento del disordine della struttura o una distribuzione di distanze interlamellari anziché un aumento ad un valore comune per tutte le strutture) risulta in un'intensità ridotta del picco ed eventualmente in un aumento della sua ampiezza (broadening), e viceversa. La forma dei picchi di riflessione è dunque in grado di fornire delle informazioni sul grado di complanarità delle lamelle di silicato in un ibrido di intercalazione.

Nel caso di strutture esfoliate, invece, la separazione delle lamelle comporta l'assenza di una qualsiasi diffrazione coerente del raggio riflesso da parte delle lamelle, che non produce dunque picchi relativi a riflessioni basali osservabili, quanto piuttosto una scomparsa totale dei picchi caratteristici del silicato originario, eventualmente modificato [2].

La tecnica a diffrazione a raggi X permette la precisa misura delle distanze basali di

compositi caratterizzati da strutture immiscibili ordinate ed intercalate ordinate. Al contrario, la verifica dell'esfoliazione, obiettivo particolarmente importante poichè in molti casi le prestazioni finali migliori sono riscontrabili per morfologie di questo tipo, risulta alquanto critica. Infatti, spettri che non presentano riflessioni basali possono essere interpretati come prova dell'ottenimento di strutture esfoliate, ma ulteriori indagini al microscopio elettronico possono dimostrare, al contrario, la presenza di aggregati disordinati di lamelle separate da lacune contenenti solo polimero, situazione quindi ben distante da quella desiderata. La difficoltà di una corretta interpretazione dei dati di diffrattometria deriva da fattori come la distribuzione disordinata, le basse frazioni volumetriche e le condizioni sperimentali che contribuiscono ad allargare ed indebolire il segnale della riflessione basale. In conclusione, la mancanza di un picco dice semplicemente che non è stato osservato alcun picco, mentre non prova o smentisce l'effettiva esfoliazione di un nanofiller.

Anche la preparazione dei campioni riveste un ruolo fondamentale e risulta dunque una fase estremamente cruciale e delicata. Infatti picchi analoghi possono derivare da problemi di campionamento, come orientazioni indotte in fase di deposizione, piuttosto che rappresentare una reale immiscibilità o intercalazione [3].

Quindi, nonostante questa tecnica offra un metodo estremamente efficace per la determinazione della distanza tra le lamelle di silicato, conclusioni riguardanti il meccanismo di formazione e la nanostruttura degli ibridi basate solo su analisi di diffrattometria ai raggi X risultano approssimative in quanto non danno indicazioni sulla distribuzione spaziale del silicato nella matrice polimerica nè sulla forma dell'ibrido in quanto i dati derivano da una media effettuata sull'intero campione [4].

Le analisi ai raggi X svolte nel corso della tesi sono state condotte con il diffrattometro a raggi X Siemens D500 a radiazioni Cu-K α , a 40 Kvolt e 20 mA con finestre da 1°, monocromatore in cristallo di grafite e finestre Soller. Si è analizzato l'intervallo $2\theta = 2^\circ - 30^\circ$, con passo 0,05°, mantenendo tale valore per 2 secondi. Nel caso della sorgente Cu-K α la lunghezza d'onda è pari a $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ed è stato questo il valore utilizzato per stimare la distanza basale nel caso di nanocompositi intercalati.

TEM

Una tecnica complementare alla diffrattometria a raggi X [1, 4-9], che si dimostra estremamente efficace nell'indagare un nanocomposito in modo più puntuale e meno mediato

sul volume di campione esaminato, è quella della microscopia a trasmissione elettronica (TEM). Essa permette di ottenere delle informazioni visive dirette della morfologia, della distribuzione spaziale delle fasi e dei difetti strutturali di una specifica area del campione. Per contro, comporta delle limitazioni di tipo operativo, in quanto richiede molta cura nella preparazione dei campioni al fine di ottenere sezioni rappresentative dello stesso, e di indagare diverse zone del campione, diversi tattoidi e/o particelle lamellari, se si desidera avere un quadro sufficientemente rappresentativo della morfologia assunta dal campione stesso.

TEM e Difrattometro a raggi X, più comunemente WAXS, sono strumenti essenziali per la valutazione della struttura del nanocomposito:

- WAXS: descrive quantitativamente, mediante la misura della distanza basale, l'entità di incremento, se ce ne fosse, di distanza basale delle particelle di argilla od altro filler lamellare.
- TEM: descrive qualitativamente il tipo di dispersione raggiunta nel composito, e quindi la morfologia osservabile per il micro- o nano- composito.

I campioni sottoposti a indagine TEM sono stati preparati tramite opportuna reticolazione, come descritto per ogni campione nel paragrafo 3.2. Una volta solidificati, i campioni sono stati ultramicrotomati, mediante lama di diamante per ultrasottili Drukker da 3mm, con il microtomo Leica Ultracut UCT a temperatura ambiente. Si sono così ottenuti campioni da 80 a 120 nm di spessore, che, per essere osservati al TEM, sono stati raccolti su griglie di rame esagonali senza film da 300 mesh. Le immagini sono state realizzate con il microscopio elettronico a trasmissione Philips EM 208 con sistema di acquisizione Gatan TVC 673 ed acquisite digitalmente utilizzando la scheda Data Translation DT 3155 ed il software UTHSCSA ImageTool. Le immagini sono state raccolte a diversi livelli di ingrandimento, secondo necessità, a partire da una risoluzione minima di 1,100x fino ad una massima di 110,000.

3.3.2 Caratterizzazione reologica

L'indagine reologica è stata condotta con il reometro rotazionale Rheostress Haake RS150, strumento particolarmente flessibile ed adatto ad indagare il comportamento di fluidi dal comportamento vario e complesso come quelli allo studio.

I reometri rotazionali sono la tipologia di strumenti preferiti nello studio di fluidi complessi non Newtoniani, in quanto danno la possibilità di realizzare diverse condizioni di moto in un ampio intervallo di valori e quindi di caratterizzare in modo esaustivo la risposta di questi materiali. In una geometria rotazionale il materiale analizzato segue delle traiettorie chiuse, la prova può quindi essere mantenuta per tempi sufficientemente lunghi, compatibilmente alla stabilità del campione, per permettere una valutazione della tempo-dipendenza. La grande versatilità deriva inoltre dalla possibilità di utilizzare sistemi di misura intercambiabili, caratterizzati da diverse geometrie, che permettono di effettuare la scelta dell'equipaggiamento più adatto al materiale e di ottenere così le migliori condizioni operative, risultati significativi e riproducibili.

Gli strumenti rotazionali possono lavorare a sforzo controllato o a velocità di deformazione controllata. Il reometro utilizzato è in grado di operare in tutti e due i modi, in questo lavoro di tesi si è operato in sforzo controllato (CS: controlled stress). La misura è effettuata attraverso il dispositivo superiore che permette sia l'applicazione del momento torcente, che si traduce in sforzi tangenziali applicati al campione, e che è regolato modulando un campo magnetico, sia la misura mediante un dispositivo ottico dello spostamento angolare, dal quale è ricavata la deformazione. Una peculiarità degli strumenti che lavorano in controlled stress è l'ampiezza della finestra sperimentale realizzabile: mediante la variazione del momento torcente sono in grado di coprire diverse decadi della variabile controllata. In particolare si possono ottenere dati per valori molto bassi di sforzo e di velocità di deformazione, elemento che diventa importante quando si lavora con sistemi non newtoniani per i quali è interessante la definizione della viscosità del plateau newtoniano a basso shear [10].

Per la caratterizzazione reologica dei sistemi utilizzati in realtà tra le geometrie disponibili (cono-piastra C60/1° 96008, piatti paralleli lisci PP60 93032, piatti paralleli zigrinati PP35 Ti 96010, doppio cono DC60/4° 95010): è stata scelta l'unica in grado di evitare lo slittamento alle pareti, vale a dire i piatti paralleli zigrinati. Tale dispositivo è costituito da due piatti paralleli di 35 mm di diametro, che durante la prova sono mantenuti, di norma, ad una distanza di 1 mm. Questo sistema di misura viene principalmente utilizzato per l'analisi di dispersioni di particelle solide, anche grossolane, e di sistemi che presentano alte viscosità; un problema legato a questo tipo di geometria consiste, invece, nell'elevata estensione della superficie di campione esposta, che può determinare l'insorgere di problemi nel controllo delle condizioni al contorno; un importante vantaggio, invece, risiede nella possibilità di evitare problemi di slittamento che possono manifestarsi con il cono-piastra o con i piatti paralleli lisci.

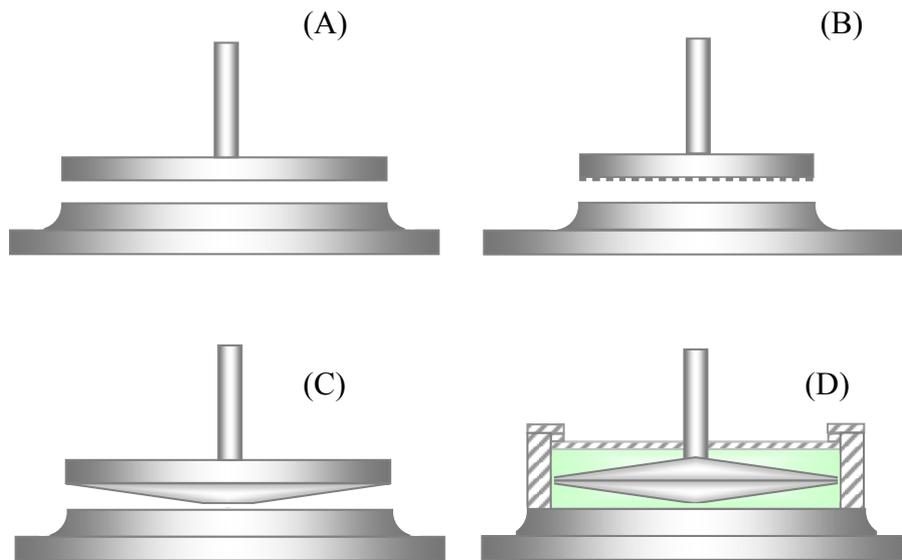


Fig. 3.3.2.1 – Configurazioni assemblabili sul reometro rotazionale Haake RS 150: piatti lisci paralleli (A), piatti paralleli zigrinati (B), cono-piastra (C) e doppio cono (D).

Ai campioni sono state applicate diverse procedure di prova, sia in flusso continuo che in moto oscillatorio. Se ne dà una sintetica descrizione, rimandando al capitolo 4 per i dati acquisiti con tali prove ed eventuali interpretazioni o correlazioni. Non tutte le procedure di prova descritte di seguito sono state applicate a tutti i campioni preparati e caratterizzati dal punto di vista morfologico. In particolare le prove in oscillatorio possono essere considerate interessanti solo per i fluidi pseudoplastici, non potendo fornire per i fluidi newtoniani informazioni maggiori rispetto a quelle ricavabili dalle prove in condizioni stazionarie.

Prove in flusso continuo

Per quanto riguarda le analisi mirate a misurare i valori della viscosità allo stato stazionario, e, quindi, a tracciare le curve di flusso di un sistema nel piano $\log \eta - \log \sigma$, sono state applicate delle procedure a gradino denominate SV (Steady Values), consistenti in una sequenza di segmenti di prova consecutivi a sforzo costante, con valori di σ crescenti da 0.1 a 2500 Pa secondo una progressione di tipo logaritmico. La durata di ciascun segmento è regolata dal seguente criterio di arresto: una sufficiente approssimazione allo stato stazionario ovvero una variazione della velocità di deformazione nel tempo inferiore al 5%, secondo la condizione:

$$(\Delta\dot{\gamma}/\dot{\gamma})/\Delta t \leq 0.05\% \quad (3.3.2.1)$$

oppure, un tempo massimo di 90 secondi, quando tale condizione non viene raggiunta prima.

Prove di questo tipo sono state svolte in maniera sistematica a 25°C sui diversi sistemi formulati, mettendo in evidenza gli effetti, anche molto rilevanti, legati al variare dei componenti e della concentrazione degli stessi. Per alcuni nanocompositi le prove sono state condotte anche a 35 e 50°C, per indagare sulla dipendenza dalla temperatura: in seguito (Capitolo 4) si vedrà quanto essa influisca sul comportamento pseudoplastico dei sistemi maggiormente strutturati, in misura differente al variare dello sforzo, essendo, invece, per quelli newtoniani meno rilevante e uniforme sull'intero campo degli sforzi considerati.

Nel caso dei sistemi DB ed EB alle procedure a gradino SV si sono aggiunte prove SR, nelle quali lo sforzo aumenta con continuità, con una rampa di valori tra due estremi percorsa in un tempo prefissato. Nel presente lavoro sono state adottate prove a rampa da 0.1 a 2500 Pa, la cui durata è stata di 5 e 30 minuti, a fronte dei 67,5 minuti necessari al completamento della prova a gradini.

Per restare alla descrizione delle prove in flusso continuo, sono state applicate anche delle procedure più complesse che prevedono 3 sequenze successive di incremento, decremento ed incremento a gradini dello sforzo σ del tipo già descritto, sempre nell'intervallo 0,1 - 2.500 Pa. Esse sono servite ad indagare la dipendenza delle risposte allo stato stazionario dalla storia reologica del campione, ed hanno permesso di evidenziare gli effetti dell'allineamento delle particelle lamellari prodotto dall'applicazione di sforzi elevati.

Aprondo una parentesi sull'uso dei dati ottenuti dalle prove in flusso continuo appena descritte, va sottolineato che particolarmente utile per l'analisi del contributo della fase dispersa al comportamento viscoso del nanocomposito e, più in generale, delle dispersioni risulta il calcolo della viscosità relativa, definita come segue:

$$\eta_r(\sigma) = \frac{\eta(\sigma)}{\eta_s(\sigma)} \quad (3.3.2.2)$$

dove $\eta(\sigma)$ e $\eta_s(\sigma)$ sono, rispettivamente, i valori della viscosità della dispersione e della sola matrice polimerica, misurati allo stesso sforzo. In letteratura sono riportati diversi approcci e modelli utili a interpretare e descrivere la dipendenza di $\eta_r(\sigma)$ dal contenuto di fase dispersa, espresso in termini di frazione volumetrica [11, 12].

Prove in moto oscillatorio

I test condotti in regime di moto oscillatorio, detti anche test dinamici, permettono di caratterizzare le proprietà viscoelastiche del materiale. Nel caso degli strumenti *controlled*

stress le prove sono svolte imponendo uno sforzo che varia nel tempo secondo un profilo sinusoidale:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t) \quad (3.3.2.3)$$

che è quindi caratterizzato da un'ampiezza massima σ_0 e da una pulsazione $\omega = 2 \pi f$, dove f è la frequenza, e misurando la corrispondente deformazione istantanea. Nell'analisi dei risultati si deve tener conto delle condizioni in cui il test viene condotto, in particolare dell'ampiezza dello sforzo e della deformazione, ed è per questo che si distinguono proprietà viscoelastiche lineari e non-lineari.

Si rientra nel campo lineare quando si lavora con valori relativamente bassi di σ_0 , per i quali il campione risponde con una deformazione sinusoidale, caratterizzata da un'ampiezza γ_0 linearmente proporzionale allo sforzo applicato, e da uno sfasamento angolare δ rispetto a questo:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (3.3.2.3)$$

In queste condizioni si può ritenere che la struttura del materiale studiato si deforma senza subire rilevanti alterazioni o distruzioni, il che assicura la natura non distruttiva del test; è quindi possibile rilevare proprietà caratteristiche della struttura in equilibrio e condurre la misura anche per tempi abbastanza lunghi.

Poiché i primi reometri lavoravano a velocità di deformazione controllata, la trattazione teorica è di norma riferita a questa condizione di prova. Si suppone, quindi, di applicare una deformazione che varia nel tempo secondo il profilo:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (3.3.2.4)$$

dove γ_0 è l'ampiezza massima della deformazione, corrispondente, nel caso della geometria a piatti paralleli, al rapporto tra lo spostamento massimo, al bordo della piastra superiore mobile, e la distanza tra i due piatti, e ω è la pulsazione. Lo sforzo conseguente è:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cos \delta \cdot \sin(\omega t) + \sigma_0 \sin \delta \cdot \cos(\omega t) \quad (3.3.2.5)$$

caratterizzato dalla stessa frequenza della deformazione, ma sfasato rispetto ad essa di un angolo δ . Il primo termine nella (3.3.2.5) rappresenta la componente elastica presente nella risposta del materiale, mentre il secondo è legato alla componente viscosa: i due casi limite sono individuati dalle condizioni $\delta=0^\circ$ (solido elastico) e $\delta=90^\circ$ (liquido viscoso). Mediante alcuni passaggi matematici che qui vengono omessi si possono introdurre le coppie di

grandezze viscoelastiche G', G'' o η', η'' , scrivendo lo sforzo nei seguenti modi:

$$\sigma = G' \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (3.3.2.6)$$

$$\sigma = \eta'' \dot{\gamma}_0 \cdot \sin(\omega t) + \eta' \dot{\gamma}_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (3.3.2.7)$$

dove G' è il *modulo di immagazzinamento elastico (storage modulus)*, è associato alla componente in fase con la deformazione, che è legata alle proprietà elastiche del materiale e, quindi, alla sua capacità di accumulare energia durante la deformazione; G'' , invece, è il *modulo di dissipazione viscosa (loss modulus)*, che è associato alla componente in quadratura di fase con la deformazione, ed è legato alle proprietà viscosse del materiale, ovvero alla dissipazione di energia durante la deformazione. Questi moduli sono, a loro volta, legati alle corrispondenti funzioni di viscosità η' e η'' attraverso le espressioni:

$$G' = \eta'' \omega \quad G'' = \eta' \omega \quad (3.3.2.8)$$

Per un fluido newtoniano η' coincide con la viscosità a taglio e G' è nullo, mentre per un fluido perfettamente elastico è il modulo G'' ad annullarsi. Entrambe le coppie di variabili appena introdotte possono essere viste come la parte reale e la parte immaginaria di una funzione complessa. Pertanto si possono scrivere nella forma:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (3.3.2.9)$$

$$G^* = i\omega\eta^* = G' + iG'' \quad (3.3.2.10)$$

Il modulo di G^* è rappresentato dal rapporto tra il massimo sforzo e la massima deformazione applicata:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_0 \cos \delta}{\gamma_0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_0 \sin \delta}{\gamma_0}\right)^2} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \quad (3.3.2.11)$$

Lo sfasamento δ è definito come:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''} \quad (3.3.2.12)$$

Dal confronto dei due moduli e, in particolare, dal modo in cui essi dipendono dalla frequenza, ed anche dall'ampiezza dello sforzo e/o della deformazione, si possono trarre indicazioni sulla struttura, oltre che sul comportamento del materiale studiato [10].

Proprio per definire tali dipendenze, i campioni esaminati sono stati sottoposti a prove di stress sweep e frequency sweep.

La prova di *stress sweep* serve ad individuare la zona di viscoelasticità lineare caratteristica del materiale, ed è quindi fondamentale per individuare un opportuno valore di deformazione da impostare nella successiva prova di *frequency sweep*.

La prova è condotta imponendo uno sforzo sinusoidale a frequenza costante, di norma 1 Hz, con valori crescenti dell'ampiezza σ_0 , e misurando i corrispondenti valori della deformazione e dello sfasamento. Si ricavano così i profili dei moduli elastico e viscoso in funzione dello sforzo o della deformazione. All'interno del campo lineare essi non dipendono dallo sforzo e dalla deformazione, mentre cambiano quando si superano i valori critici dello sforzo o della deformazione, ai quali iniziano a manifestarsi gli effetti di cambiamenti strutturali indotti dalle stesse condizioni di prova. Di norma, nella regione non lineare i valori di entrambi i moduli diminuiscono secondo profili monotoni.

La prova di *frequency sweep* permette di ricavare lo spettro meccanico del materiale, ossia l'andamento del modulo elastico G' e del modulo viscoso G'' in funzione della frequenza, tipicamente tra 100 e 0.01 Hz. La prova si effettua applicando uno sforzo o una deformazione a frequenza variabile e di ampiezza costante, di valore sufficientemente piccolo da garantire che la risposta del sistema rimanga all'interno del campo viscoelastico lineare.

Dalla lettura dello spettro meccanico si possono trarre informazioni importanti sulla struttura del materiale. I profili dei due moduli possono incrociarsi per precisi valori della frequenza applicata, e, nel caso di profili semplici, tipici di sistemi liquidi viscoelastici, dalla pulsazione corrispondente alla condizione di uguaglianza $G' = G''$ si può ricavare un'indicazione più o meno precisa sul tempo di rilassamento caratteristico del materiale $\lambda = 1/\omega$.

In generale, la risposta di un materiale dipende sia dalle caratteristiche strutturali dello stesso sia dall'entità della deformazione applicata e dal tempo di applicazione della stessa. Confrontando il tempo di rilassamento λ con quello caratteristico della deformazione Λ , corrispondente al reciproco della velocità di deformazione tipica della prova, si ricava il *numero di Deborah*:

$$De = \frac{\lambda}{\Lambda} \quad (3.3.2.13)$$

dal cui valore possiamo dedurre se il materiale tende a comportarsi come un solido elastico (per alti valori di De) o come un liquido viscoso (per bassi valori di De). Appare evidente come le prove condotte in regime oscillatorio a frequenza variabile e con deformazioni e

sforzi di piccola ampiezza consentano di sondare i differenti comportamenti di un materiale a differenti numeri di Deborah: un aumento della frequenza della deformazione applicata corrisponde a una diminuzione del tempo caratteristico di prova (inverso della frequenza di oscillazione) e, conseguentemente, una variazione della frequenza consente di esplorare regioni differenti di comportamento del materiale, corrispondenti a differenti De.

Per quanto riguarda le prove di stress sweep condotte sui campioni di nanocompositi prepolimerici, è stata determinata l'estensione del campo di viscoelasticità lineare. Tali prove di stress sweep sono state condotte ad una frequenza di 1 Hz ed a 25°C, in un intervallo dello sforzo massimo di oscillazione compreso tra 0,1 e 2.500 Pa, su 45 punti distribuiti su scala logaritmica, corrispondente ad un intervallo molto ampio dei valori della deformazione, che può estendersi da 10^{-5} a 10. I test sono stati effettuati sul sistema EB a diverse concentrazioni, essendo tale sistema il più strutturato ed interessante dal punto di vista reologico. Una volta noto il limite superiore del campo di viscoelasticità lineare, sono state effettuate prove di frequency sweep a 25°C, essendo la deformazione pari a 0,01 (1%).

3.3.3 Caratterizzazione dielettrica

Misure di resistività superficiale e volumetrica

Le misure di resistività volumetrica e superficiale dei provini realizzati con i nanocompositi che sono stati oggetto di questo lavoro sono state condotte in maniera conforme alla Normativa italiana CEI 15-23 [13]. Essa impone delle condizioni standardizzate per fornire dati che non siano affetti da condizioni operative o ambientali in grado di influenzare le misure della resistività volumetrica e superficiale, in particolare in merito ai seguenti fattori:

1. valore e durata di applicazione della tensione,
2. natura e geometria degli elettrodi,
3. temperatura e umidità dell'atmosfera in cui vengono effettuate le prove [14].

Il significato delle prove va ricercato nel fatto che per isolare tra loro e verso massa i componenti di un sistema elettrico, gli isolanti solidi, oltre ad avere opportune proprietà meccaniche, dovrebbero possedere una resistenza d'isolamento teoricamente infinita. A causa di impurità, disomogeneità e vibrazioni molecolari, sono presenti cariche libere all'interno del materiale isolante per cui di fatto la resistenza di isolamento è finita, ma deve essere la più elevata possibile. La resistenza d'isolamento viene valutata tramite il rapporto tra la tensione continua applicata fra due elettrodi e la corrente globale che attraversa il materiale interposto. Si può fare un'ulteriore distinzione tra resistenza volumetrica (o trasversale) e quella

superficiale. La resistenza volumetrica è riferita alla circolazione di corrente nel volume del materiale; la resistenza superficiale invece è determinata dal passaggio della corrente prevalentemente sulla superficie del materiale stesso. Le misure di resistenza volumetrica vengono generalmente effettuate per controllare il grado di omogeneità del materiale o per rilevare la presenza di eventuali impurità conduttrici in grado di pregiudicarne le proprietà isolanti. La resistenza superficiale non può in realtà essere misurata in modo preciso ma solamente approssimativo a causa della contaminazione superficiale del provino dovuta a fattori ambientali esterni al momento della misura. Nel caso in cui la superficie dei provini venga preliminarmente pulita allo scopo di ottenere risultati uniformi, allora è necessario specificare chiaramente il tipo di operazione eseguita, tenendo presente il possibile effetto chimico-fisico del solvente impiegato a tal fine.

Per l'esecuzione delle misure è necessario adottare una sorgente stabile di tensione continua (dc), ad esempio quella ottenibile con l'impiego di pile oppure di alimentatori dotati di raddrizzatori e stabilizzatori. Il grado di stabilità richiesto deve essere tale che eventuali fluttuazioni della tensione siano trascurabili rispetto all'entità della corrente da misurare. Le tensioni dc di prova comunemente usate sono: 100*, 250, 500*, 1000*, 2500, 5000, 10000, 15000 V; sono contrassegnate con (*) quelle più frequentemente usate nella pratica. In alcuni casi la resistenza del provino può dipendere dal valore della tensione applicata e/o dalla sua polarità: questi fatti, se riscontrati, devono essere espressamente riportati nel rapporto finale di prova e nel secondo caso si adotterà come risultato la media geometrica dei valori trovati nelle due diverse polarità.

Quando la tensione continua è applicata fra i due elettrodi in contatto con il provino (tensione a gradino), la corrente presenta un transitorio di tipo esponenziale decrescente e si stabilizza in un valore di regime con una costante di tempo dovuta alla polarizzazione dielettrica e allo spostamento di eventuali portatori ionici di carica. Per questi motivi la misura della resistenza dovrà essere effettuata in determinati istanti temporali: 1', 3', 5', 10', 50', 100'. Per certi provini dotati di elevatissima resistenza, la corrente può continuare a diminuire per svariati minuti, ore, giorni o anche settimane nei casi più sfortunati; generalmente, però, la condizione di regime viene raggiunta entro un minuto.

Per la misura di resistenze elettriche elevate si può ricorrere a metodi di misura diretti o indiretti: rientrano nel primo caso quelli di tipo voltamperometrico mentre nel secondo caso troviamo quelli per confronto con una resistenza nota (mediante l'impiego ad esempio di un circuito a ponte di Wheatstone). La misura deve permettere di determinare la resistenza

incognita con una precisione di almeno $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$ per resistenze rispettivamente inferiori e superiori a $10^{10} \Omega$. Il metodo voltamperometrico richiede l'utilizzo di un voltmetro e di un amperometro piuttosto precisi; tuttavia, la sensibilità e la precisione globali sono determinate fondamentalmente dalla tipologia del circuito di misura; nel metodo a ponte, invece, la precisione finale dipende da quella della resistenza nota sulla quale si fa il confronto attraverso un opportuno rivelatore di zero. La resistenza d'isolamento del circuito di misura è generalmente paragonabile, se non addirittura inferiore, a quella del provino di materiale in esame.

Gli elettrodi necessari alla misura vanno opportunamente applicati ai provini; la disposizione è la stessa sia nella misura di resistività volumetrica che in quella superficiale. La forma dei provini può essere qualunque purchè essa permetta l'applicazione di un terzo elettrodo, detto elettrodo di guardia, destinato a fare in modo che la corrente circolante nel provino sia effettivamente quella riferibile al suo volume o alla sua superficie. Indicando con V la tensione continua applicata e con I_v e I_s , rispettivamente, la corrente volumetrica e superficiale misurate, si definiscono resistenza volumetrica R_v e resistenza superficiale R_s le seguenti grandezze:

$$R_v = V/I_v \quad (3.3.3.1)$$

$$R_s = V/I_s \quad (3.3.3.2)$$

Si noti che R_v e R_s dipendono dalla geometria di provino ed elettrodi; per svincolarsi da tale "effetto dimensionale e geometrico" si fa ricorso al concetto di resistività volumetrica ρ_v e superficiale non convenzionale r_s , che vengono definite come segue:

$$\rho_v = \frac{A}{h} R_v \quad (3.3.3.3)$$

$$r_s = \frac{S}{g} R_s \quad (3.3.3.4)$$

dove A è la superficie interessata dalla corrente volumetrica I_v , h è lo spessore del materiale interessato dalla corrente volumetrica I_v , S è la sezione del materiale interessato dalla corrente superficiale I_s , g è la distanza tra gli elettrodi.

Per entrare nello specifico di come siano determinate le resistività definite in (3.3.3.3) e (3.3.3.4), si può ricorrere alla rappresentazione schematica della geometria di misura riportata in figura 3.3.3.1.

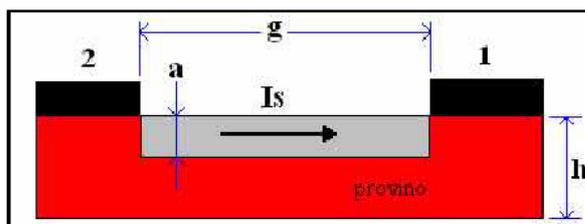


Fig. 3.3.3.1 – Dettagli della geometria relativa alla determinazione della resistività superficiale.

Indicando con 1 e 2 gli elettrodi ai quali viene applicata la tensione continua, la corrente superficiale I_s che fluisce tra essi interesserà, in realtà, una certa striscia di dielettrico la cui profondità a non è nota e neppure praticamente misurabile. La sezione di questa striscia, ortogonale alle linee di corrente, è stata chiamata S ed è anch'essa non nota né misurabile. Per superare questa difficoltà sperimentale si definisce la resistività superficiale convenzionale ρ_s (o, più brevemente, resistività superficiale) come segue:

$$\rho_s = \frac{r_s}{a} \quad (3.3.3.5)$$

A seconda della geometria del provino vengono stabilite opportune forme e dimensioni per gli elettrodi. Per un provino piano gli elettrodi si possono fare circolari come descritto in figura 3.3.3.2 e vengono diversamente collegati al circuito di misura secondo il tipo di resistività che si vuole misurare: nel caso di misura diretta con il metodo voltamperometrico le connessioni vengono realizzate secondo gli schemi indicati nelle figure 3.3.3.2 (a) e (b). Gli elettrodi dovrebbero essere costituiti da un materiale di facile applicazione, che assicuri un intimo contatto superficiale, che non contami il provino e che non introduca una resistenza tale da falsare la misura: ad esempio vernici conduttrici all'argento, metalli applicati a spruzzo o per evaporazione sotto vuoto, elettrodi liquidi (mercurio), grafite colloidale, gomme conduttrici, fogli metallici adesivi, ecc.

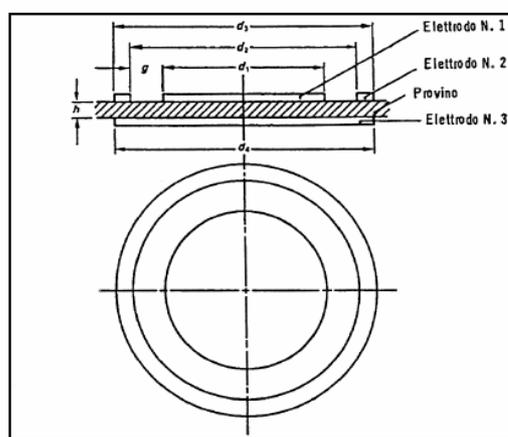


Fig. 3.3.3.2 — Forma e dimensioni degli elettrodi adatti ai provini piani.

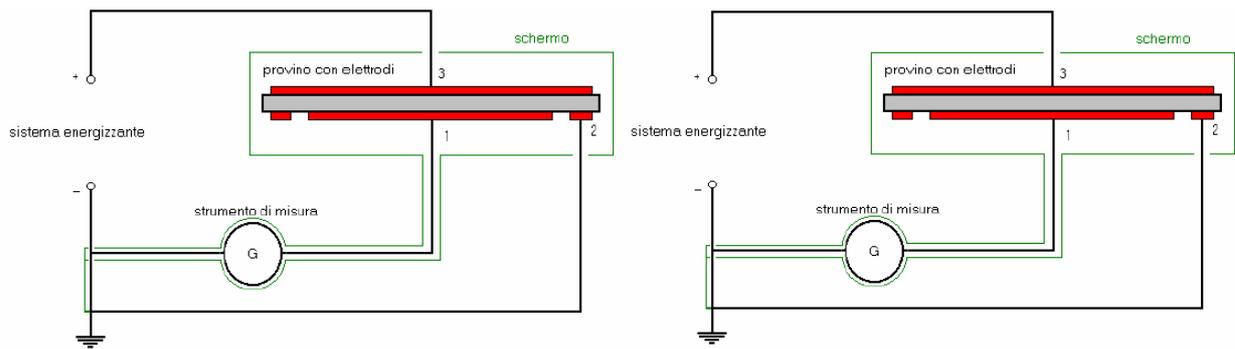


Fig. 3.3.3.3 — Disposizione degli elettrodi per misure di resistività volumetrica (a) e superficiale (b).

Le disposizioni rappresentate in figura 3.3.3.3 si riferiscono ad una configurazione (a) in cui gli elettrodi 1 e 3 sono quelli di misura, mentre l'elettrodo 2 è quello di guardia, adottato per limitare l'effetto ai bordi del campo elettrico sull'elettrodo 1: per questo motivo il gap interelettrodico g tra 1 e 2 dovrebbe essere il più costante e piccolo possibile, ma non troppo da consentire a eventuali correnti superficiali di dispersione di falsare la misura; pertanto, un gap interelettrodico di 1 mm è il più piccolo valore accettabile. Nella disposizione (b), invece, gli elettrodi 1 e 2 sono quelli di misura, mentre l'elettrodo 3 è quello di guardia, adottato per drenare a massa gran parte dell'inevitabile componente trasversale della corrente che transita tra gli elettrodi di misura: questa condizione può essere realizzata se il gap interelettrodico g tra 1 e 2 ha un valore almeno doppio rispetto a quello dello spessore h del provino; un gap interelettrodico di 1 mm è generalmente il più piccolo possibile.

In base alla geometria degli elettrodi appena descritta e definendo il seguente diametro medio D_0 dell'elettrodo di misura:

$$D_0 = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (3.3.3.6)$$

le espressioni (3.3.3.3) e (3.3.3.5) diventano:

$$\rho_v = \frac{\pi D_0^2}{4h} R_v \quad (3.3.3.7)$$

$$\rho_s = \frac{\pi D_0}{g} R_s \quad (3.3.3.8)$$

essendo $A = \pi \left(\frac{D_0}{2} \right)^2$ ed $S = \pi D_0$.

Nella disposizione circuitale relativa alla misura della resistività volumetrica l'elettrodo di guardia serve a ridurre l'effetto ai bordi sull'elettrodo 1 che tenderebbe a divergere il campo elettrico interno al materiale.

Nella disposizione circuitale per la misura della resistività superficiale, invece, l'elettrodo di guardia drena a massa gran parte dell'inevitabile componente trasversale della corrente che transita dall'elettrodo 1 al 2.

Esistono vincoli geometrici forniti dalla Normativa italiana CEI 15-23 [13] e suggeriti per provini piani. Essi sono riassunti in tabella 3.3.3.1, dove d_1 è il diametro dell'elettrodo di misura, d_2 il diametro interno dell'elettrodo di guardia, d_3 il diametro esterno dell'elettrodo di guardia, g il gap interelettrodico tra 1 e 2 ed h lo spessore del provino.

<i>parametri</i>	<i>Misura di ρ_v</i>	<i>Misura di ρ_s</i>
d_1	$\geq 10 \cdot h$ (meglio se ≥ 25 mm)	$\geq 10 \cdot h$ (meglio se ≥ 25 mm)
g	≥ 1 mm	$\geq 2 \cdot h \geq 1$ mm
d_3	$\geq d_2 + 2 \cdot h$	/

Tab. 3.3.3.1 – Vincoli sugli elettrodi nella misura della resistività su provini piani.

Il condizionamento dei provini dipende dal tipo di materiale in prova e/o dalle specifiche ambientali che si vogliono simulare per l'impiego pratico dell'isolante. Dati i diversi tempi di assorbimento, l'umidità influisce istantaneamente e pesantemente sulla misura della resistività superficiale, più lentamente su quella volumetrica; entrambe le resistività dipendono esponenzialmente dalla temperatura. Le condizioni ambientali di prova, insieme a quelle di un eventuale preconditionamento, vanno quindi espressamente indicate nel riportare i risultati della caratterizzazione. Nelle caratterizzazioni effettuate sono state usate le caratteristiche tipicamente definite "ambiente normale", vale a dire temperatura compresa tra 15 e 35 °C ed umidità relativa percentuale tra 45 ed 75 % [15]. Solo le prove in oscillatorio in funzione della temperatura non rientravano in questo range.

Per la deposizione degli elettrodi circolari necessari alle misure del caso è stata utilizzata una vernice conduttrice a base d'argento. La superficie di ciascun provino è stata preliminarmente pulita mediante un prodotto non aggressivo (alcool etilico puro) e, successivamente, si è proceduto con l'applicazione di un'opportuna maschera necessaria a dare la forma voluta agli elettrodi di misura ed all'anello di guardia. Lasciata asciugare sommariamente la vernice conduttrice, si è essiccata a 50°C per circa 3 h. La maschera è stata poi rimossa.

Durante le misure ciascun provino è stato alloggiato all'interno di una cella metallica dalla quale la connessione dell'elettrodo di misura con il galvanometro esterno viene fatta attraverso un cavo schermato la cui calza metallica è collegata alla cella stessa, che a sua volta

è messa a terra come da figura 3.3.3.3. Le connessioni elettriche con il provino all'interno della cella sono fatte mediante controelettrodi a pressione.

La resistività volumetrica è stata calcolata applicando una tensione continua e stabilizzata pari a 500 Vdc e le misure, effettuate in quattro istanti temporali (1', 3', 5' e 10'), sono state effettuate su 3 campioni di ciascun tipo di provino.

Le caratteristiche dei dispositivi utilizzati in questo tipo di misura sono riportate in tabella 3.3.3.2.

MISURA della RESISTIVITÀ ELETTRICA	
Generatore di tensione	
Tensione nominale di alimentazione	230 V @ 50 Hz
Tensione impressa agli elettrodi	0-:-3000 Vdc
Massima corrente erogabile	40 mA
Costruttore	OLTRONIX
Galvanometro di misura	
Modello Electrometer	610C
Sensibilità	10-14 [A]
Costruttore	KEITHLEY INSTRUMENTS

Tab. 3.3.3.2 – Caratteristiche dei dispositivi usati nella misura della resistività elettrica superficiale e volumetrica.

Analisi in temperatura e tensione di ϵ e $\tan\delta$ a frequenza industriale

In questo paragrafo vengono presentate le modalità di prova per la misura della permittività dielettrica (ϵ' , ϵ'') e del fattore di dissipazione ($\tan\delta$) al variare della tensione e della temperatura. Le misure sono state effettuate su provini realizzati sia con la resina base che con la resina caricata con diverse concentrazioni di nanocompositi. La tensione di prova è di tipo sinusoidale con frequenza industriale (50 Hz). Il $\tan\delta$ è il parametro di riferimento principale perchè legato alle prestazioni dielettriche del materiale in relazione all'energia da esso complessivamente dissipata per effetto di fenomeni di conduzione, isteresi dielettrica, scariche parziali, ecc [14]. In sintesi, il provino dotato degli elettrodi secondo le modalità precedentemente descritte, è modellabile come un condensatore. In questo tipo di componente, la tensione e la corrente dovrebbero essere sfasati di 90°. I fenomeni dissipativi determinano una circolazione di corrente in fase con la tensione applicata che va a sommarsi vettorialmente con la corrente capacitiva. L'angolo tra la corrente totale e la tensione

applicata risulta così minore di 90° . Il fattore di dissipazione è, quindi, un indice di qualità che tiene conto dello sfasamento tra le condizioni reali ed ideali.

L'analisi in temperatura può rivelarsi interessante per stabilire il comportamento dielettrico di questi materiali in particolari condizioni ambientali operative in cui trovano collocazione i sistemi d'isolamento delle macchine elettriche rotanti in media ed alta tensione.

Per la misura di queste grandezze, secondo quanto indicato in [16], è stato impiegato il ponte di Schering, il cui schema è riportato in figura (3.3.3.4). I lati del ponte sono costituiti da una resistenza variabile R_3 ed una capacità nota C_n ; nel terzo ramo sono inseriti in parallelo una resistenza ed un condensatore variabili ($R_4 \parallel C_4$). Nel quarto ramo viene inserito il provino modellato elettricamente per mezzo di un condensatore ed una resistenza in serie, i cui valori sono incogniti. La resistenza tiene conto delle perdite dielettriche. Nella stessa figura, G indica il galvanometro utilizzato per verificare la condizione di zero, e T è il commutatore per G (posizioni: 1 = taratura del ponte, 2 = misura). La taratura del ponte viene effettuata per schermare il circuito di misura contro gli accoppiamenti parassiti capacitivi (condizione di equilibrio con $T=1$).

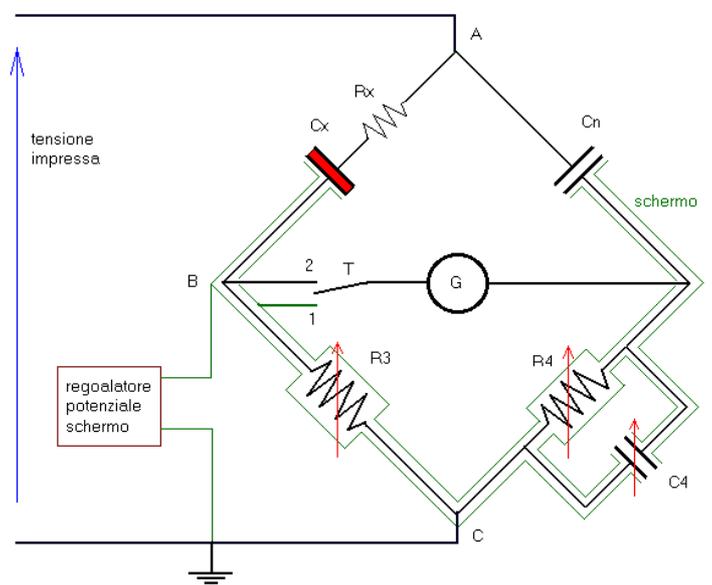


Fig. 3.3.3.4 – Schema circuitale del ponte di Schering adottato per la misura di ϵ' , ϵ'' e $\tan\delta$.

Il condensatore C_x si ottiene disponendo in modo appropriato tre elettrodi circolari sul provino (4) come indicato in figura 3.3.3.5, a formare due armature di misura (1 e 3) più un elettrodo di guardia (2), che funge da schermo. L'elettrodo di guardia serve a ridurre l'effetto ai bordi sull'armatura di misura 1 (nodo B); quest'ultima viene collegata al nodo B del ponte,

mentre l'armatura 3 (elettrodo di alta tensione) viene collegata sul nodo A alla sorgente di tensione alternata.

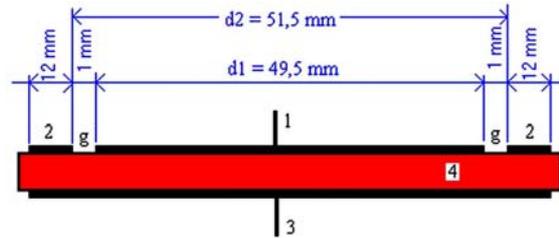


Fig. 3.3.3.5 – Forma e dimensioni degli elettrodi circolari applicati “a pressione” sul provino.

Il condensatore campione C_n può variare la sua capacità con continuità da 40,2 pF a 255,8 pF, il dielettrico è CO_2 alla pressione di 20 kg/cm³ ed ha un $\tan\delta < 10^{-5}$.

Gli elettrodi sul provino sono applicati “a pressione” nel senso che sono costituiti da cilindri coassiali di acciaio inossidabile opportunamente sagomati, che vengono appoggiati sul provino e ad esso fatti aderire mediante una certa pressione esercitata da una pila regolabile di pesi. Il provino viene quindi portato alla temperatura voluta per mezzo di due piastre riscaldanti in contatto con gli elettrodi; questi sono dotati, inoltre, di termocoppie al platino per la misura della temperatura raggiunta ed il tutto è contenuto in una cella-condensatore chiusa da una campana di vetro all'interno della quale è possibile fare anche il vuoto, come descritto in figura 3.3.3.6.

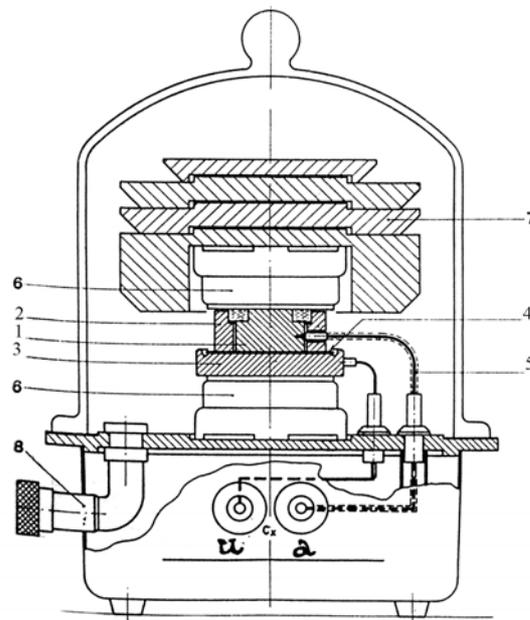


Fig. 3.3.3.6 – Schema della cella-condensatore per l'analisi in temperatura di ϵ' , ϵ'' e $\tan\delta$ dove:

- 1 = elettrodo di misura (nodo B); 2 = elettrodo di guardia (schermo);
- 3 = elettrodo di alta tensione (nodo A); 4 = provino piano; 5 = cavo schermato per l'elettrodo 1;
- 6 = piastre riscaldanti; 7 = pila di pesi per pressare gli elettrodi; 8 = manicotto per il vuoto.

Il bilanciamento del ponte, che si ha quando $T=2$ e il galvanometro G non rileva alcun passaggio di corrente tra i nodi B e D , si ottiene agendo dapprima sulle resistenze variabili R_3 ed R_4 , ottenendo la regolazione del modulo delle impedenze e poi si agisce su C_4 per regolarne anche la fase. In questa particolare condizione vale la seguente relazione di equilibrio:

$$Z_x Z_4 = Z_n Z_3 \quad (3.3.3.9)$$

in cui le impedenze evidenziate nella (3.3.3.9) sono date dalle seguenti relazioni costitutive di ciascun ramo del ponte:

$$Z_x = R_x + \frac{1}{j\omega C_x} \quad (3.3.3.10)$$

$$Z_n = \frac{1}{j\omega C_n} \quad (3.3.3.11)$$

$$Z_3 = R_3 \quad (3.3.3.12)$$

$$Z_4 = (R_4) \parallel \left(\frac{1}{j\omega C_4} \right) \quad (3.3.3.13)$$

Dalla relazione di equilibrio (3.3.3.9) e per sostituzione delle relazioni costitutive (3.3.3.10) ÷ (3.3.3.13), si ricavano le seguenti relazioni di validità del tutto generale per il calcolo di R_x , C_x e dunque del fattore di dissipazione $\tan\delta(\omega)$:

$$R_x = \frac{R_3 C_4}{C_n} \quad (3.3.3.14)$$

$$C_x = \frac{R_4 C_n}{R_3} \quad (3.3.3.15)$$

$$\tan \delta(\omega) = \omega R_4 C_4 = \omega R_x C_x \quad (3.3.3.16)$$

Indicando con C_0 la capacità geometrica del provino:

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{\pi \left(\frac{D_0}{2} \right)^2}{h} = \varepsilon_0 \frac{\pi D_0^2}{4h} \quad (3.3.3.17)$$

in cui $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ [F/m] è la permittività dielettrica del vuoto, h è lo spessore del provino, D_0 è il diametro medio (v. Fig. 4.15) dell'armatura di misura, pari a $D_0 = (d_1 + d_2)/2$.

Le componenti reale ε' ed immaginaria ε'' della permittività dielettrica alla generica pulsazione ω si ricavano mediante le seguenti relazioni:

$$\begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \frac{C_x}{C_0} \\ \varepsilon''(\omega) = \varepsilon' \tan \delta \end{cases} \quad (3.3.3.18)$$

Le caratteristiche dei dispositivi utilizzati in questo tipo di misura sono riportate in tabella 3.3.3.3.

MISURA in TEMPERATURA di ε', ε'' E $\tan \delta$ a 50 Hz	
Trasformatore di alimentazione	
Tipologia	monofase, con un polo del secondario AT francamente a terra
Potenza	10 kVA
Rapporto di trasformazione BT/AT	230/50.000 oppure 230/100.000
Isolamento	in olio
Costruttore	FERRANTI
Cella-condensatore	
Superficie delle armature di misura	20 cm ²
Tipologia degli elettrodi	acciaio inox
Pressione degli elettrodi sul provino	50-:-1000 g/cm ²
Massima tensione di misura	2000 V
Massima temperatura di riscaldamento	150 °C
Costruttore	TETTEX AG
Ponte di misura	
Tipologia	ponte di Schering
Costruttore	TETTEX AG
Ponte a termoresistenze al Pt per la misura della temperatura	
Campo di misura	15-:-155 °C
Costruttore	TETTEX AG
Variatore sotto carico (VARIAC)	
Potenza	2500 [VA]
Tensione ingresso/uscita	220/260 [V]
Costruttore	BELOTTI

Tab. 3.3.3.3 - Dati della strumentazione di misura in temperatura di ε' , ε'' e $\tan \delta$ a 50 Hz.

Spettroscopia dielettrica di ε' , ε'' e $\tan \delta$

La misura della permittività dielettrica e del fattore di dissipazione in funzione della frequenza di alimentazione della tensione impressa può rivelarsi, in generale, utile a individuare fenomeni di rilassamento, di polarizzazione interfacciale, oppure processi dominanti di conduzione [14, 17, 18]. Apparentemente, tale tipo di analisi può sembrare estranea all'ambito delle applicazioni elettrotecniche industriali, ma così non è se si pensa, ad

esempio, che le moderne tecniche di azionamento dei motori elettrici si basano sull'utilizzo dei convertitori statici a PWM (acronimo di Pulsed Width Modulation), realizzati con dispositivi elettronici di potenza, mediante i quali il motore stesso viene alimentato con tensioni elettriche caratterizzate da forme d'onda rapidamente variabili nel tempo (tempi di salita dell'ordine di 10 ns e frequenze di commutazione che raggiungono usualmente i 10 kHz): in tali condizioni l'isolamento elettrico viene sollecitato in modo abnorme da impulsi di sovratensione dovuti in gran parte a fenomeni di riflessione e risonanza, subendo così un rapido invecchiamento. Il comportamento dielettrico del materiale sollecitato nel modo descritto dovrà essere valutato non all'usuale frequenza industriale (50 Hz) bensì a frequenze notevolmente superiori, quelle caratteristiche dei convertitori PWM. La spettroscopia dielettrica, inoltre, può vantaggiosamente essere impiegata come strumento di valutazione del grado di invecchiamento termico e/o elettrico di un dato materiale isolante [19].

Per eseguire la misura in frequenza di ε e $\tan\delta$ è stato impiegato un analizzatore d'impedenza modello LF 4192A della HP, capace di operare con frequenze comprese tra 5 Hz e 13 MHz. I provini sottoposti a questa prova sono stati gli stessi impiegati nella misura della resistività, in modo tale da poter utilizzare come elettrodi quelli depositati con la vernice d'argento.

La connessione degli elettrodi all'analizzatore d'impedenza (spettrometro) è stata fatta in modo da schermare le armature di misura applicate ai provini come da figura (3.3.3.7). La connessione dei due elettrodi di misura 1 e 3 ai quattro morsetti dello spettrometro avviene come mostrato in figura, collegando a due a due i morsetti del riferimento di alta tensione e corrente (V_H e I_H) e quelli del riferimento di bassa tensione e corrente (V_L e I_L). Il morsetto S serve, invece, per effettuare la schermatura secondo il principio della terra di Wagner e ridurre quindi l'effetto delle capacità parassite.

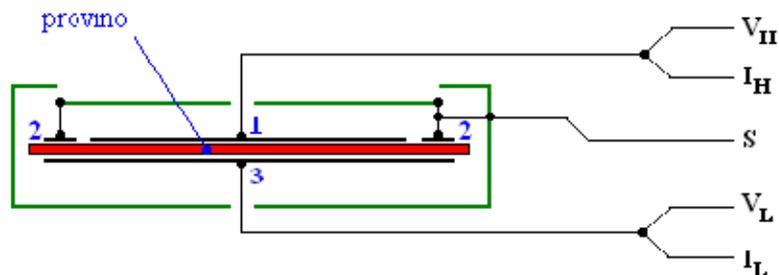


Fig. 3.3.3.7 – Connessione degli elettrodi ai morsetti dell'analizzatore d'impedenza.

Le caratteristiche del dispositivo utilizzato per questo tipo di misura sono riportate in tabella 3.3.3.4.

SPETTROSCOPIA DIELETTICA	
Modello	4192A LF Impedance Analyzer
Frequenza	5 Hz -:- 13 MHz
Misure d'impedenza	L, C, Z = R + jX, Y = G + jB, θ , D, Q
Induttanza: L	0,01 mH ÷ 1 kH
Capacità: C	0,1 pF ÷ 100 mF
Parametri reali: R, X	0,1 m Ω ÷ 1,2999 M Ω
Parametri immaginari: G, B	1 nS ÷ 12,999 S
Fase: θ	-180° ÷ +180°
Fattore di dissipazione: D	0,0001 ÷ 19,999
Fattore di merito: Q	0,1 ÷ 1.999,9
Costruttore	HEWLETT PACKARD

Tab. 3.3.3.4 - Dati della strumentazione di misura della spettroscopia dielettrica.

3.3.4 Caratterizzazione meccanica e fisica

Caratterizzazione meccanica a flessione

Le proprietà meccaniche a flessione sono state misurate facendo ricorso a un dinamometro Lloyd LR 30K, equipaggiato con una cella di carico da 30 KN. Per ciascun materiale sono stati testati 5 provini, secondo la norma ASTM 790M-93. Una volta alloggiato correttamente ciascun provino nella posizione di misura, la deformazione flessionale è stata imposta mediante discesa della traversa alla velocità controllata di 2 mm/min.

Per quanto riguarda la determinazione del modulo elastico a flessione, sono stati effettuati i fitting lineari nel tratto elastico iniziale, con minimizzazione della funzione obiettivo risultante degli scarti quadratici medi, in modo da ottenere il valore del rapporto carico/deflessione necessario al calcolo del modulo elastico a flessione E_F secondo la formula:

$$E_F = \frac{mL^3}{4bd^3} \quad (3.4.4.1)$$

dove m è il coefficiente angolare della tangente alla curva carico-deflessione, nella parte iniziale, L è la distanza tra gli appoggi, b la larghezza del campione e d lo spessore.

Sempre seguendo la stessa norma è stato tracciato il diagramma dello sforzo massimo (in mezzeria) in base alla formula:

$$\sigma = \frac{3FL}{2bd^2}, \quad (3.4.4.2)$$

con F carico applicato.

Infine la deformazione massima si valuta come segue:

$$\varepsilon = 6 \frac{Dd}{L^2} \quad (3.4.4.3)$$

con D deflessione massima del provino, in mezzeria, che può essere espressa, più comunemente, in termini percentuali.

Calorimetria a scansione differenziale

La temperatura di transizione vetrosa è stata determinata mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC), con lo strumento Perkin Elmer Pyris I. Da ciascun campione è stata prelevata una piccola quantità (circa 10 mg), che è stata sottoposta a una scansione di temperatura da temperatura ambiente a 200°C ad una velocità di riscaldamento di 20°C/min. Il medesimo campione è stato mantenuto per 10 minuti ad una temperatura superiore alla transizione vetrosa del materiale, al fine di eliminare eventuali stress residui nella struttura del reticolo polimerico. Una volta raffreddato a temperatura ambiente, è stata eseguita una nuova scansione di temperatura alle medesime condizioni della precedente.

La tecnica si basa sul riscaldamento contemporaneo di due celle, una di riferimento ed una contenente il campione di cui si vogliono conoscere transizioni termiche, cambiamenti di fase, di stato ecc., come rappresentato in figura (3.3.3.8). Basandosi su una procedura impostata in termini di velocità di aumento di temperatura, usualmente nel range 1-20 °C/minuto, il calorimetro registra i due diversi flussi di calore determinando dunque il calore assorbito dal campione al procedere dell'analisi. Si possono registrare sia processi endotermici che esotermici, dunque tipicamente temperature e calori di fusione, evaporazione, cristallizzazione, cambiamenti di fase, transizioni secondarie come la temperatura di transizione vetrosa, ed ancora il calore specifico dalla pendenza della curva e la percentuale di cristallinità di un polimero, tarando preventivamente l'area del picco di fusione su quantità note di fase cristallina.

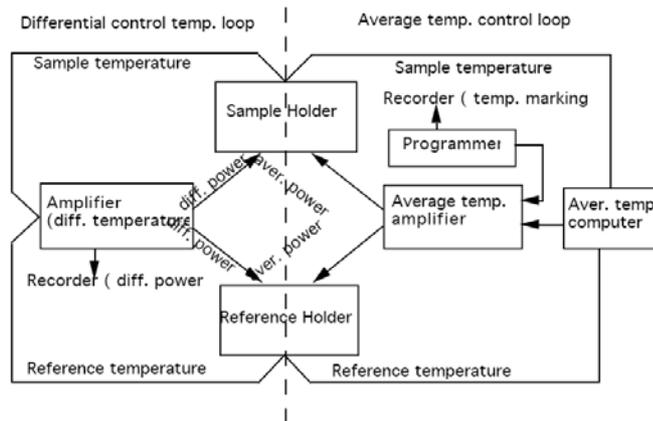


Fig. 3.3.3.8 – Schema di funzionamento del calorimetro a scansione differenziale.

Picnometria ad elio

Il picnometro ad elio è uno strumento di misura della densità, particolarmente adatto alle polveri, provvisto di due celle: la prima contiene il campione, la seconda è quella di riferimento, che rimane vuota.

La misura consiste fondamentalmente nella determinazione del volume di elio necessario a riempire la cella 1 contenente il campione ($V_1 - V_{camp}$), e nella determinazione della pressione delle singole celle (P_1 , P_2) e di quella in condizioni di equilibrio (P_3), quando le due celle vengono poste in comunicazione.

Nell'ipotesi che l'elio possa essere trattato come un gas perfetto e che il suo comportamento termodinamico segua l'equazione dei gas perfetti, si effettua lo svuotamento della prima cella e si riempie di elio; l'equazione che descrive le condizioni termodinamiche del gas in questa cella è:

$$P_1 (V_{cella1} - V_{camp}) = n_1 RT \quad (3.4.4.4)$$

con ovvio significato dei termini. Per quanto riguarda la cella di riferimento (2), essa contiene aria alla pressione atmosferica, che viene settata a zero:

$$P_2 = P_{atm} = n_2 RT = 0 \quad (3.4.4.5)$$

Chiusi i collegamenti con il vuoto, con l'elio e con l'esterno, si pongono a contatto le due celle e si lasciano raggiungere le condizioni di equilibrio, descritte dall'equazione seguente:

$$P_3 [(V_{cella1} - V_{camp}) + V_{cella2}] = n_1 RT + n_2 RT = P_1 (V_{cella1} - V_{camp}) + P_2 V_{cella2} \quad (3.4.4.6)$$

La formula risolutiva, ottenuta dalla rielaborazione della precedente è:

$$V_{camp} = V_{cella1} - \frac{V_{cella2}}{\frac{P_1}{P_3} - 1} \quad (3.4.4.7)$$

dove V_{cella1} e V_{cella2} sono tabulate.

Dalla misura del peso di campione M_{camp} , si determina, infine, la densità ρ_{camp} della polvere:

$$\rho_{camp} = \frac{M_{camp}}{V_{camp}} \quad (3.4.4.8)$$

Nelle misure di densità reale condotte sui filler a disposizione e riportate in tabella 3.1.4 è stato utilizzato il Multivolume Pycnometer 1305 della Micrometrics.

Durezza

Per la determinazione della durezza superficiale, si è fatto ricorso al durometro Barcol. I campioni sono stati posti su un piano da laboratorio e testati garantendo la perpendicolarità dell'indenter rispetto alla superficie del composito. Per ciascun campione sono state acquisite 15 misure su differenti punti della superficie.

Le prove di durezza Barcol sono state realizzate con un Hardness Tester GYZJ-934-1, secondo la normativa ASTM D 2583 - 81. Esso è costituito da un corpo adagiato su un cavalletto d'appoggio ed è provvisto di guida per la calibrazione posta sotto lo strumento. Sul corpo principale è fissato un quadrante analogico. Sul quadrante analogico ci sono 100 divisioni (equivalenti ad una scala di durezza compresa tra 0 e 100, valore quest'ultimo assunto pari alla durezza Barcol del vetro), ognuna delle quali rappresentante una profondità di indentazione di 0,0076mm.

Si devono usare come supporti superfici dure e perfettamente lisce (es. metalli e ceramiche); si scelgono i punti da testare sul materiale, distanti almeno 3 mm gli uni dagli altri e dal bordo. Si adagiano gli appoggi in modo che la punta sia perfettamente ortogonale alla superficie del materiale da testare. Si preme velocemente con forza crescente sullo strumento e si registra il valore indicato dall'ago, facendo attenzione di evitare scivolamenti, inclinazioni della punta e qualsiasi altro fenomeno che possa in qualche modo inficiare la misura.

Per la calibrazione dello strumento si effettua la misura su una superficie di vetro perfettamente liscia. Se la lettura è 100, lo strumento è calibrato, altrimenti bisogna stringere

o allentare la guida inferiore dello stantuffo. La stessa operazione va ripetuta sui due dischi di calibrazione di alluminio soft e hard di cui è dotato lo strumento, confrontando i valori della lettura con quelli indicati dal fornitore ed azionando la guida se i valori non sono concordi.

I campioni devono essere condizionati, per almeno 40 ore prima della misura, ad una temperatura di $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ed ad un'umidità relativa del $50 \pm 5\%$. Le stesse condizioni vanno mantenute nel corso delle prove. L'area da testare deve essere liscia e priva di difetti. Il campione deve avere uno spessore maggiore o uguale a 1,5mm ed una superficie sufficiente a garantire una distanza di almeno 3 mm tra i punti di indentazione e tra essi ed i bordi del campione.

BIBLIOGRAFIA

1. Zanetti M, Lomakin S, Camino G. *Macrom. Mater. Eng.* 2000;**279**:1.
2. Vaia R.A. Cap 12 in “*Polymer-clay nanocomposites*”, New York , Wiley 2000:229.
3. Gilman A.B., Morgan J.W., *J Appl Polym Sci* 2003; **87**:1329.
4. Ray S.S., Okamoto M., *Progr in Polym Sci* 2003; **28**:1539.
5. Giannelis E P., *Adv Mater* 1996;**8**(1):29.
6. Carrado K. A., *Appl Clay Sci* 2000;**17**:1.
7. LeBaron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J., *Appl Clay Sci* 1999;**15**:11.
8. Alexandre M., Dubois P., *Mater Sci Eng* 2000;**28**:1.
9. Schmidt D., Shah D., Giannelis E. P., *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2002;**6**:205.
10. Lapasin R., Pricl S., “*Rheology of industrial polysaccharides: theory and applications*”, Chapman & Hall 1995.
11. Larson R.G., “*The Structure and Rheology of Complex Fluids*”, Oxford University Press, New York 1999.
12. H.A. Barnes, J.F. Hutton and K. Walters, “*An Introduction to Rheology*”, Elsevier, Amsterdam 1989.
13. Norma Tecnica CEI 15-23, “*Metodi per la misura della resistività volumica e superficiale dei materiali isolanti elettrici solidi*”, Fascicolo **3342 H**, Validità: dal 01/03/1980.
14. Simoni L., “*Dielettrici*”, Ed. Clueb 1974.
15. Norma Tecnica CEI 15-12, “*Condizioni normali da rispettare prima e durante le prove dei materiali isolanti elettrici solidi*”, Fascicolo **3364 R**, Validità: dal 01/03/1980.
16. Zingales G., “*Misure elettriche: metodi e strumenti*”, Ed. UTET 1997.
17. Hill N. E., Vaughan W. E., Price A. H., Davies M., “*Dielectric properties and molecular behaviour*”, Ed. Van Nostrand Company 1969.
18. Jonscher A. K., *IEEE Trans Electr Insul* 1992; **27**(3):407.
19. Rieux N., Pouilles V., Lebey T., *IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* 1994:361.

CAPITOLO 4

PRESENTAZIONE ED INTERPRETAZIONE DEI DATI SPERIMENTALI MORFOLOGICI E REOLOGICI

4.1. CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA

Sistemi contenenti montmorilloniti ed idrotalciti

I sistemi descritti nel capitolo 3, preparati secondo le procedure già illustrate in tabella (3.2.1), sono stati analizzati dal punto di vista reologico e morfologico per approfondire la situazione strutturale ottenuta e le connessioni tra questa e il comportamento in flusso.

Si è iniziato dalla caratterizzazione ai raggi X, i cui diffrattogrammi sono stati ottenuti applicando procedure di passo $2\theta=0,02^\circ$. Le figure 4.1.1-4.1.6 riportano i diffrattogrammi ottenuti per i nanocompositi con montmorilloniti ed idrotalcite modificate, ottenuti sui campioni prima della reticolazione.

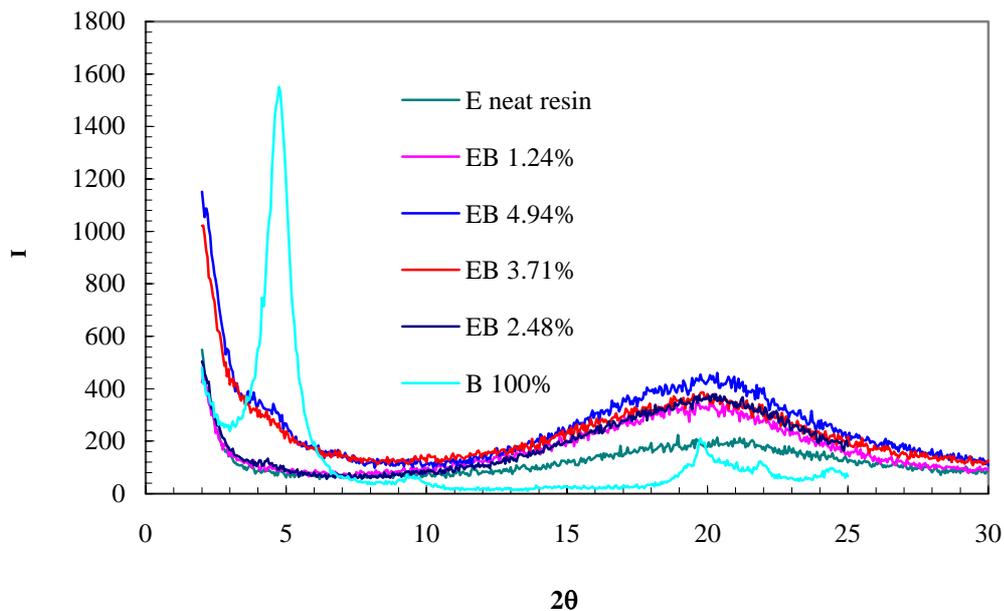


Fig. 4.1.1 – Diffrattogrammi dei compositi EB a diverse frazioni volumetriche percentuali, a confronto con quelli della resina base (EC 97) e della montmorillonite usata come nanofiller (Cloisite 30B).

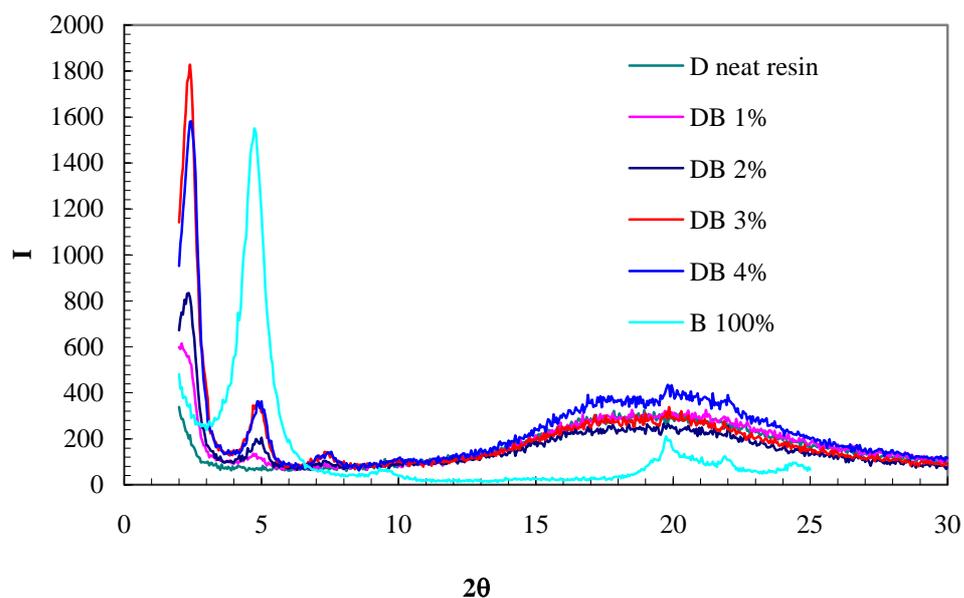


Fig. 4.1.2 – Difrattogrammi dei compositi DB a diverse frazioni volumetriche percentuali, a confronto con quelli della resina base (DER 331) e della montmorillonite usata come nanofiller (Cloisite 30B).

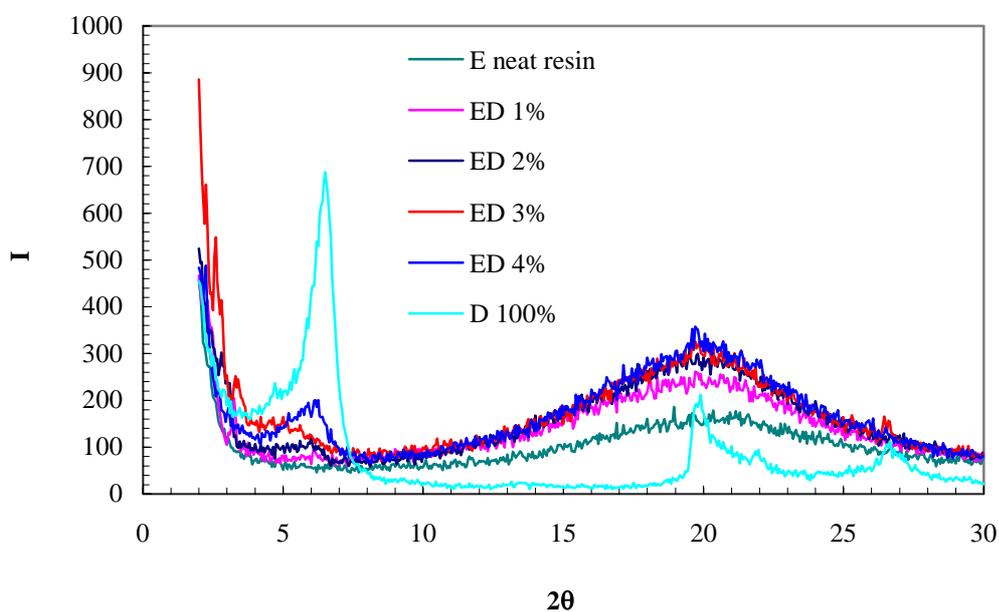


Fig. 4.1.3 – Difrattogrammi dei compositi DH a diverse frazioni volumetriche percentuali, a confronto con quelli della resina base (EC 97) e della montmorillonite usata come nanofiller (Dellite AP).

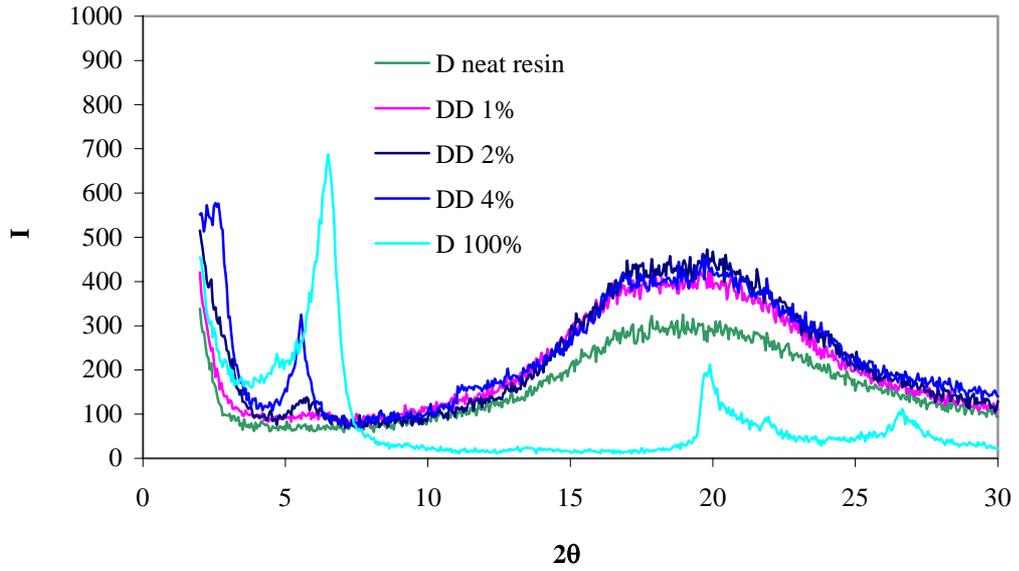


Fig. 4.1.4 – Diffrattogrammi dei compositi DD a diverse frazioni volumetriche percentuali, a confronto con quelli della resina base (DER 331) e della montmorillonite usata come nanofiller (Dellite AP).

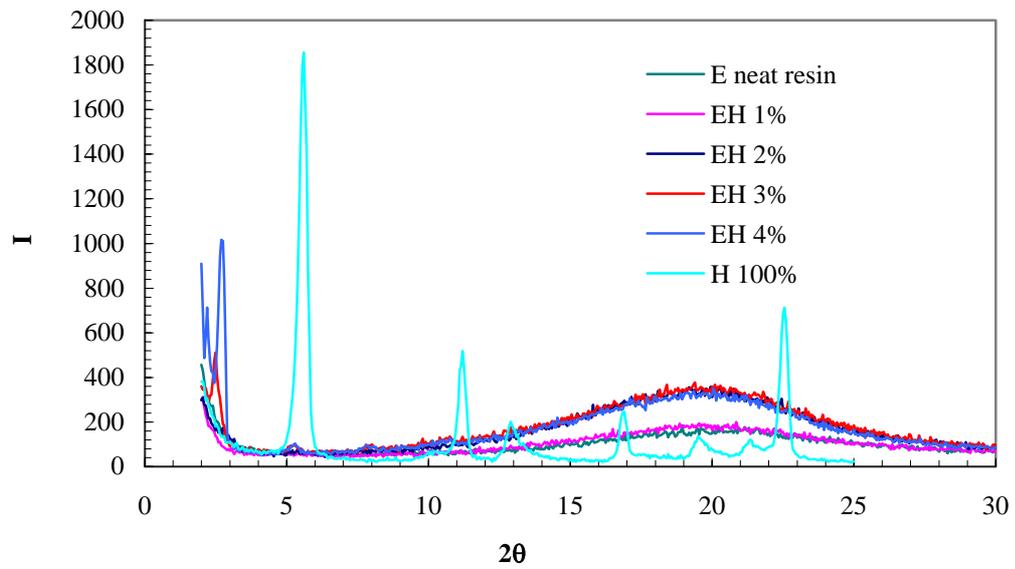


Fig. 4.1.5 – Diffrattogrammi dei compositi EH a diverse frazioni volumetriche percentuali, a confronto con quelli della resina base (EC 97) e della montmorillonite usata come nanofiller (ABS Mg61).

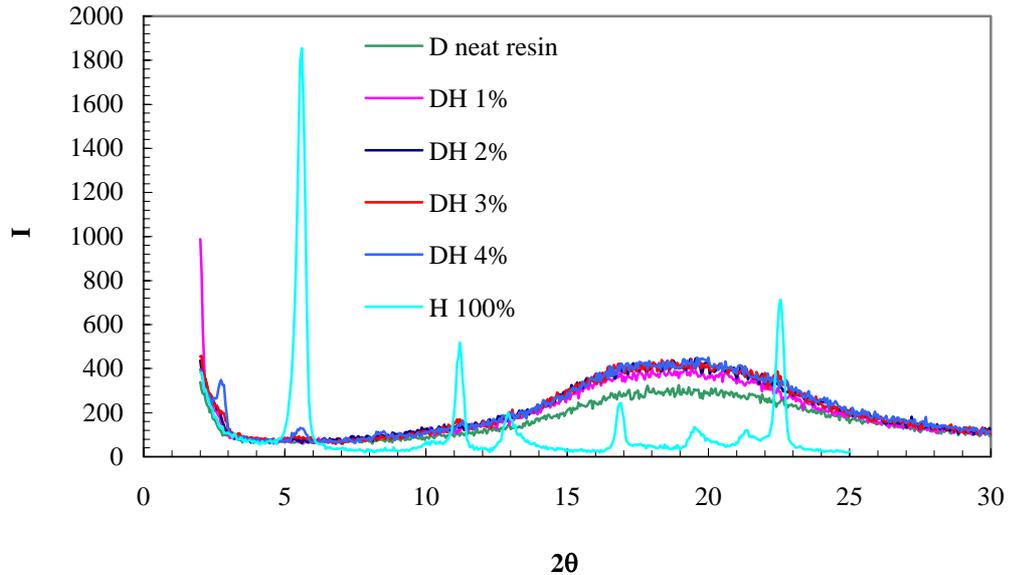


Fig. 4.1.6 – Difrattogrammi dei compositi DH a diverse frazioni volumetriche percentuali, a confronto con quelli della resina base (DER 331) e della montmorillonite usata come nanofiller (ABS Mg61).

Come si può notare dai diffrattogrammi, e sarà confermato dalle immagini al TEM nelle figure 4.1.7 e 4.1.8, generalmente i sistemi esaminati non si possono classificare, in modo preciso ed esclusivo, come intercalati o esfoliati. Le situazioni sono, infatti, piuttosto ibride in quanto una morfologia prevale statisticamente rispetto alle altre, ivi compresa quella di microcomposito, senza tuttavia essere rappresentativa dell'intero campione, la cui struttura non è perfettamente omogenea. Per rimanere all'interpretazione dei diffrattogrammi, si può osservare, ad esempio, che nel caso di nanocompositi intercalati in cui è individuabile uno shifting del picco di riflessione primario verso angoli inferiori, il picco risulta spesso più ampio e meno intenso del picco originario. Tale "broadening" è legato sia ad una situazione di disordine del campione in cui chiaramente le lamelle non sono tutte perfettamente allineate, sia ad una distribuzione statistica di distanze interplanari, che possono essere determinate in termini medi prendendo a riferimento l'angolo 2θ corrispondente al massimo del picco o, più propriamente, l'angolo corrispondente alla mediana dell'ampiezza del picco rilevata a metà della sua altezza.

Entrando nel dettaglio dei dati ottenuti dalla diffrattometria a raggi X si nota come i nanocompositi EB sono quasi interamente esfoliati, rimanendo esclusivamente un accenno di picco per contenuti di nanofiller superiori al 4% in volume. Tali dati sono confermati dalle immagini TEM riportate nella figure 4.1.7, che presentano situazioni di completa delaminazione in (a), ma anche di residui di intercalati, ad ampie distanze interplanari, in (b) e (c), tutti relativi al campione in fase solida.

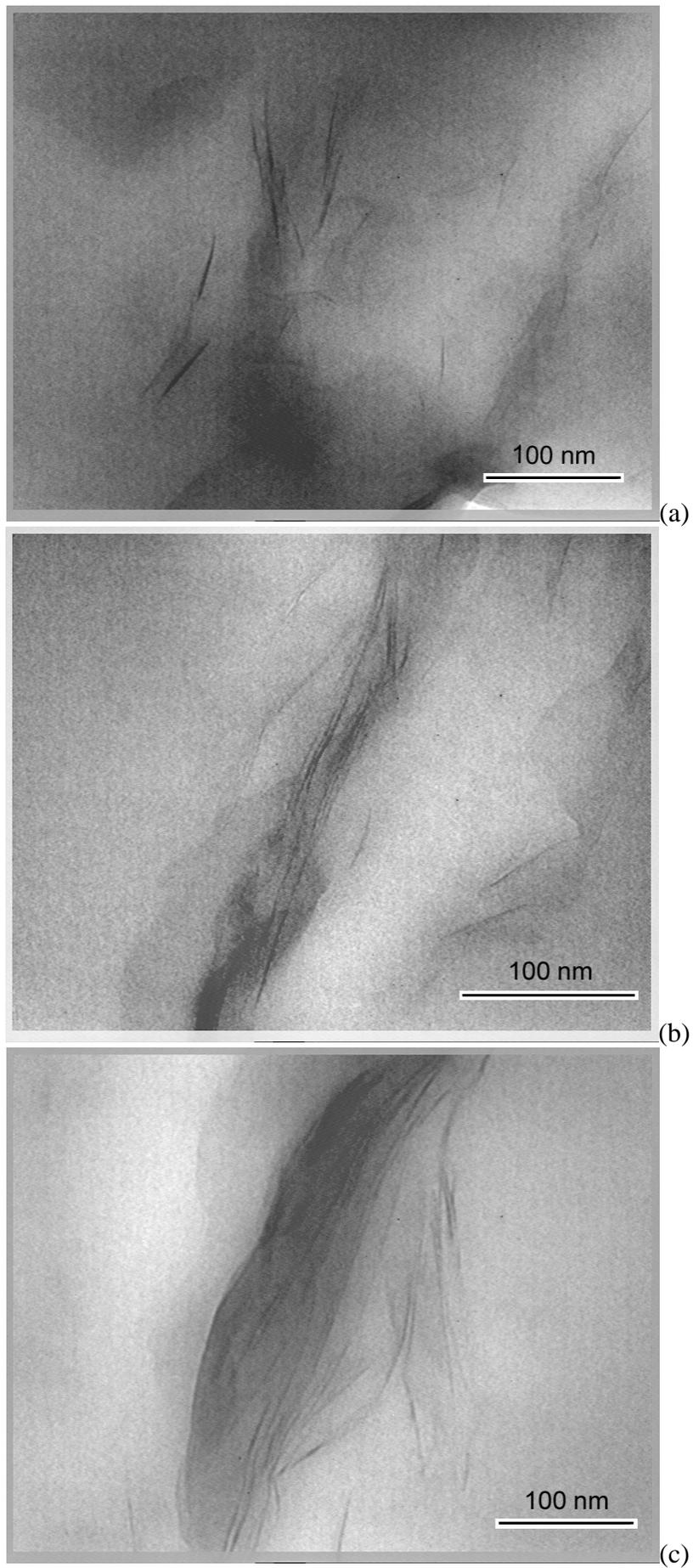
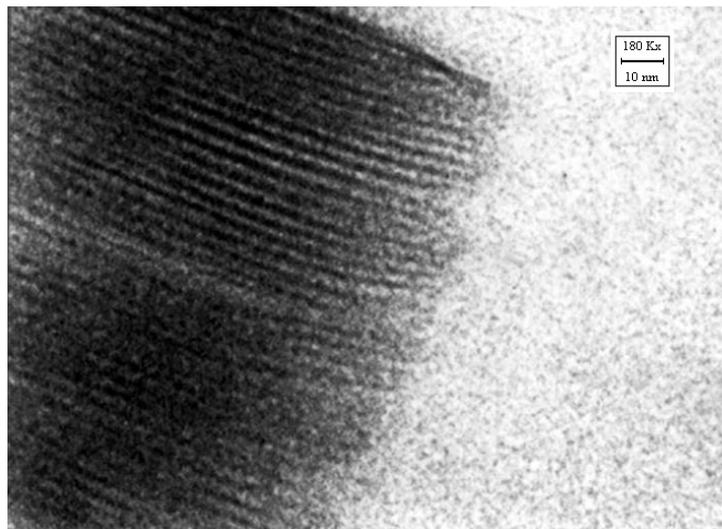


Fig. 4.1.7 – Immagini TEM del campione EB al 4.94% in volume.

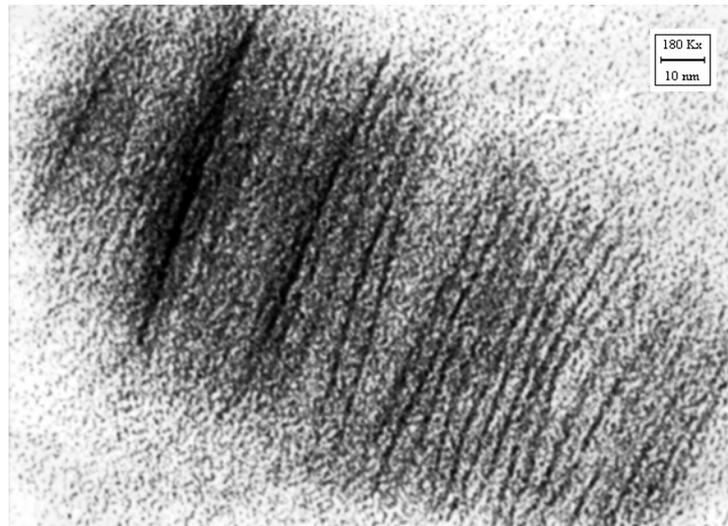
Al contrario per i sistemi DB di figura 4.1.2 si individuano facilmente i picchi dei sistemi intercalati per un angolo 2θ pari a 2.4, vale a dire per una distanza interplanare di 36.8 Å. I picchi successivi, individuati per $2\theta = 4.8$ sono le seconde armoniche di oscillazione.

Il diffrattogramma del sistema ED è riportato nella figura 4.1.3: si tratta di nanocompositi quasi interamente esfoliati fino al 3% in volume, mentre il sistema al 4% è intercalato. In questo caso il picco situato a $2\theta = 6.25^\circ$ è la seconda armonica, corrispondente ad una prima armonica $2\theta = 3.12^\circ$, cioè ad una distanza basale di 28 Å, superiore a quella di 13.60 Å relativa al filler modificato (Dellite AP). Non si tratta, infatti, di microcomposito perché la seconda armonica ha picco in 6.25° , mentre la Dellite AP ha il picco centrato in $2\theta = 6.5^\circ$, altrimenti, si sarebbe dovuto desumere che la distanza interplanare anziché aumentare sarebbe diminuita, cosa abbastanza improbabile e priva di significato. Gli analoghi sistemi ottenuti con la matrice più rigida DER 331, vale a dire i sistemi DD, rivelano picchi di intercalazione a contenuti già del 2% in volume, divenendo poi più netti al 4%. È evidente che la minor flessibilità della resina usata come matrice nei sistemi DD ha giocato un ruolo fondamentale nel limitare l'esfoliazione del nanofiller Dellite AP. Al 4% si individua la seconda armonica per $2\theta = 5.8^\circ$, corrispondente ad una prima armonica di 2.9° circa, vale a dire una distanza interplanare di circa 30 Å. Emerge, inoltre, dalle considerazioni precedenti l'utilità di effettuare le indagini nei casi di picchi per angoli molto piccoli con un diffrattometro 'small angle' che, se fosse stato disponibile, avrebbe fornito un valido ausilio nel confermare la collocazione ad angoli piccoli delle prime armoniche di oscillazione.

Infine i diffrattogrammi dei sistemi EH e DH sono riportati nelle figure 4.1.5 e 4.1.6: essi risultano quasi interamente esfoliati fino al 2 e 3% in volume, rispettivamente, mentre rimangono intercalati per concentrazioni maggiori. Tale differenza può essere verosimilmente attribuita al fatto che le procedure di preparazione sono state ottimizzate per contenuti dell'ordine del 2% in volume e che le condizioni così individuate potrebbero non essere sufficienti a fornire il contributo entalpico ΔH necessario all'esfoliazione. Di fatto l'ottimizzazione dovrebbe essere rivista in ragione del contenuto di nanofiller, ma essendo un'operazione decisamente time consuming si è preferito assumere come conclusivi i risultati morfologici conseguiti con l'ottimizzazione riferita al 2% e concentrare, piuttosto, il lavoro su altri punti che si è ritenuto utile approfondire. A conferma di quanto emerso dalla diffrattometria a raggi X si riportano in figura 4.1.8 le immagini TEM ottenute per i sistemi DH sia allo stato liquido (a) che solido (b), a una concentrazione del 4% in volume, dove si evidenziano i tattoidi intercalati.



(a)



(b)

Fig. 4.1.8 – Immagini TEM del campione DH al 4% in volume prima (a) e dopo (b) reticolazione.

Per sintetizzare ora i risultati della caratterizzazione morfologica di montmorilloniti ed idrotalciti modificate si riportano i dati utili nella tabella 4.1.1, dove ogni sistema è classificato come prevalentemente esfoliato (E) o intercalato (I), avendo questi termini il significato precisato precedentemente, vale a dire quello di indicare non la condizione dell'intero campione ma piuttosto quella più comunemente osservata. Infine si indicano con NA (Not Available) i sistemi per i quali sono state svolte le prove di caratterizzazione reologica ma non le indagini morfologiche. La parte (a) della tabella si riferisce ai sistemi con la matrice E (EC 97), la parte (b) a quelli ottenuti con la matrice D (DER 331). La distanza basale d è rilevata in Å.

(a)

EB				ED				EH			
$\Phi_v\%$	Morph.	2 θ	d	$\Phi_v\%$	Morph.	2 θ	d	$\Phi_v\%$	Morph.	2 θ	d
100%	Argilla non modificata	7.35	12.03	100%	Argilla non modificata	7.35	12.03	100%	Idrossido non modificato	11.65	7.60
100%	Argilla modificata	4.8	18.41	100%	Argilla modificata	6.5	13.60	100%	Idrossido modificato	5.6	15.78
0.44%	NA			1%	E	/	/	1%	E	/	/
0.75%	NA			2%	E (slightly I)	/	/	2%	E	/	/
1%	E	/	/	3%	E	/	/	3%	I	2.5	35.34
1.24%	E	/	/	4%	I	Hyp 3.12 (II nd order refl. 6.25)	≈ 28	4%	I	2.75	32.17
2.48%	E	/	/								
3.71%	E	/	/								
4.94%	E	/	/								

(b)

DB				DD				DH			
$\Phi_v\%$	Morph.	2 θ	d	$\Phi_v\%$	Morph.	2 θ	d	$\Phi_v\%$	Morph.	2 θ	d
100%	Argilla non modificata	7.35	12.03	100%	Argilla non modificata	7.35	12.03	100%	Idrossido non modificato	11.65	7.60
100%	Argilla modificata	4.8	18.41	100%	Argilla modificata	6.5	13.60	100%	Idrossido modificato	5.6	15.78
0.3%	NA			1%	E	/	/	1%	E	/	/
0.6%	NA			2%	I	Hyp 2.9 (II nd order refl. 5.8)	≈ 30	2%	E	/	/
1%	I	2.4	36.81	3%	NA			3%	E	/	/
2%	I	2.4	36.81	4%	I	2.65	33.39	4%	I	2.75	32.17
3%	I	2.4	36.81								
4%	I	2.45	36.06								

Tab. 4.1.1 - Dati di caratterizzazione morfologica di nanocompositi con montmorillonite ed idrotalcite.

Sistemi contenenti miche

Gli effetti delle procedure di preparazione sulle caratteristiche strutturali sono stati interpretati in maniera analoga per i sistemi contenenti tipi diversi di mica modificata e non. In questo caso, come già descritto nel capitolo 3, le matrici usate per la formulazione sono la 7802/A e la PDR 2130, entrambe epossidiche ma di differente viscosità. Tuttavia, come si vedrà dai risultati di caratterizzazione morfologica, i risultati ottenuti con le due matrici possono essere considerati equivalenti. La differente viscosità delle due resine gioca, infatti, un ruolo molto meno importante di una diversa flessibilità che, invece, può influire, come abbiamo appena visto, sulle strutture morfologiche ottenibili con gli stessi filler e modificanti, e in condizioni di compatibilità chimica relativamente “equivalenti”.

Nel caso di nanocompositi a base di mica è emerso, in particolare, il ruolo importante che la modificazione chimica di compatibilizzazione svolge nell’ottenimento di strutture nanocomposite. Per alcuni filler analizzati, infatti, si era ipotizzata la possibilità di ottenere nanocompositi in base alle indicazioni dei fornitori, che rivendicavano la presenza di modificazioni (di tipo inorganico oppure organico) capaci di rendere le miche molto affini alle resine epossidiche o, ancora, di una distribuzione granulometrica che avrebbe reso possibile, per lo meno, ottenere dispersioni stabili. Anche in quest’ultimo caso, infatti, i sistemi avrebbero potuto fornire interessanti indicazioni, permettendo il confronto delle prestazioni reologiche, elettriche e meccaniche di strutture microcomposite con quelle dei nanocompositi. Di fatto però è emerso che in assenza di adeguate modifiche organiche non solo non è possibile ottenere sistemi nanocompositi, ma neppure dispersioni stabili. Lo comprova il fatto che non è stato possibile analizzare i sistemi CCN, 21N, CCA2, 21A2, CCKM, 21KM, CCES, 21ES, CCS, 21S né dal punto di vista morfologico, né tantomeno da quello reologico, per la presenza di corpo di fondo, già a partire da 1 o 2% in volume. Ci si è dunque limitati a caratterizzare al diffrattometro la mica in polvere ed il microcomposito con un contenuto dell’1% in volume, con l’accortezza di miscelare bene il campione in modo che fosse rappresentativo di una dispersione con tale contenuto di mica. I dati sono riportati nelle figure 4.1.9-4.1.13.

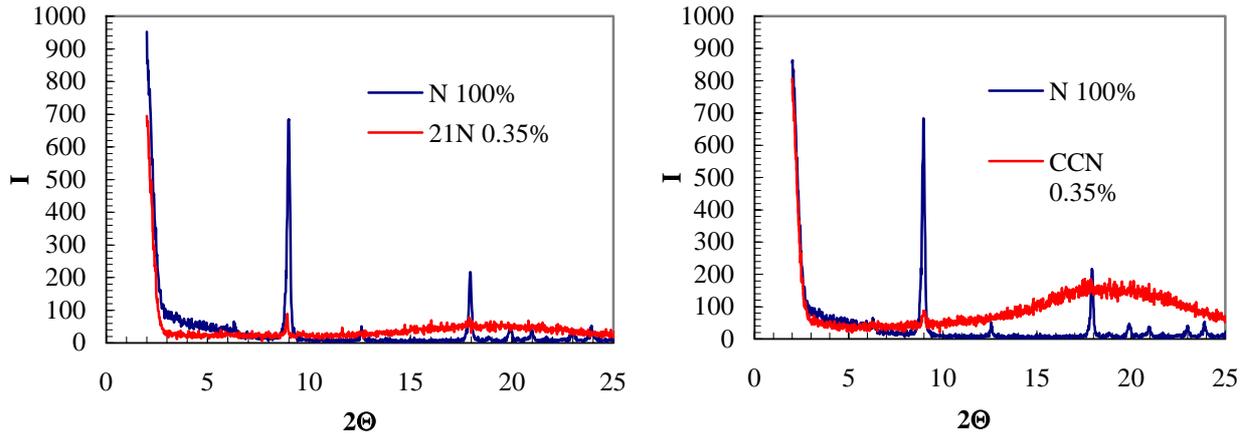


Fig 4.1.9 – Difrattogrammi ottenuti dal microcomposito con la mica Glimmer N ed entrambe le matrici, confrontati con quello del filler in polvere.

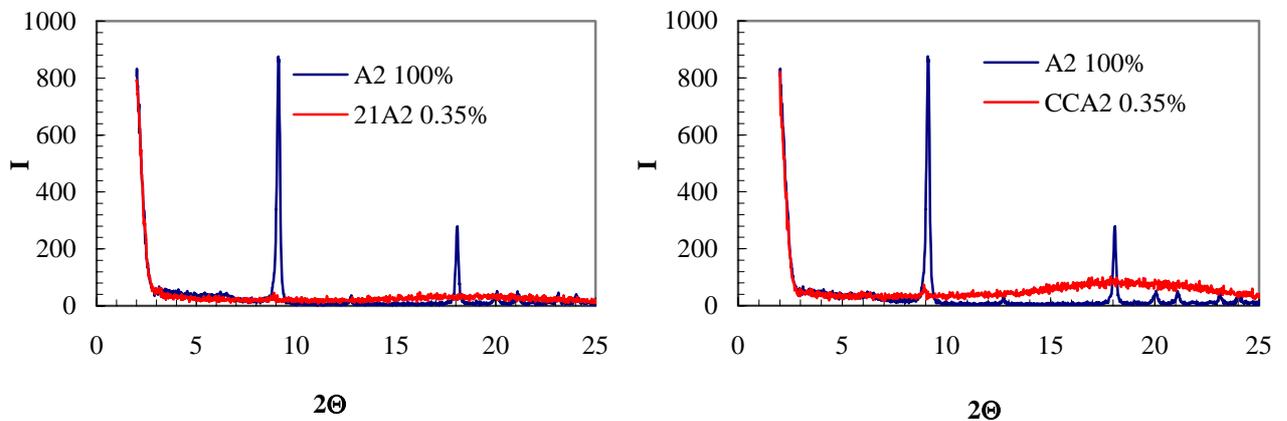


Fig 4.1.10 – Difrattogrammi ottenuti dal microcomposito con la mica Askat 2 ed entrambe le matrici, confrontati con quello del filler in polvere.

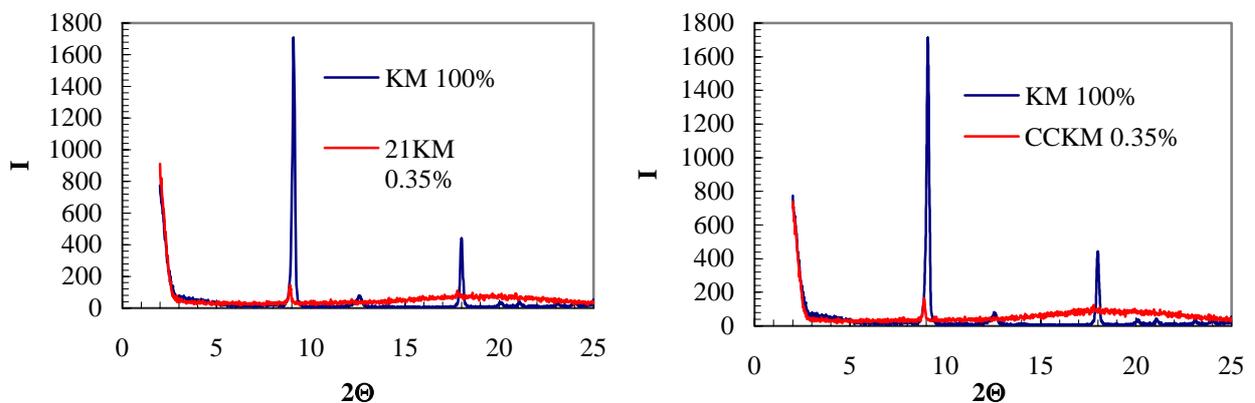


Fig 4.1.11 – Difrattogrammi ottenuti dal microcomposito con la mica Kings Mountain ed entrambe le matrici, confrontati con quello del filler in polvere.

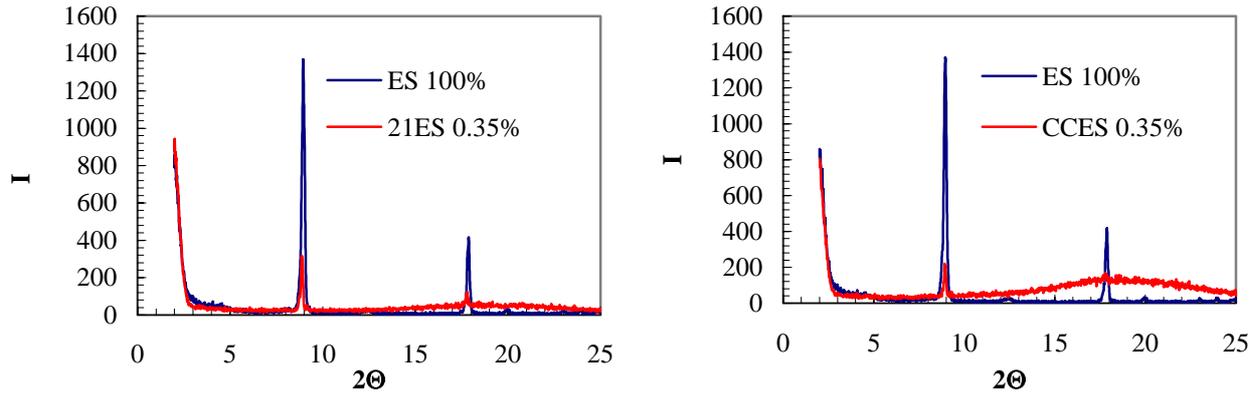


Fig 4.1.12 – Difrattogrammi ottenuti dal microcomposito con la mica “Epoxy Silane Modified” ed entrambe le matrici, confrontati con quello del filler in polvere.

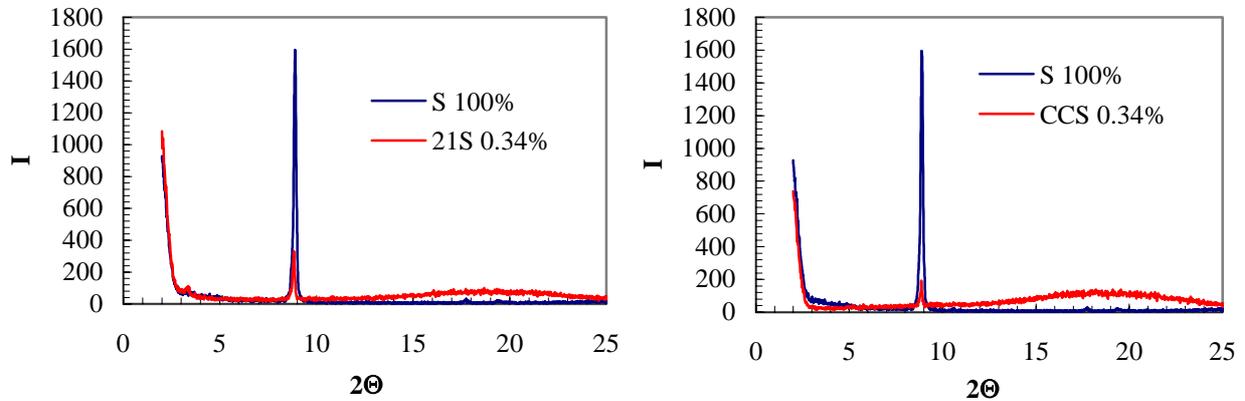


Fig 4.1.13 – Difrattogrammi ottenuti dal microcomposito con la mica Suzorite ed entrambe le matrici, confrontati con quello del filler in polvere.

Risultati del tutto diversi si sono avuti con entrambe le resine ed i nanofiller Somasif, che hanno permesso di ottenere nanocompositi prevalentemente intercalati. Non è stato, invece, possibile mettere a punto metodi di preparazione in grado di delaminare completamente il nanofiller, neppure ricorrendo a condizioni di shearing elevati, più alte temperature e/o tempi più lunghi.

I diffrattogrammi riportati nelle figure 4.1.14-4.1.17 si riferiscono ai nanocompositi ottenuti con le due resine; nelle prime due è riportato anche quello del filler MTE (in forma di polvere) che serve come termine di riferimento al 100%, cioè senza resina. Si può osservare che con entrambe le resine i picchi subiscono uno shifting verso valori di 2θ più bassi, e precisamente da 3.82° a circa 3.4° , corrispondenti ad una distanza basale iniziale di 23.13 \AA , contro quella dei nanocompositi che si attesta mediamente attorno ai $26 - 26.4 \text{ \AA}$. La matrice a viscosità inferiore dà origine a nanocompositi intercalati con distanze basali solo

leggermente superiori, con differenze che si attestano al di sotto di 1 Å e non possono essere quindi considerate significative ed indipendenti da errori strumentali o di preparazione dei campioni.

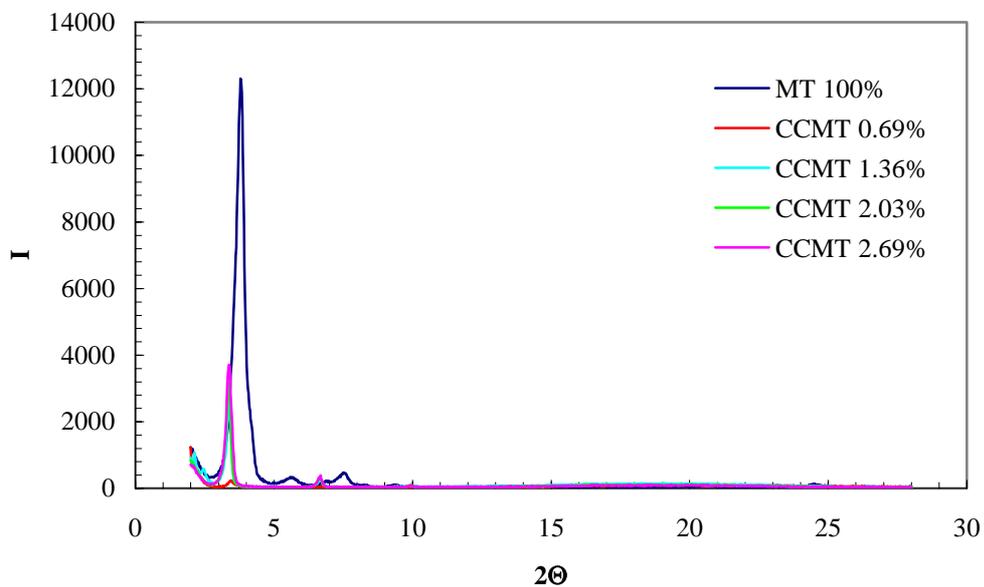


Fig 4.1.14 – Difrattogrammi relativi ai sistemi nanocompositi MT con la resina 7802/A, confrontati con quello del filler modificato Somasif MTE in polvere (MT 100%).

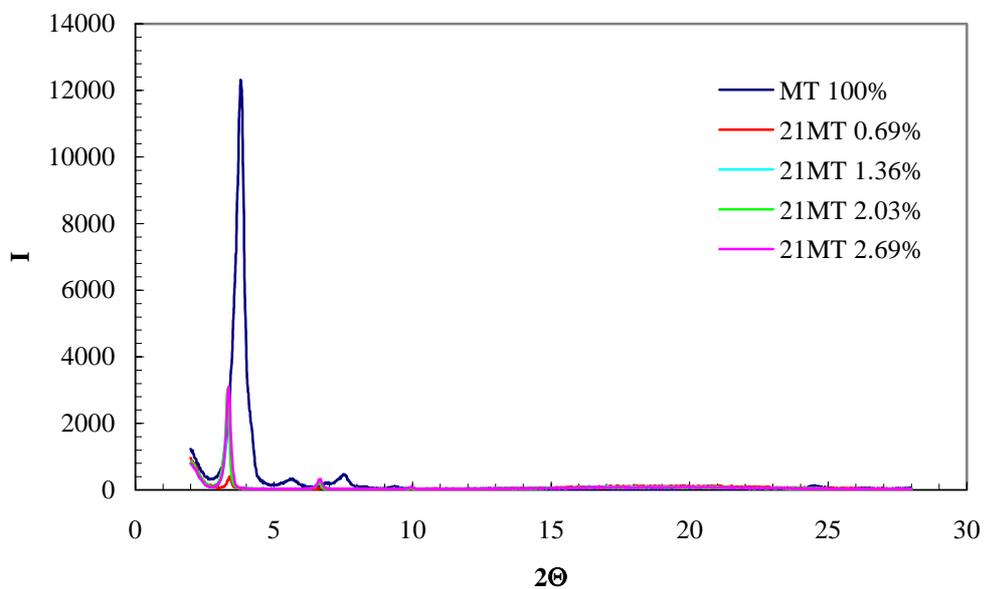


Fig 4.1.15 – Difrattogrammi relativi ai sistemi nanocompositi MT con la resina PDR 2130, confrontati con quello del filler modificato Somasif MTE in polvere (MT 100%).

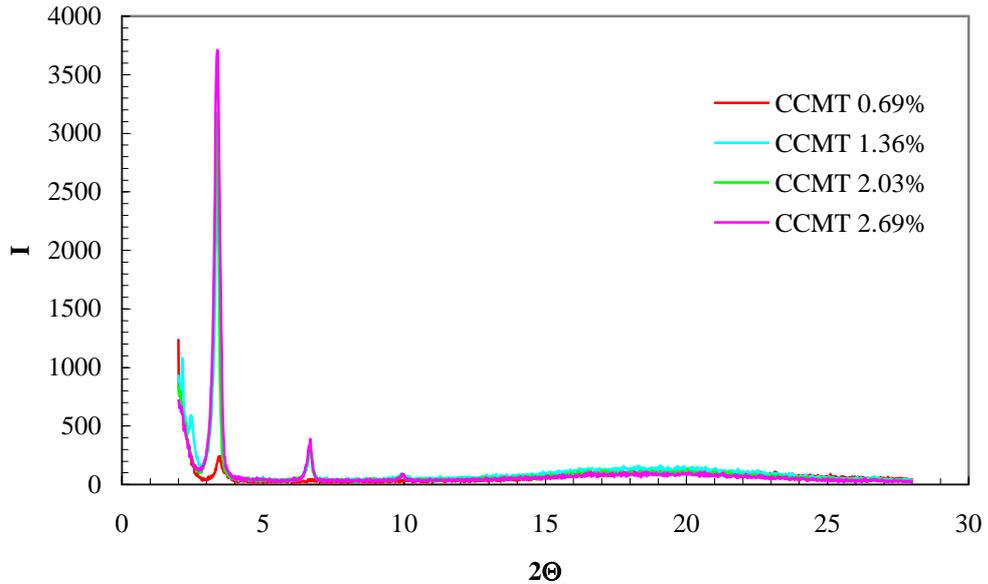


Fig 4.1.16 – Difrattogrammi relativi ai sistemi nanocompositi MT con la resina 7802/A (senza filler tal quale per amplificare la scala delle ordinate e distinguere meglio i picchi).

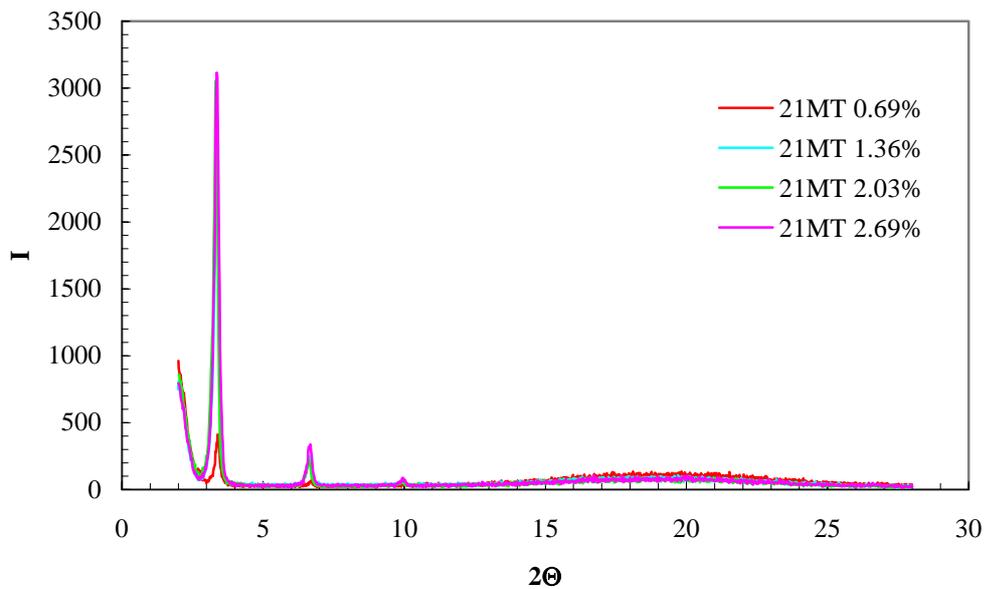


Fig 4.1.17 – Difrattogrammi relativi ai sistemi nanocompositi MT con la resina PDR 2130 (senza filler tal quale per amplificare la scala delle ordinate e distinguere meglio i picchi).

Un lavoro analogo a quello svolto sul filler MTE è stato svolto con il Somasif MAE ed entrambe le matrici. Anche in questo caso i risultati non paiono diversi con le due resine e si può concludere che la minore viscosità non è sufficiente di per sé a garantire una maggiore penetrazione della resina tra le lamelle del nanofiller o ad esfoliare lo stesso. Le figure 4.1.18-4.1.21 si riferiscono ai diffrattogrammi ottenuti con le due resine ed il filler MAE, che nelle prime due immagini è riportato come riferimento al 100%, in forma di polvere. Si osserva che con entrambe le resine i picchi subiscono uno shifting verso valori di 2θ più

bassi, e precisamente da 2.98° a circa 2.42° , corrispondenti a una distanza basale iniziale di 29.65 \AA , contro quella dei nanocompositi che si attesta mediamente attorno ai 36.5 \AA .

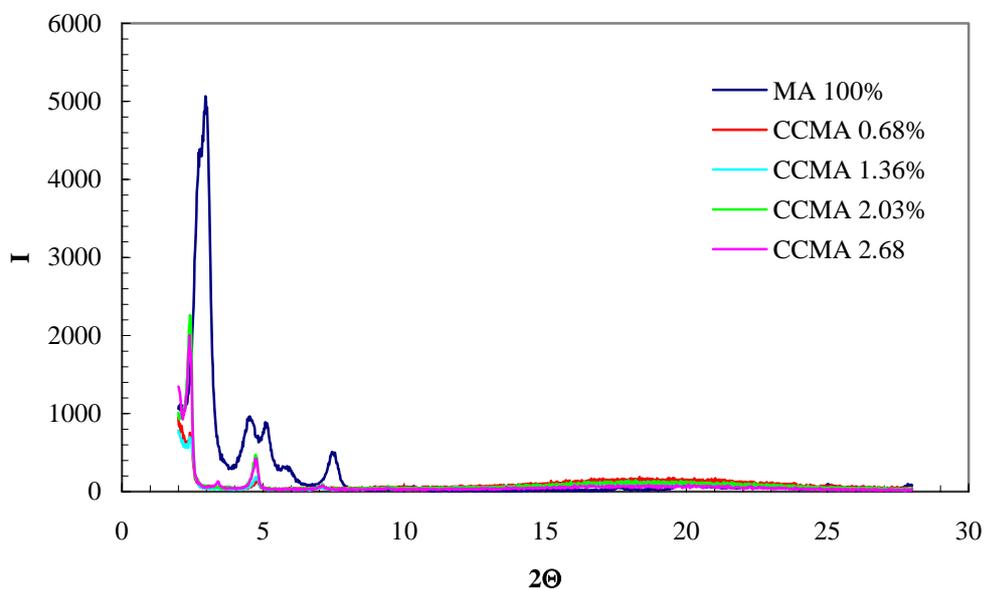


Fig 4.1.18 – Difrattogrammi relativi ai sistemi nanocompositi MA con la resina 7802/A, in confronto al filler modificato Somasif MAE in polvere (MA 100%).

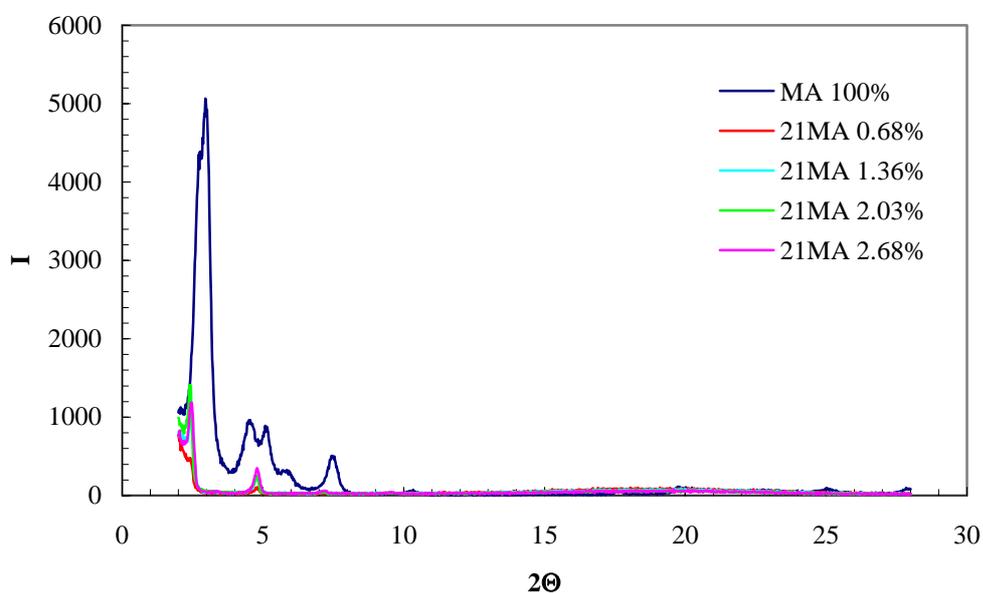


Fig 4.1.19– Difrattogrammi relativi ai sistemi nanocompositi MA con la resina PDR 2130, in confronto al filler modificato Somasif MAE in polvere (MA 100%).

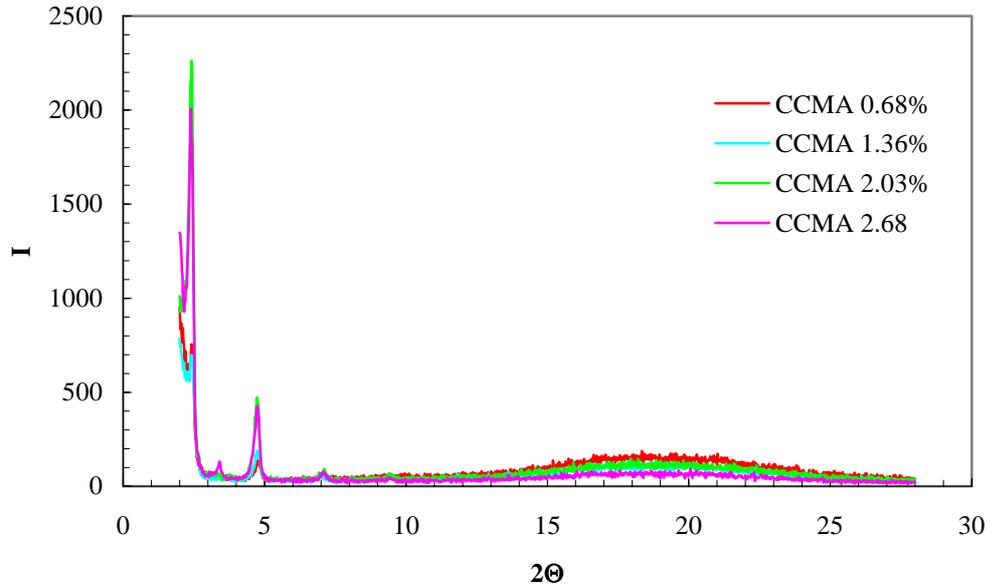


Fig 4.1.20 – Difrattogrammi relativi ai sistemi nanocompositi MA con la resina 7802/A (senza filler tal quale per amplificare la scala delle ordinate e distinguere meglio i picchi).

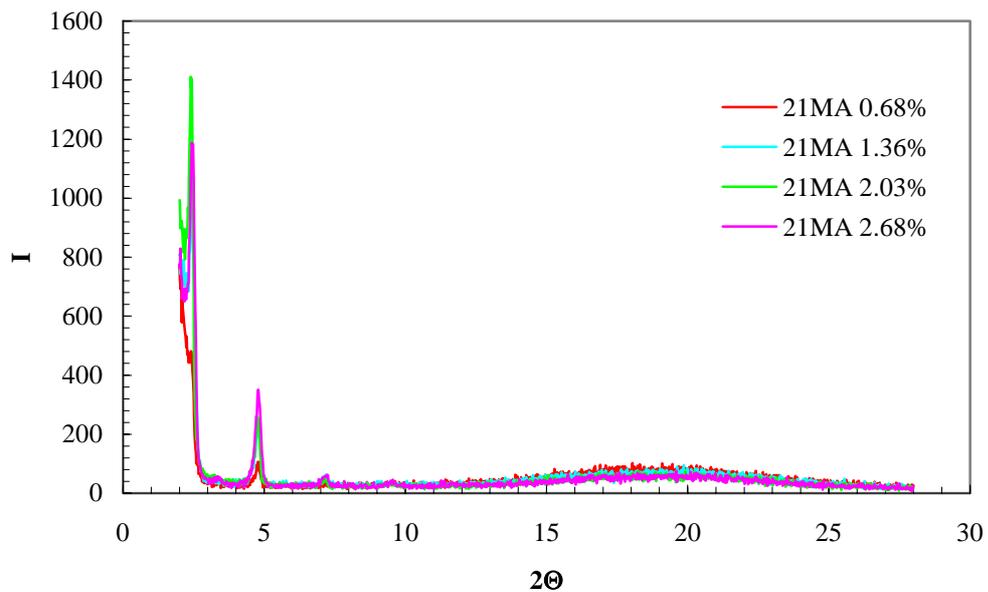


Fig 4.1.21 – Difrattogrammi relativi ai sistemi nanocompositi MA con la resina PDR 2130 senza filler tal quale per amplificare la scala delle ordinate e distinguere meglio i picchi.

I sistemi CCMA sono stati poi presi a campione per riportare l'effettivo shifting orizzontale del picco dalla mica non modificata, a quella modificata (MAE), al nanocomposito con la resina 7802/A prima e dopo reticolazione con un contenuto di filler modificato al 2.68% in volume (4PHR). I risultati sono indicati nelle figure 4.1.22 e 4.1.23.

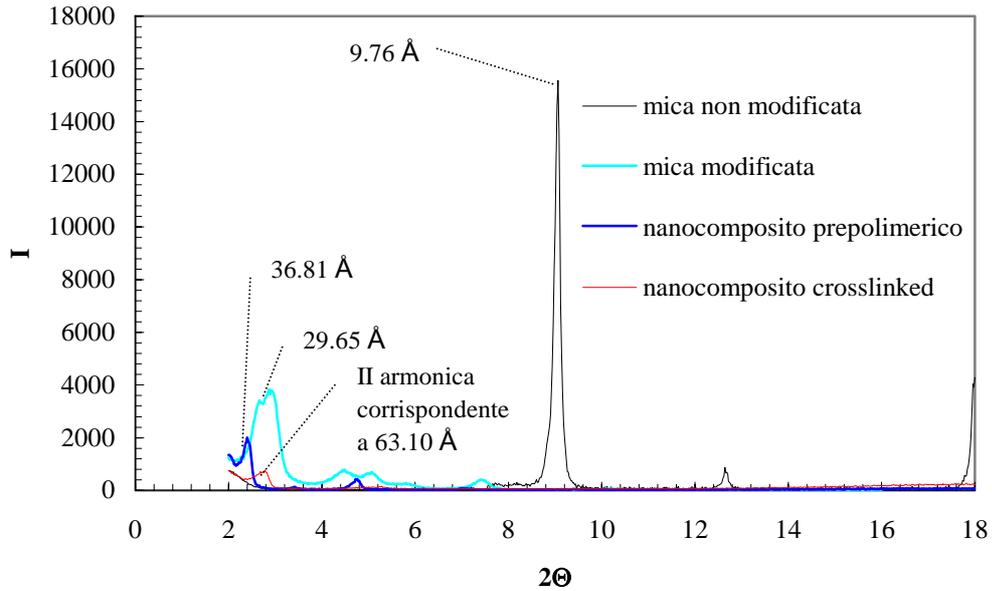


Fig 4.1.22 – Difrattogrammi relativi ai sistemi nanocompositi CCMA liquidi (nanocomposito prepolimerico) e solidi (nanocomposito crosslinked) in confronto alla mica non modificata ed a quella modificata (MAE).

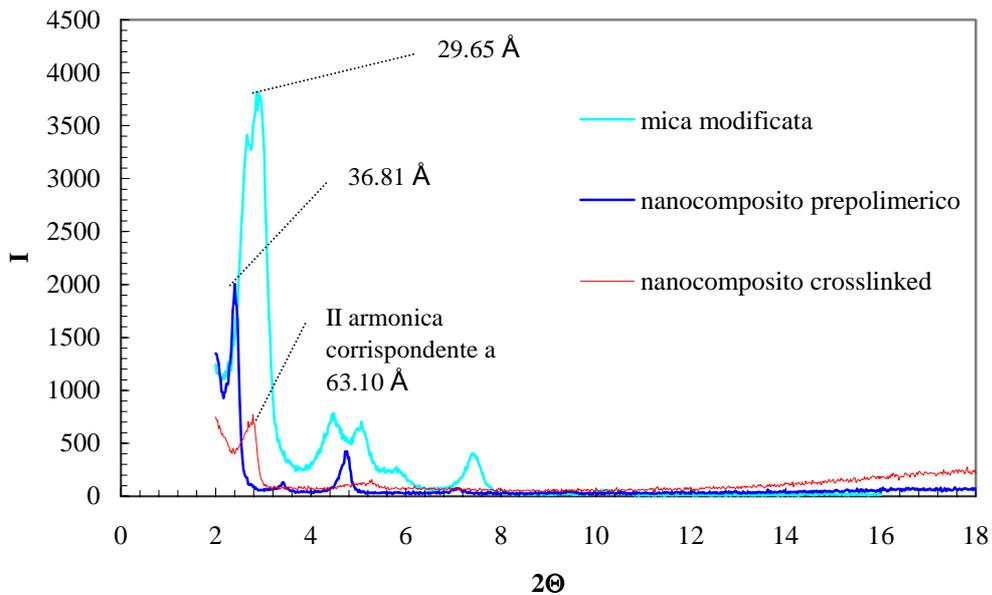


Fig 4.1.23 – Difrattogrammi relativi ai sistemi nanocompositi CCMA liquidi (nanocomposito prepolimerico) e solidi (nanocomposito crosslinked) in confronto alla mica ed a quella modificata (MAE): di fatto è l'immagine precedente senza la mica non modificata per amplificare la scala delle ordinate e distinguere meglio i picchi.

Infine, i sistemi nanocompositi CCMA sono stati caratterizzati anche al TEM per verificare l'avvenuta intercalazione e la sua entità nel campione al 2.68% in volume (4PHR). La figura 4.1.24 riporta le immagini acquisite.

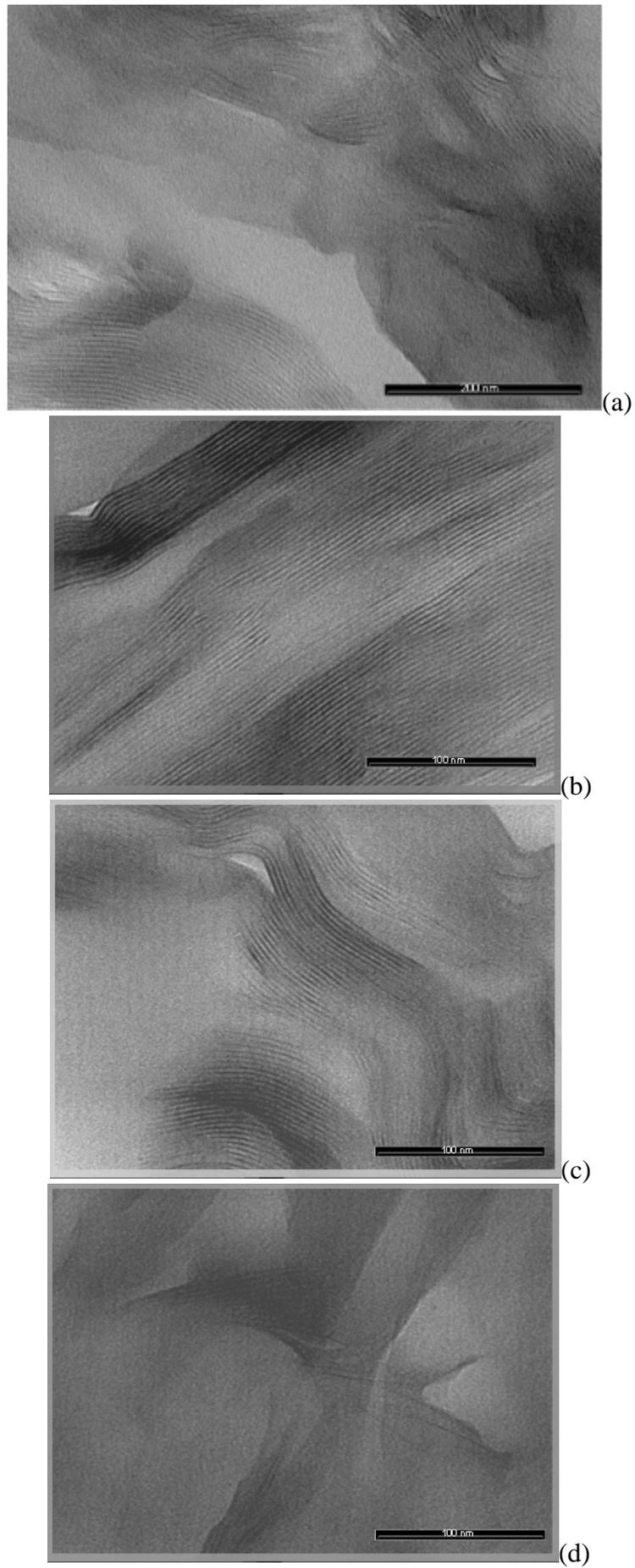


Fig 4.1.23 – Immagini ottenute con il microscopio a trasmissione elettronica del sistema CCMA.

Infine la tabella 4.1.2 riassume i risultati della caratterizzazione morfologica condotta sui nanocompositi con la mica.

CCMA				CCMT			
$\Phi_v\%$	Morph.	2 θ	d	$\Phi_v\%$	Morph.	2 θ	d
100%	Argilla non modificata	9.06	9.76	100%	Argilla non modificata	9.06	9.76
100%	Argilla modificata	2.98	29.65	100%	Argilla modificata	3.82	23.13
0.68%	I	2.42	36.51	0.69%	I	3.5	25.24
1.36%	I	2.42	36.51	1.36%	I	3.4	25.97
2.03%	I	2.42	36.51	2.03%	I	3.38	26.14
2.68%	I	2.4	36.81	2.69%	I	3.4	25.97
4.60%	I	2.42	36.51				
8.80%	I	2.42	36.51				

21MA				21MT			
$\Phi_v\%$	Morph.	2 θ	d	$\Phi_v\%$	Morph.	2 θ	d
100%	Argilla non modificata	9.06	9.76	100%	Argilla non modificata	9.06	9.76
100%	Argilla modificata	2.98	29.65	100%	Argilla modificata	3.82	23.13
0.68%	I	2.42	36.51	0.69%	I	3.4	25.99
1.36%	I	2.46	35.91	1.36%	I	3.36	26.30
2.03%	I	2.44	36.21	2.03%	I	3.34	26.45
2.68%	I	2.48	35.62	2.69%	I	3.38	26.14

Tab. 4.1.2 - Dati di caratterizzazione morfologica di nanocompositi con mica.

4.2. CARATTERIZZAZIONE REOLOGICA

Sistemi contenenti montmorilloniti ed idrotalciti

Le proprietà reologiche dei nanocompositi dipendenti dalle condizioni di shear o deformazione imposte sono state dapprima studiate con una sequenza crescente di segmenti a sforzo costante, misurando i corrispondenti valori della velocità di deformazione. La durata di ciascun segmento è regolata da un duplice criterio di cut off (variazione percentuale della shear rate inferiore al 5% o tempo massimo di 90 secondi) (vedi § 3.3.2). I risultati di tali prove sono riportati nelle figure 4.2.1-4.2.4, e riguardano i sistemi ED, DD, EH e DH che tra quelli ottenuti da montmorilloniti ed idrotalcite sono risultati comportarsi come Newtoniani su un ampio range di shear stress σ . I nanocompositi menzionati manifestano un comportamento shear thinning solo per valori di σ superiori ai 1000 Pa.

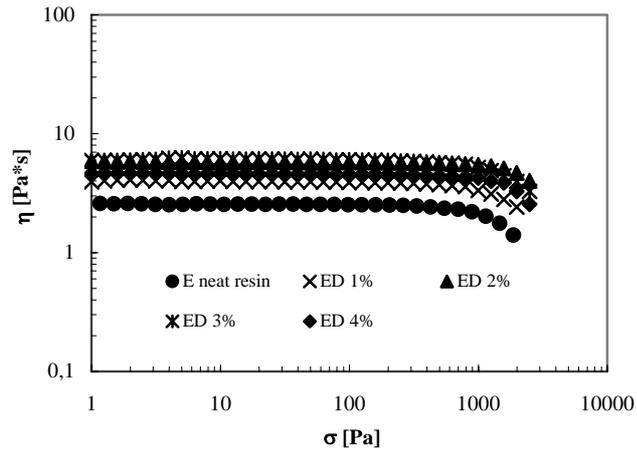


Fig. 4.2.1 – Curve di flusso dei sistemi DD per diverse concentrazioni volumetriche di filler, a 25°C.

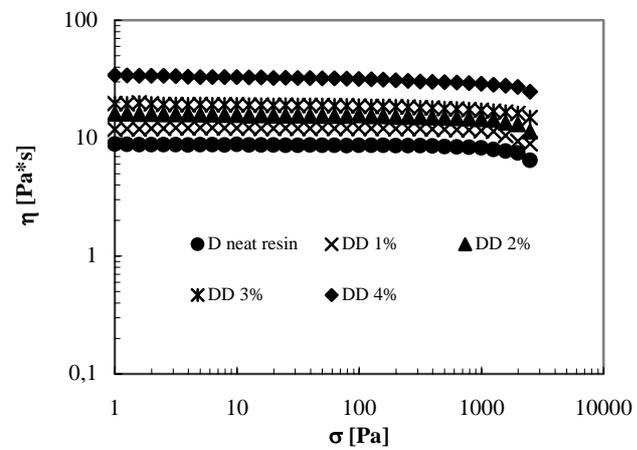


Fig. 4.2.2 – Curve di flusso dei sistemi DD per diverse concentrazioni volumetriche di filler, a 25°C.

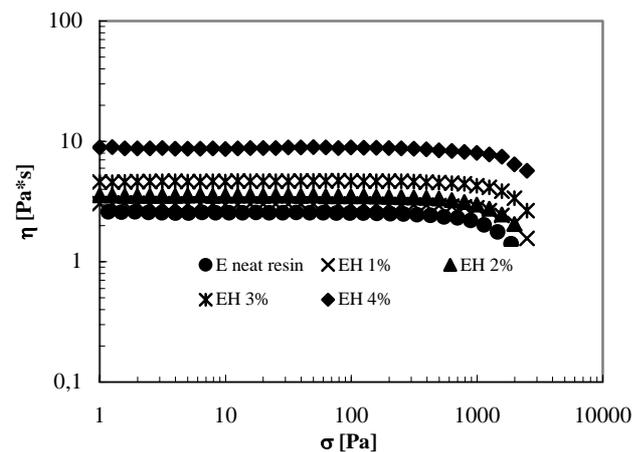


Fig. 4.2.3 – Curve di flusso dei sistemi EH per diverse concentrazioni volumetriche di filler, a 25°C.

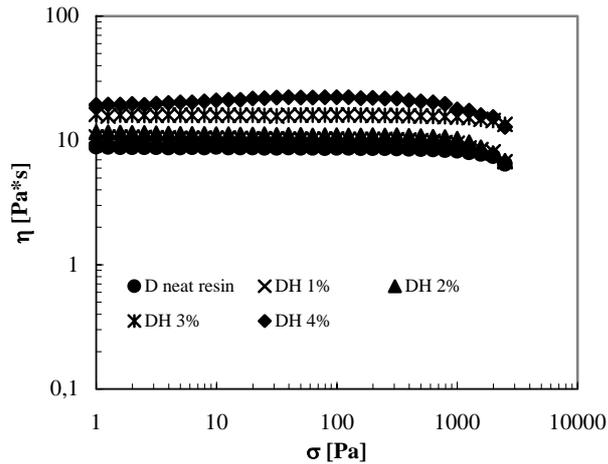


Fig. 4.2.4 – Curve di flusso dei sistemi DH per diverse concentrazioni volumetriche di filler, a 25°C.

Per ciascun gruppo di sistemi le curve di flusso appena viste possono essere sovrapposte con buona approssimazione su un ampio range di shear stress con un semplice shifting verticale. Il risultato dell'operazione di traslazione è una “master curve” come quella illustrata, a titolo di esempio per i sistemi EH, in figura 4.2.5.

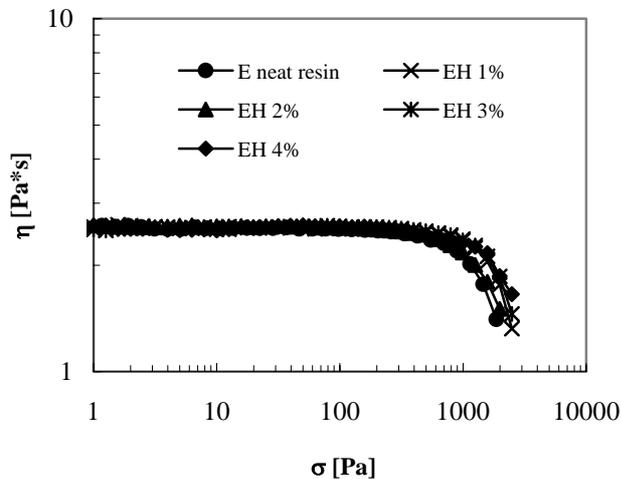


Fig. 4.2.5 – Riduzione delle curve di flusso di viscosità relative dei sistemi EH ad una master curve mediante shifting verticale in diagramma bilogarithmico.

Per ogni concentrazione il valore dello shift factor coincide con quello della viscosità relativa, se la curva di flusso di riferimento sulla quale vanno sovrapposte le altre curve è quella della resina. Infatti, la viscosità relativa η_r , che è la grandezza più adatta per isolare il contributo della fase dispersa, è definita dalla relazione:

$$\eta_r(\sigma) = \frac{\eta(\sigma)}{\eta_s(\sigma)} \quad (4.2.1)$$

dove la viscosità del nanocomposito è comparata con quella della resina di base, misurata allo stesso shear stress σ .

In generale si possono individuare tre diversi meccanismi strutturali che rendono η_r dipendente dalle condizioni di shear: *i*) processi di ordinamento prodotti dalle forze di shear nella distribuzione spaziale di particelle disperse e contrastate da moti Browniani, *ii*) processi di ordinamento legate agli effetti di orientazione indotti dal moto nel caso di particelle anisotrope, *iii*) processi di rottura e formazione di aggregati, causati da cambiamenti nelle condizioni di flusso imposte al sistema, quando le forze di attrazione tra particelle sono in grado di dare origine ad aggregati.

E' evidente che nel caso dei sistemi rappresentati nelle figure 4.2.1-4.2.4 nessun meccanismo tra quelli citati entra in gioco, essendo la viscosità relativa pressoché indipendente dal valore di shear stress applicato. In altri termini, le condizioni di shear non producono effetti apprezzabili sulle caratteristiche strutturali della fase dispersa. Le curve di dipendenza della viscosità relativa dalla concentrazione della fase dispersa delle serie di sistemi esaminati sono riportati in figura 4.2.6. Con la sola eccezione dei sistemi ED la viscosità relativa aumenta con la concentrazione di filler secondo profili asintotici, come si osserva usualmente per molti altri sistemi dispersi. Gli elevati valori di viscosità relativa misurati a frazioni volumetriche relativamente basse sono coerenti con gli elevati rapporti di forma delle particelle disperse.

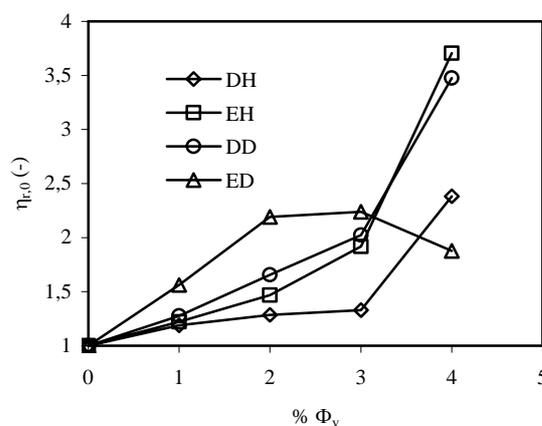


Fig. 4.2.6 - Dipendenza della viscosità relative η_r dalla concentrazione volumetrica percentuale di fase dispersa per i sistemi DH, EH, DD e ED a 25°C.

Contrariamente a quanto si è osservato per i sistemi con montmorillonite ed idrotalcite, i nanocompositi esfoliati (sistemi EB) e quelli intercalati con elevate distanze interplanari (sistemi DB) mostrano comportamenti nettamente diversi, in virtù anche del loro rapporto di forma più elevato. Applicando le stesse procedure a gradini già descritte in precedenza si ricavano andamenti delle curve di flusso nettamente diversi dai profili fin qui riscontrati. Le curve sono riportate nelle figure 4.2.7 e 4.2.8.

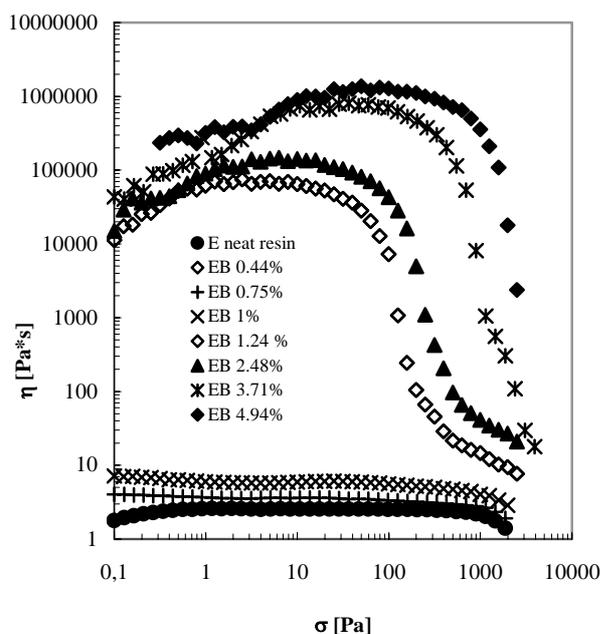


Fig. 4.2.7 - Curve di flusso dei sistemi EB a 25°C.

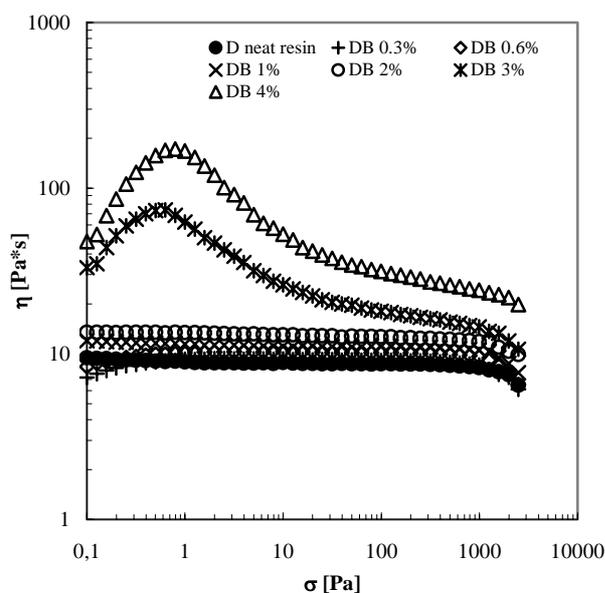


Fig. 4.2.8 - Curve di flusso dei sistemi ED a 25°C.

Per entrambi i tipi di sistemi, anche se in misura più contenuta per quelli intercalati, si registra un brusco incremento di viscosità in un range molto stretto di concentrazione di

filler; le curve di flusso mostrano, inoltre, un comportamento pseudoplastico via via più spiccato all'aumentare della concentrazione. Nel primo tratto si registrano valori di viscosità crescenti all'aumentare dello shear stress: questo apparente shear thickening va attribuito al fatto che nel caso dei sistemi esaminati non è possibile raggiungere condizioni stazionarie nei segmenti iniziali delle procedure a gradini, entro l'intervallo di tempo massimo fissato dal criterio di arresto. Nel caso dei sistemi più concentrati i comportamenti shear thinning evidenziati nelle figure 4.2.7 e 4.2.8 mostrano, in un intervallo molto stretto di shear stress, cadute molto brusche di viscosità che rivelano la sostanziale modifica delle condizioni strutturali della fase dispersa prodotta dal moto. Tali comportamenti apparentemente plastici non possono essere descritti con sufficiente approssimazione nel piano $\log \eta - \log \sigma$ senza ricorrere a modelli contenenti diversi parametri aggiustabili. E' di questo tipo la versione modificata del modello di Ellis proposta da Roberts, Barnes e Carew (RBC) [1], anche se va rilevato che un fitting soddisfacente dei dati sperimentali può essere spesso ottenuto fissando 'a priori' i valori di alcuni parametri, semplificando e accelerando così la procedura di calcolo ricorsivo.

Il modello di Barnes è così definito:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^m} \quad (4.2.2)$$

dove:

$$\eta_{\infty} = \eta_{\infty} \left(1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_2}\right)^s \right) \quad (4.2.3)$$

$$\eta_0 = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_1}\right)^p} \quad (4.2.4)$$

con la condizione:

$$\sigma_c \leq \sigma_1 \leq \sigma_2 \quad (4.2.5)$$

da cui:

$$\eta(\sigma) = \eta'_\infty + \frac{\eta'_0 - \eta'_\infty}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^m} = \eta_\infty \left[1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_2}\right)^s \right] + \frac{\frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_1}\right)^p} - \eta_\infty \left[1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_2}\right)^s \right]}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^m} \quad (4.2.6)$$

Un esempio della qualità del fitting ottenibile con il modello RBC per i sistemi EB più concentrati è mostrata in figura 4.2.9.

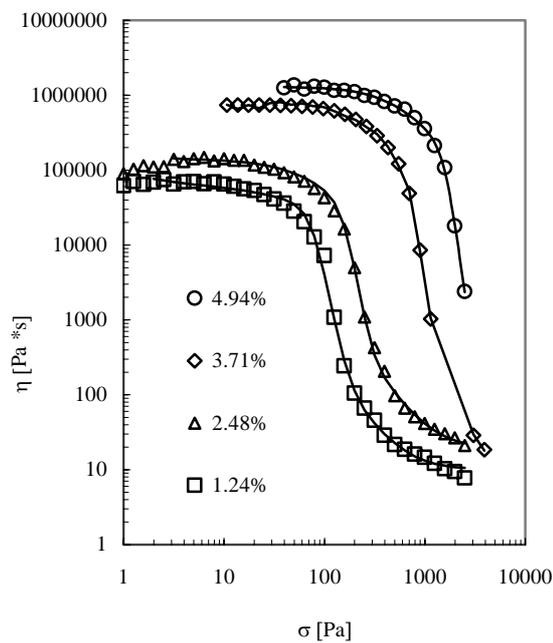


Fig. 4.2.9 – Confronto tra dati sperimentali e curve di flusso ottenibili con fitting secondo il modello RBC per i sistemi EB più concentrati.

Risultati piuttosto soddisfacenti si possono ottenere anche ricorrendo all'equazione di Carreau-Yasuda per l'interpolazione dei dati in termini di viscosità η contro shear rate $\dot{\gamma}$ [2, 3]:

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{(1 + (\lambda \dot{\gamma})^b)^{(1-n)/b}} \quad (4.2.7)$$

dove η_0 e η_∞ sono i valori della viscosità caratteristici dei due plateau newtoniani (per $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ e per $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ rispettivamente) λ è un tempo caratteristico, mentre b ed n sono parametri legati al profilo della curva nella regione shear thinning. Un esempio della qualità del fitting ottenibile con il modello CY per i sistemi EB è mostrata in figura 4.2.10, dove in ascissa si

rappresenta la shear rate $\dot{\gamma}$.

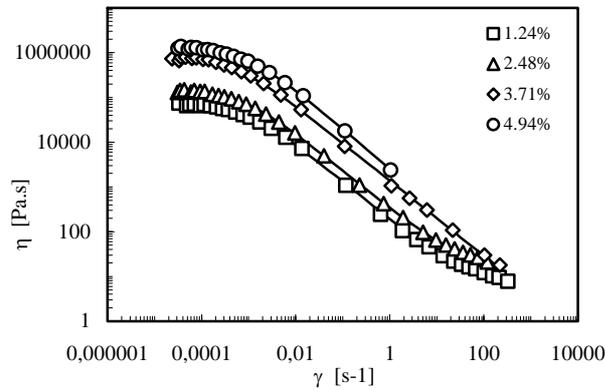


Fig. 4.2.10 – Confronto tra dati sperimentali e curve di flusso ottenibili con fitting secondo il modello Carreau-Yasuda per i sistemi EB più concentrati.

I valori di η_0 ottenuti dal fitting sono stati usati per caratterizzare lo stato strutturale corrispondente alle massime risposte in termini di viscosità η e per calcolare, quindi, i valori di viscosità relativa η_r nel campo di valori dello sforzo nel quale gli effetti prodotti dalle condizioni di shear sono ancora assenti. Come riportato in figura 4.2.11 si rileva un improvviso incremento di viscosità relativa η_r in uno stretto range di concentrazione volumetrica, vale a dire tra 1 e 1.24% per i sistemi EB, nel quale il comportamento shear thinning diventa più pronunciato, e nel suo insieme si disegna un profilo sigmoidale. Cambiamenti analoghi saranno evidenziati negli spettri meccanici riportati successivamente in figura 4.2.18.

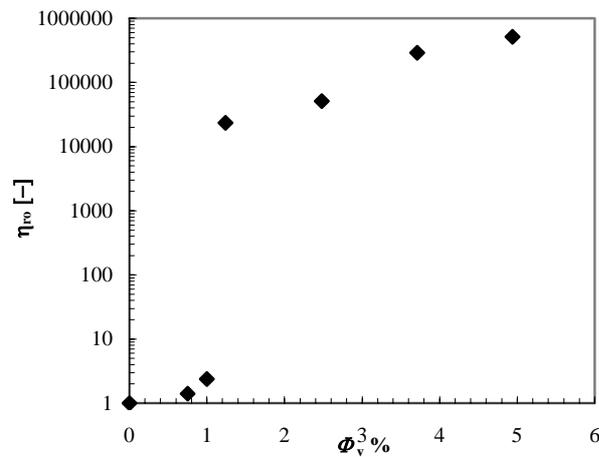


Fig. 4.2.11 – Profilo della viscosità relativa a zero shear al variare della concentrazione di nanofiller per i sistemi EB.

Un andamento simile, anche se meno pronunciato e shiftato verso valori di concentrazione maggiori (tra 2 e 3%), è rilevabile anche per i sistemi DB, come riportato in figura 4.2.12.

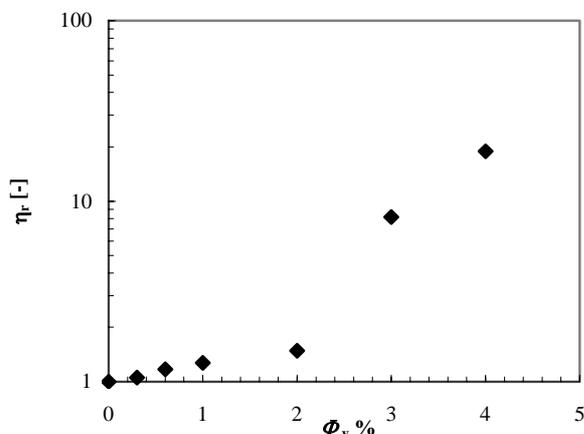


Fig. 4.2.12 – Profilo della viscosità relativa a zero shear al variare della concentrazione di nanofiller per i sistemi DB.

Le transizioni di comportamento appena evidenziate (da liquid-like a solid-like) possono essere attribuite al superamento del limite di percolazione, che corrisponde a concentrazioni piuttosto basse di fase dispersa per i nanocompositi di tipo EB e DB, a causa dell'elevato rapporto di forma che caratterizzano le strutture esfoliate o intercalate con tattoidi a ridotto numero di strati. È, infatti, ampiamente accettato che il limite di percolazione venga raggiunto quando il valore della componente elastica G' prevale in un ampio range di frequenza e varia solo debolmente nella regione dei bassi ω [4-6]. Nei lavori finora apparsi in letteratura non è stata posta la dovuta attenzione al comportamento dei nanocompositi in flusso continuo, anche se sono riportati alcuni esempi di forti deviazioni dal comportamento Newtoniano per gli ibridi nanostrutturati [7, 8]. Un comportamento apparentemente plastico di sistemi dispersi è, di norma, associato all'aggregazione di particelle, condizione tipica dei gel colloidali debolmente attrattivi, o, altrimenti, alla sostanziale immobilizzazione delle particelle propria dei vetri colloidali. Quest'ultima condizione può essere raggiunta anche per basse concentrazioni di solido, quando le particelle disperse sono anisometriche, monomodali ed hanno dimensioni nanometriche come nel caso delle particelle discoidali di laponite [9-12]. In questo caso il volume effettivo occupato dalle particelle in virtù del loro moto diffusionale rotazionale è molto maggiore del loro volum e reale.

Come appare evidente dall'esame delle curve di flusso riportate in figura 4.2.8 o, più

esplicitamente, dall'andamento della viscosità relativa con la concentrazione di fase dispersa di figura 4.2.12, anche i sistemi DB raggiungono il limite di percolazione, ma per concentrazioni di fase dispersa maggiori rispetto a quelle osservate per i sistemi esfoliati EB. I sistemi DB, infatti, sono i nanocompositi intercalati nel modo più regolare e con le distanze interplanari maggiori tra quelli esaminati nel lavoro di dottorato. Si può dunque asserire che le differenze quantitative osservate nelle proprietà reologiche e nei limiti di percolazione dei sistemi esfoliati (EB) ed intercalati (DB) sono imputabili alle loro differenti morfologie, ovvero ai diversi rapporti di forma dei singoli strati e dei tattoidi della Cloisite 30B. Nel caso dei sistemi esfoliati EB, infatti, vi sono singoli strati di montmorillonite modificata dispersi nella matrice: essi hanno tipicamente rapporti di forma dell'ordine $200 \div 1000$. I sistemi intercalati DB, invece, hanno un rapporto di forma medio dei tattoidi valutabile in 9.3 circa. Tale valore è stimabile utilizzando la relazione proposta in [13]:

$$A_f = \frac{3\phi_{pR}}{4\phi_p} \quad (4.2.8)$$

dove ϕ_p e ϕ_{pR} sono, rispettivamente, le frazioni volumetriche corrispondenti al limite di percolazione del sistema investigato e di impaccamento casuale di sfere monomodali. Si può porre ϕ_{pR} pari a 0.3 come in [14], e assumere un valore di ϕ_p nel range $0.02 \div 0.03$, in conformità ai risultati sperimentali illustrati nelle figure 4.2.8 e 4.2.12. Il raggiungimento del limite di percolazione a basse concentrazioni per i due sistemi si spiega con gli elevati rapporti di forma indicati, essendo noto da letteratura che il limite di percolazione si manifesta per piccoli valori di concentrazione della fase dispersa quando le particelle disperse sono caratterizzate da elevati rapporti di forma [5, 6]. Parimenti, i maggiori rapporti di forma dei sistemi esfoliati EB spiegano perchè il limite di percolazione si possa incontrare a concentrazioni inferiori rispetto a quelle dei sistemi intercalati DB.

Partendo dai valori assunti per ϕ_p e ϕ_{pR} ai fini del calcolo del fattore di forma, si può valutare anche il numero di strati di silicato per tattoide seguendo il metodo proposto da Ren et. al [15] e già applicato in [5, 7, 8, 16]. Secondo tale metodo, assumendo che gli strati di silicato possano essere rappresentati da dischi di dimensioni uniformi, possiamo scrivere:

$$n_{per} = \frac{4}{3\phi_{pR}} \left[\frac{w_{sil,per} \rho_{org}}{w_{sil,per} \rho_{org} + (1 - w_{sil,per}) \rho_{sil}} \right] \frac{R_h}{h_{sil}} \quad (4.2.9)$$

dove lo spessore degli strati h_{sil} è circa 1 nm, R_h è il raggio del volume idrodinamico (equivalente al raggio dei silicati a strati discoidali) pari a $0.5 \mu\text{m}$, ρ_{org} e ρ_{sil} sono le densità

dei componenti organici e dei silicati, rispettivamente, e $w_{sil,per}$ è la frazione in peso di silicato al limite di percolazione. Come accennato tale limite cade nel range $\phi_p = 0.02 \div 0.03$, pari ad una frazione in peso di circa $0.031 \div 0.048$. Per i sistemi DB l'applicazione dell'equazione (4.2.9) fornisce un numero di strati per tattoide pari a circa 30.

Ritornando alle forme peculiari delle curve di flusso dei sistemi EB ed ED (v. figure 4.2.7 e 4.2.8) e riprendendo alcuni brevi commenti soltanto accennati a tale riguardo, essi possono essere ora reinterpretati alla luce del dimostrato raggiungimento della soglia di percolazione. Infatti l'andamento non monotono delle curve di flusso al crescere dello sforzo applicato può essere spiegato prendendo in considerazione la forma e la concentrazione dei nanofiller lamellari, oltre che la loro specifica tendenza alle interazioni edge-to-face. In condizioni di quiete le lamelle sono distribuite in modo casuale attraverso la matrice polimerica e, quando si applicano condizioni di shear continuo, esse vengono forzate ad orientarsi in maniera preferenziale ed eventualmente ad allinearsi nella direzione del moto, quando questo diventa di forte intensità. Per ogni lamella tale processo di ordinamento è fortemente ostacolato dalle altre lamelle circostanti se la concentrazione della fase dispersa supera il limite di percolazione. Di conseguenza, il comportamento in shear continuo è governato dalle interazioni e collisioni tra le particelle, progressivamente crescenti all'aumentare dello sforzo. Gli effetti del processo di ordinamento diventano apprezzabili solo a valori sufficientemente elevati di shear stress, superati i quali i sistemi in esame manifestano un comportamento shear thinning sempre più spiccato. Tale fenomenologia è strettamente collegata alla presenza di strutture di mesoscala che si originano nei nanocompositi e possono essere distrutte nel caso in cui i nanocompositi vengano sottoposti ad effetti di allineamento indotti da specifiche condizioni di moto. Esistono molti esempi riportati in letteratura in cui tale fenomeno è stato rilevato applicando sollecitazioni di tipo oscillatorio di larga ampiezza (LAOS) [4-7, 13, 16-21]. Nella regione degli sforzi più elevati, invece, il contributo della fase dispersa alla viscosità del sistema si riduce enormemente, diventando pressoché indipendente dal valore dello sforzo applicato, e di conseguenza le curve di flusso diventano parallele e quasi sovrapposte a quelle della matrice polimerica. Nel caso della figura 4.2.12 i valori di viscosità relativa η_r riportati per le concentrazioni inferiori si riferiscono a quelli assunti nel plateau Newtoniano, mentre quelli per le concentrazioni del 3 e 4% in volume essi corrispondono ai valori massimi di viscosità raggiunti nella prova, considerati rappresentativi della risposta a bassi shear.

Il comportamento reologico dei sistemi EB e DB è stato ulteriormente approfondito, essendo

il più interessante sotto diversi profili. In particolare si è dedicata una sessione di prove sperimentali ad investigare gli effetti della storia reologica e la possibilità per i campioni analizzati di raggiungere valori di viscosità all'equilibrio, in particolare nella regione di basso shear.

A tal proposito i sistemi EB all'1 e 3.71% sono stati considerati rappresentativi delle due categorie di sistemi, rispettivamente, al di sotto ed al di sopra della soglia di percolazione, e aventi, corrispondentemente, comportamento Newtoniano e fortemente pseudoplastico. I due sistemi sono stati sottoposti a tre differenti prove in shear continuo, aventi diverse modalità e velocità di incremento dello sforzo, e precisamente:

- a) rampa continua nel range 0.1-2500 Pa di durata 5 minuti;
- b) rampa continua nel range 0.1-2500 Pa di durata 30 minuti;
- c) 45 segmenti consecutivi con valori costanti dello sforzo, crescenti secondo una sequenza logaritmica tra 0.1 e 2500 Pa, ciascuno avente una durata di 90 secondi (durata complessiva della prova pari a 67.5 minuti).

Come si può notare nella figura 4.2.13 che riporta le curve ottenute con le tre procedure a), b) e c), per i sistemi più concentrati le differenze sono molto marcate nell'intervallo di valori dello sforzo che precede la caduta della viscosità, mentre i dati sono pressoché coincidenti a sforzi più elevati. Emerge, inoltre, l'importanza della durata della prova sperimentale in quanto maggiore è il tempo speso a coprire il range sperimentale di shear stress, più elevati risultano i valori di viscosità misurati. Se ne può ragionevolmente dedurre che a bassi sforzi il processo di ordering indotto dalle condizioni di shear imposte alle particelle di silicato lamellare esfoliate è molto limitato, in quanto sopra la soglia di percolazione esso è fortemente contrastato dai vincoli topologici imposti dall'elevata densità numerica di particelle. La distanza tra le curve in tale regione è legata alla viscoelasticità dei sistemi che discende dalle loro caratteristiche strutturali di mesoscala e soltanto procedure di prova di durata più lunga possono consentire di raggiungere i valori di viscosità propri dello stato stazionario. Questo non è dunque il caso delle procedure a) e b).

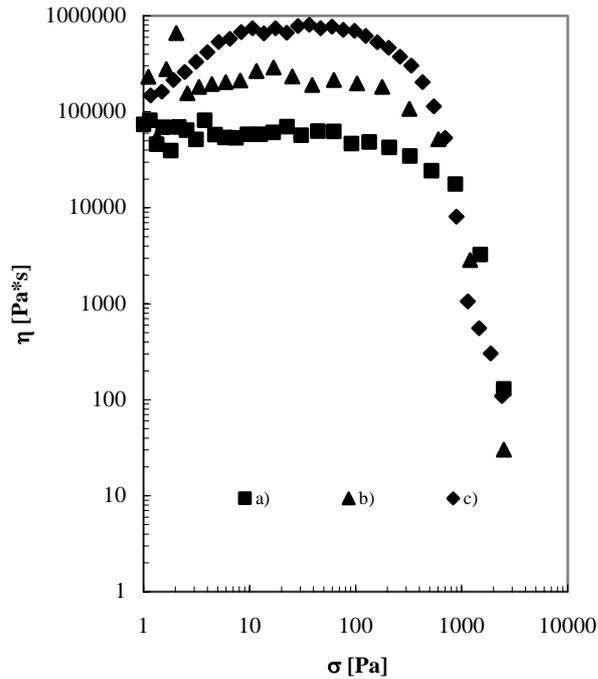


Fig. 4.2.13 – Curve di flusso ottenute con le procedure a), b) e c) per il sistema EB con un contenuto di fase dispersa del 3.71%.

Al contrario gli effetti di tempo-dipendenza legati alla struttura della fase dispersa sono praticamente assenti alla concentrazione inferiore (1%), vale a dire al di sotto della soglia di percolazione. Ne consegue che la durata delle procedure sperimentali è di scarsa importanza, come si può osservare dai dati di viscosità riportati in figura 4.2.14, che risultano praticamente sovrapposti per tutte le tre procedure già descritte.

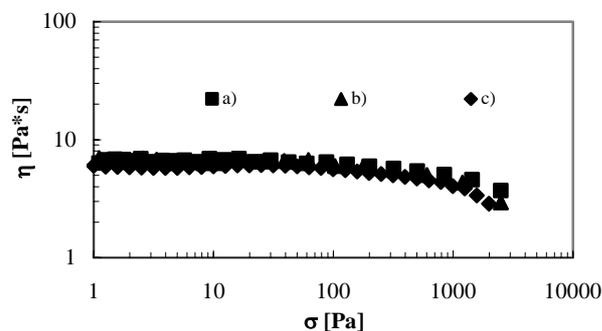


Fig. 4.2.14 – Curve di flusso ottenute con le procedure a), b) e c) per il sistema EB con un contenuto di fase dispersa dell'1%.

Un'altra caratteristica peculiare dei sistemi esfoliati è la non reversibilità del comportamento shear thinning, almeno immediatamente dopo l'applicazione di valori crescenti di shear stress secondo la procedura c) a gradini già descritta. In particolare è stata applicata la

seguente sequenza di procedure:

1) procedura diretta: 45 segmenti consecutivi con valori costanti dello sforzo, crescenti secondo una sequenza logaritmica tra 0.1 e 2500 Pa, ciascuno avente una durata di 90 secondi (durata complessiva della prova pari a 67.5 minuti);

2) procedura inversa: 45 segmenti consecutivi con valori costanti dello sforzo, crescenti secondo una sequenza logaritmica tra 2500 e 0.1 Pa, ciascuno avente una durata di 90 secondi (durata complessiva della prova pari a 67.5 minuti – back);

3) procedura diretta: identica alla prima - “on”.

Come si può notare in figura 4.2.15, i valori di viscosità determinati a valori crescenti di shear stress nella prima procedura diretta sono notevolmente superiori a quelli ottenuti nelle procedure successive, che danno risultati pressoché coincidenti su un ampio range di shear stress.

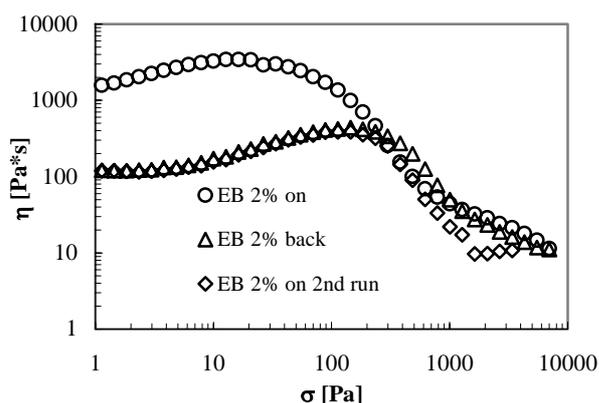


Fig. 4.2.15 – Curve di flusso dei sistemi EB al 2.48% in volume ottenuti secondo le procedure diretta, inversa e diretta.

Può essere dunque dedotto che i drammatici cambiamenti prodotti a livello di struttura di mesoscala nella prima applicazione della procedura a gradini crescenti di shear stress si mantengano e non vengano recuperati nelle sequenze successive. Inoltre, una volta che le lamelle hanno subito un'orientazione forzata nella direzione del flusso nella prima prova, questa si conserva nelle prove successive e comporta una riduzione rilevante dei valori di viscosità, di entità superiore ad un ordine di grandezza.

I sistemi EB sono stati sottoposti anche ad una campagna di prove in oscillatorio, per determinarne le proprietà viscoelastiche lineari. L'estensione del campo di viscoelasticità lineare è stata dapprima determinata con prove di stress sweep alla frequenza di 1 Hz. Come

si può notare dalle curve riportate in figura 4.2.16, la condizione critica, al di sopra della quale entrambi i moduli diventano dipendenti dalla deformazione, si sposta verso valori di deformazione tanto più bassi quanto maggiore è il contenuto di fase dispersa.

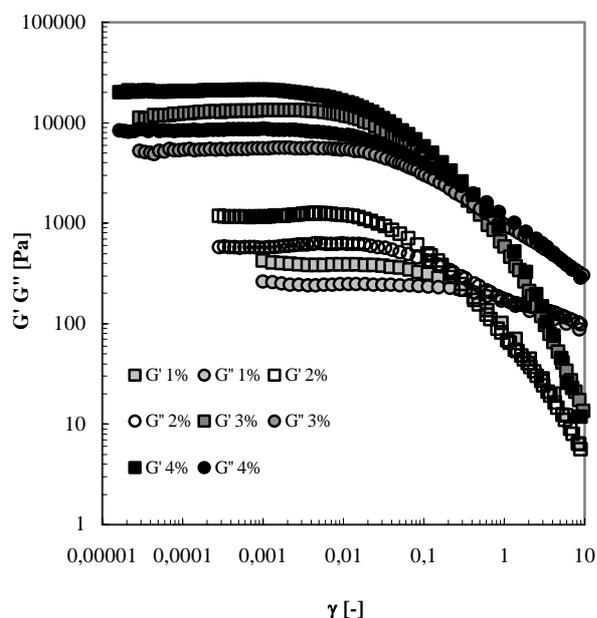


Fig. 4.2.16 – Risultati delle prove di stress sweep ($f = 1$ Hz) condotte a 25°C sui sistemi EB, letti in termini di moduli contro deformazione.

Se gli stessi dati sono rappresentati in funzione dello sforzo (v. figura 4.2.17), si può rilevare uno spostamento del confine del campo viscoelastico lineare verso valori progressivamente crescenti al crescere della concentrazione. Nel caso dei sistemi più concentrati, al 3% e 4%, il passaggio dal campo lineare a condizioni di marcata non linearità è caratterizzato da un profilo non monotono del modulo dissipativo, per il quale si osserva un leggero incremento del suo valore prima della marcata diminuzione successiva. Questi risultati sono in linea con quanto si osserva usualmente nel caso di sistemi dispersi concentrati in merito ai profili dei moduli, ai limiti superiori della viscoelasticità lineare ed agli effetti della concentrazione della fase dispersa. Per i sistemi più concentrati il valore di deformazione critica è particolarmente piccolo, dell'ordine di 10^{-3} , inferiore a quello osservato per network percolativi di particelle aggregate [21].

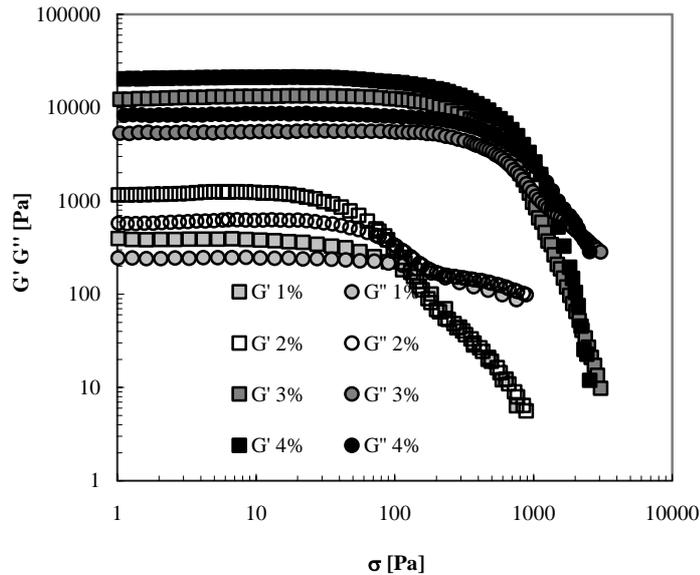


Fig. 4.2.17 – Risultati delle prove di stress sweep ($f = 1$ Hz) condotte a 25°C sui sistemi EB, letti in termini di moduli contro shear stress.

Le successive prove sperimentali di frequency sweep sono state condotte anch'esse a 25°C , in condizioni lineari, scandendo l'intervallo di frequenze comprese tra 0.01 e 100 Hz. In figura 4.2.18 sono rappresentati i risultati sperimentali di tali prove: per ciascun sistema sono riportati soltanto i dati relativi all'intervallo di frequenze nel quale non incidono in misura apprezzabile gli effetti inerziali. Tanto più bassi sono i valori dei moduli, tanto più il contributo dell'inerzia del sistema di misura (quella del fluido è trascurabile) alla risposta sperimentale diventa importante e i suoi effetti si estendono dalle frequenze maggiori verso quelle più basse. Dal confronto degli spettri meccanici si può rilevare un'inversione nella posizione relativa dei moduli viscoelastici con l'aumento della concentrazione di nanofiller, nell'intervallo 1-1.24% in volume. Si tratta dello stesso intervallo di concentrazione in cui è stato evidenziato un repentino incremento di viscosità relativa η_r ed un'evidente transizione da comportamento Newtoniano a pseudoplastico, come è stato già sottolineato quando sono state esaminate le figure 4.2.7 e 4.2.11, relative alle prove in continuo. A partire dalla concentrazione dell'1.24% il modulo elastico G' predomina su quello viscoso G'' su un ampio range di frequenze, che si amplia ulteriormente aumentando la concentrazione della fase dispersa. Contemporaneamente, entrambi i moduli si spostano verso valori maggiori, e le loro tracce tendono a divenire parallele e debolmente dipendenti dalla frequenza nella regione delle basse frequenze. Tali caratteristiche richiamano quelle tipiche dei gel deboli, una categoria ampia e variegata di sistemi, sia polimerici che dispersi, che, proprio in virtù dei meccanismi di associazione fisica tra le catene o delle deboli interazioni attrattive tra

particelle colloidali, manifestano comportamenti simili, intermedi tra quelli di soluzioni e gel puri, non distanti da quelli che contraddistinguono la transizione sol-gel e gli stati strutturali immediatamente prossimi ad essa, secondo il criterio di Winter-Chambon (22, 23). La prevalenza di G' su G'' e la sua tendenza a un plateau per valori di frequenza molto bassi è stata osservata e correlata al raggiungimento della soglia di percolazione in molti lavori riportati in letteratura [6, 13, 16, 21, 24-28]. Ciò significa che alle basse frequenze i nanocompositi tendono a manifestare un comportamento solid-like per concentrazioni di filler al di sopra della soglia di percolazione, mentre il contributo della matrice polimerica al comportamento viscoelastico lineare prevale, dando origine ad una risposta liquid-like, alle frequenze più alte ovvero su un intervallo più ampio di frequenze quando la concentrazione è al di sotto della soglia di percolazione.

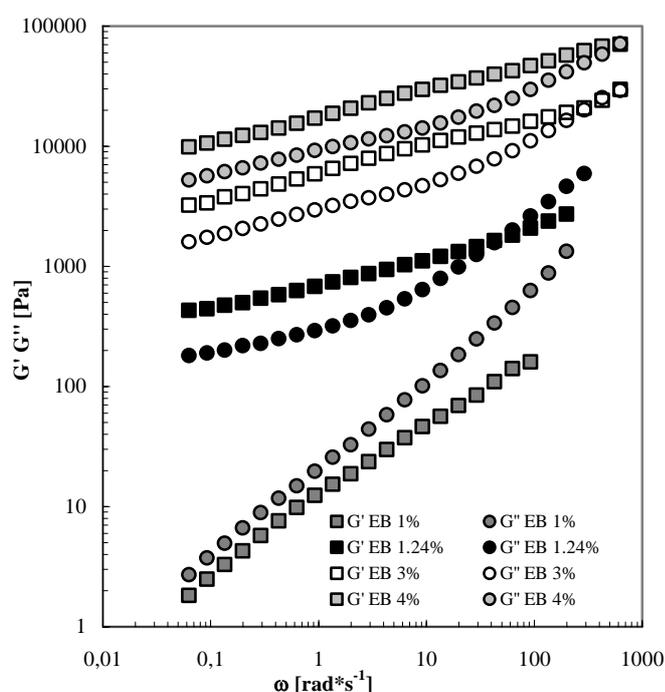


Fig. 4.2.18 – Risultati sperimentali delle prove di frequency sweep condotte sui sistemi EB a 25°C.

Nel caso in esame gli spettri meccanici non possono essere artificialmente estesi a frequenze più basse, estendendo le prove ad un intervallo più o meno ampio di temperature e sovrapponendo i profili attraverso procedure di traslazione nel piano bilogarithmico, per verificare l'effettiva tendenza del modulo elastico a raggiungere valori di plateau all'equilibrio. Infatti, il principio di sovrapposizione tempo-temperatura non può ragionevolmente essere applicato con successo al caso dei sistemi nanocompositi esfoliati,

che non si comportano di certo come fluidi termoreologicamente semplici.

Per esaminare gli effetti della temperatura sulla risposta reologica dei sistemi nanocompositi si sono condotte delle prove in continuo, oltre che a 25°C, anche a 35°C e 50°C secondo la procedura sequenziale a gradini di shear stress crescenti già descritta in precedenza. Anche nell'analisi degli effetti della temperatura torna utile ed è anche più significativa la traduzione dei risultati sperimentali in termini di viscosità relativa η_r , essendo così possibile isolare il contributo della fase dispersa e gli effetti derivanti dal suo contenuto.

Come si può rilevare dal confronto dei dati riportati in figura 4.2.19, e che riguardano due sistemi esfoliati EB a differente concentrazione (1% e 3.71%), gli effetti della temperatura sul contributo della fase dispersa sono ben diversi al di sotto e al di sopra della soglia di percolazione. Nel primo caso il contributo del filler alla risposta viscosa del nanocomposito alle tre temperature esaminate è molto limitato, indipendente dallo sforzo applicato e praticamente sovrapponibile, e da questo si ricava la conferma che il comportamento del sistema è praticamente dettato dalla matrice polimerica. Al contrario, la viscosità relativa del sistema più concentrato aumenta in modo significativo al crescere della temperatura nella regione dei bassi shear, mentre le cadute di viscosità per effetto dello shear applicato si spostano progressivamente verso valori inferiori di shear stress all'aumentare della temperatura di prova. Le differenze sono più pronunciate nel passaggio da 35°C a 50°C.

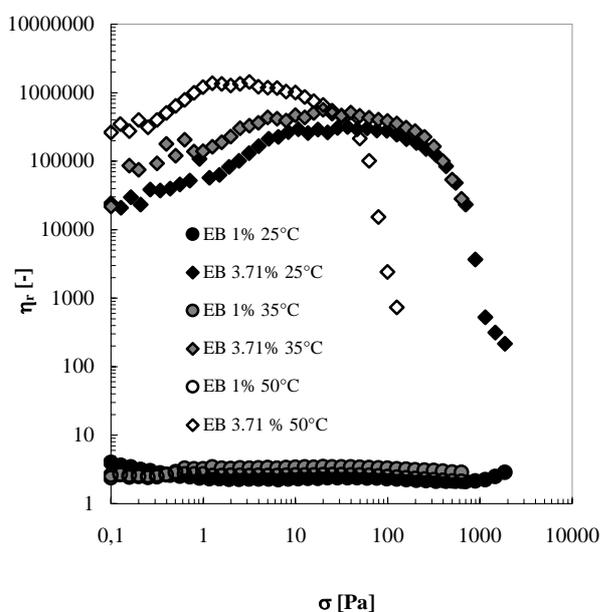


Fig. 4.2.19 – Dipendenza della viscosità relativa dalla temperatura per sistemi EB al di sotto (1%) ed al di sopra (3.71%) della soglia di percolazione..

Anche i sistemi DB mostrano, a basse concentrazioni, una dipendenza limitata delle loro

proprietà reologiche dalla temperatura, mentre per concentrazioni superiori alla soglia di percolazione si osservano, invece, effetti significativi, simili a quelli rilevati per i sistemi EB, anche questi confinati entro valori via via più bassi dello sforzo all'aumentare della temperatura. Gli esempi riportati in figura 4.2.20 si riferiscono alle concentrazioni di filler pari al 1% e 4%.

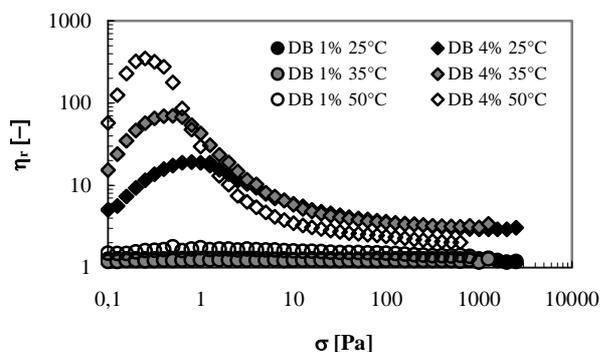


Fig. 4.2.20 – Dipendenza della viscosità relativa dalla temperatura per sistemi DB al di sotto (1%) e al di sopra (4%) della soglia di percolazione..

Per i sistemi esfoliati EB è stata analizzata la dipendenza della risposta reologica dalla temperatura in termini di deformazione contro shear stress applicato. Al di sopra del limite di percolazione tali sistemi mostrano un comportamento apparentemente plastico e dunque una netta transizione da una deformazione continua a condizioni di flusso significativo, in uno stretto intervallo di shear stress. Come si può notare dal grafico di figura 4.2.21 che riguarda i risultati sperimentali ottenuti a 35°C, tali transizioni della risposta si spostano progressivamente a valori crescenti di shear stress all'aumentare della concentrazione di nanofiller per i sistemi EB. Come si può notare i valori di deformazione critica sono pressoché gli stessi e pari al 100% circa, per tutte le concentrazioni superiori al limite di percolazione. Al di sotto della stessa, infatti, non c'è transizione tra comportamento solid-like e liquid-like in quanto il sistema fluisce già per bassi valori di shear stress.

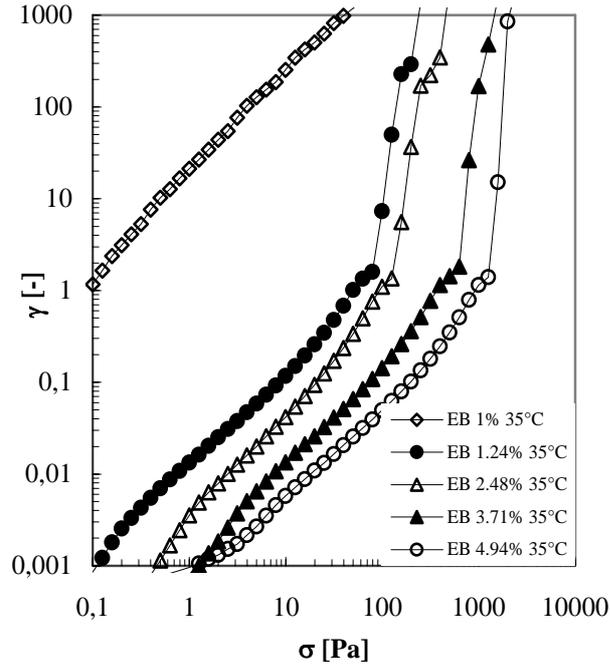


Fig. 4.2.21 - Diagramma deformazione γ contro shear stress σ per I sistemi EB a 35°C.

Profili simili si riscontrano anche a 25 e 50°C, temperature alle quali, analogamente a quanto riportato per le prove a 35°C in figura 4.2.21, i valori della deformazione critica sono compresi nell'intervallo 1-1.5 (ovvero in termini percentuali 100-150%). Più interessante è analizzare la dipendenza dalla temperatura, alle varie concentrazioni di nanofiller, in termini di sforzo critico. A tal proposito, i dati delle prove, delle quali è stato riportato in figura 4.2.21, a titolo esemplificativo, il subset relativo a 35°C, sono stati riesaminati e sono stati individuati i valori dello sforzo critico, alle diverse temperature di prova e limitatamente ai sistemi pseudoplastici, a concentrazione cioè superiore alla soglia di percolazione. I dati così ottenuti sono diagrammati in funzione della temperatura in figura 4.2.22.

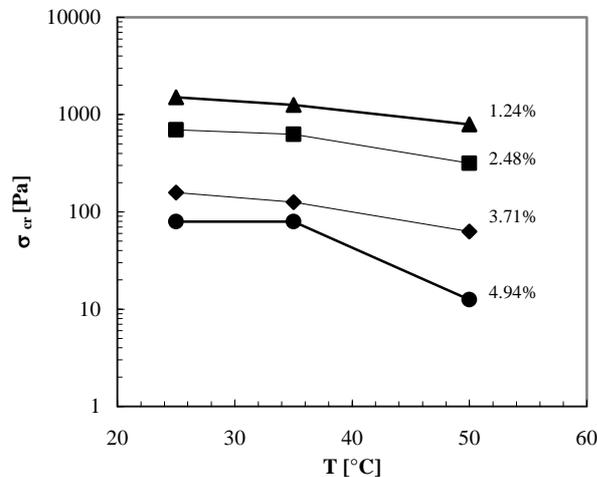


Fig. 4.2.22 - Shear stress critico σ_c in dipendenza dalla temperatura per i sistemi EB a concentrazioni superiori alla soglia di percolazione

Gli altri sistemi conservano un comportamento Newtoniano anche a temperature superiori a quella ambiente, essendo le loro risposte debolmente dipendenti sia dalla temperatura che dallo shear stress, e confermando dunque il ruolo primario svolto dalla matrice. A titolo di esempio in figura 4.2.23 sono riportati i dati dei sistemi DH, soltanto per le concentrazioni estreme tra quelle considerate, al fine di consentire una lettura sufficientemente chiara dei risultati.

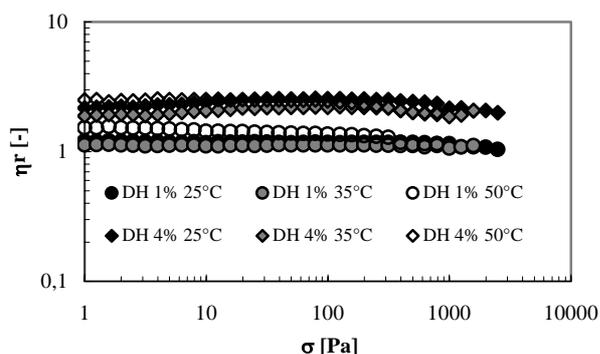


Fig. 4.2.23 – Viscosità relativa in funzione dello shear stress at 25, 35, 50°C per I sistemi EH all'1% e 4% in volume di filler.

Per tutti i sistemi di questo tipo la dipendenza della viscosità dalla temperatura può essere descritta con buona approssimazione con l'equazione di Andrade-Eyring [29, 30]:

$$\eta = \alpha * e^{E/RT} \quad (4.2.10)$$

L'energia di attivazione del flusso E risulta quasi indipendente dallo sforzo applicato e non cambia in modo significativo all'aumentare della concentrazione del filler, essendo prossima a quella della matrice polimerica, che regola il comportamento dell'intero sistema.

A titolo di esempio si possono fare dei confronti tra i sistemi DH ed EH, entrambi appartenenti alla classe di nanocompositi Newtoniani. I valori di E rimangono confinati in un range stretto, tra 91 e 101 kJ/mole, per i nanocompositi con la matrice epossidica tipo DGEBA (sistemi DH), mentre si rileva un incremento con la concentrazione di idrotalcite per i sistemi con la matrice più flessibile, essendo i valori di E più bassi, anche se confinati in un intervallo più ampio, tra 46 e 78 kJ/mole.

Sistemi contenenti miche

Come illustrato nel paragrafo 4.1 si sono ottenuti sistemi nanostrutturati con le sole miche MAE ed MTE, con entrambe le matrici, senza osservare effetti significativi della viscosità di queste ultime sulle caratteristiche morfologiche dei nanocompositi. In tutti i casi, infatti, si sono ottenute strutture intercalate. Le dispersioni nanostrutturate preparate con i quattro sistemi in questione (CCMT, 21MT, CCMA, 21MA) sono state sottoposte a prove di caratterizzazione reologica in continuo, in quanto risulta di particolare interesse, per le applicazioni tecnologiche a cui esse sono potenzialmente destinate, conoscere i valori di viscosità a bassi shear ed individuare l'eventuale presenza di un yield stress apparente ed il suo valore. Le curve di flusso ottenute sono riportate nelle figure 4.2.26 - 4.2.29.

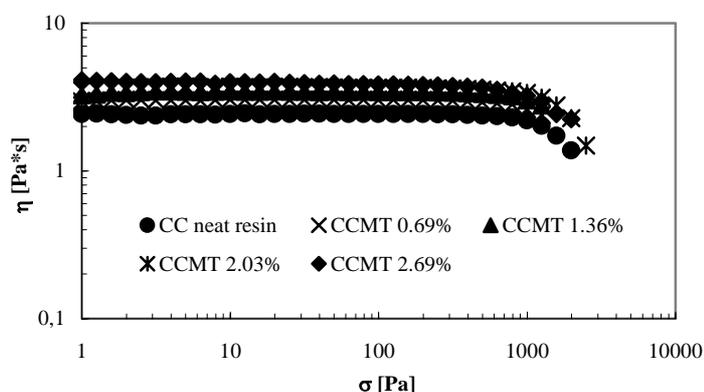


Fig. 4.2.26 – Curve di flusso dei sistemi CCMT a 25°C.

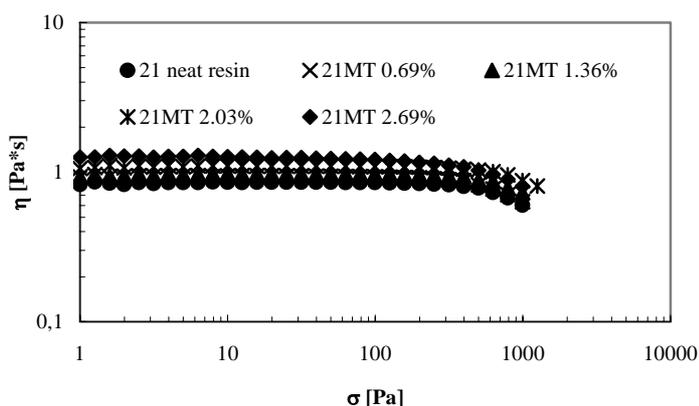


Fig. 4.2.27 – Curve di flusso dei sistemi 21MT a 25°C.

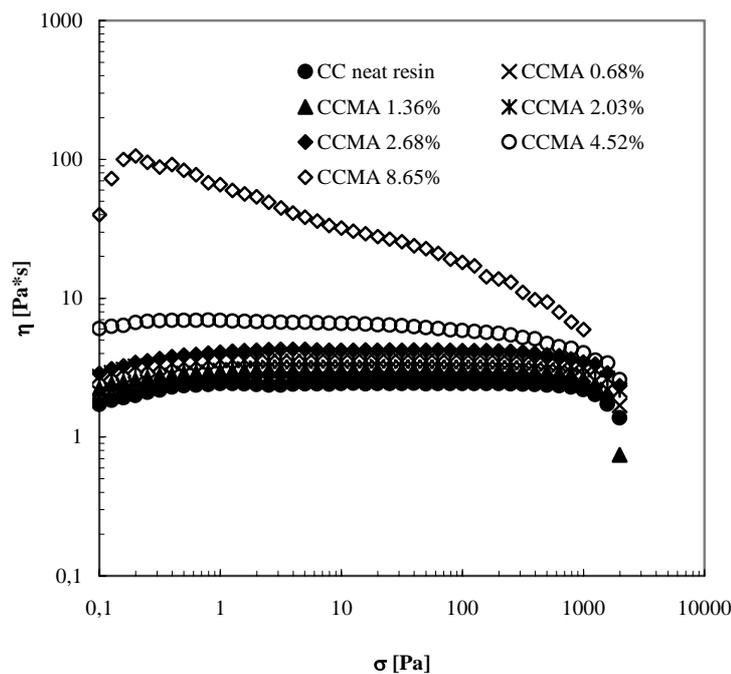


Fig. 4.2.28 – Curve di flusso dei sistemi CCMA a 25°C.

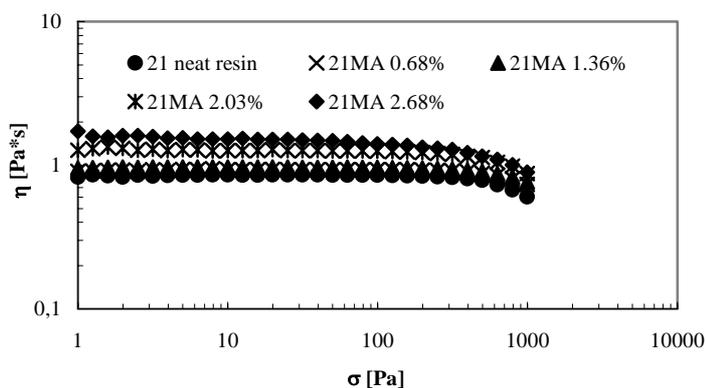


Fig. 4.2.29 – Curve di flusso dei sistemi 21MA a 25°C.

Come si può notare dagli andamenti delle curve di flusso dei sistemi CCMT, 21MT, CCMA, 21MA riportate nelle figure precedenti, tutti i sistemi manifestano un comportamento Newtoniano per contenuti di filler che arrivano al 2.68% circa in volume, ovvero fino a 4PHR. I valori di viscosità rimangono, infatti, pressoché costanti su circa tre decenni di shear stress e un aumento della concentrazione di fase dispersa si traduce in effetti di entità limitata, vale a dire uno shifting verticale appena apprezzabile delle curve verso valori maggiori di viscosità. La maggiore stabilità della dispersione nanostrutturata ottenuta con i sistemi CCMA ha, però, consentito di preparare dei campioni di concentrazione ancora più elevata, vale a dire 4.65 e 8.52 % in volume, corrispondenti, rispettivamente a 7 e 14 PHR.

Come si può rilevare dall'analisi morfologica condotta nel capitolo 4.1, per tali sistemi non è stato necessario procedere a una nuova ottimizzazione delle procedure di preparazione per i sistemi più carichi. Dall'esame della figura 4.2.28 emerge come per tali sistemi più concentrati si manifestino, analogamente a quanto osservato per i sistemi preparati con le montmorilloniti e quindi con elevato rapporto di forma della fase dispersa, deviazioni rilevanti dal comportamento Newtoniano, con una forte strutturazione della dispersione soprattutto a bassi valori di shear stress. Tuttavia, non si evidenzia, contrariamente a quanto appare dalle figure 4.2.7 e 4.2.8, la presenza di uno yield stress apparente, vale a dire di intervallo stretto di valori dello sforzo nel quale si passi da un comportamento ad elevata viscosità (in più contesti applicativi confondibile con quello di un solido) ad uno marcatamente fluido. In questi casi la diminuzione della viscosità è distribuita, infatti, su un intervallo esteso, rimanendo i suoi valori decisamente più alti di quelli dei nanocompositi a concentrazioni inferiori fino alla chiusura del plateau Newtoniano, dove per tutti i sistemi si avvia un decadimento che diventa più netto in corrispondenza a valori molto elevati di shear stress, attorno ai 2000Pa.

Il comportamento reologico osservato non è propriamente quello più auspicabile per svolgere in maniera più semplice ed efficace la preparazione dei sistemi e, ancor più, per il loro impiego industriale. Infatti, il degasaggio rimane complicato anche ad elevati shear ed il tradizionale degasaggio per agitazione sottovuoto deve essere condotto per tempi lunghi al fine di produrre effetti significativi. Il motivo di questa affermazione può forse risultare più chiaro se si considera che l'impegno speso nella messa a punto dei nanocompositi a base di mica era mirato alla formulazione di isolanti elettrici nanostrutturati capaci di offrire prestazioni migliori rispetto a quelle dei prodotti oggi in commercio, proprio in virtù delle caratteristiche dielettriche del filler usato (la rigidità dielettrica della mica è pari a $140 \div 180$ kV/mm a seconda che si tratti della varietà muscovite o flogopite.). Tali isolanti sono sottoposti a sollecitazione di picchi di tensione, ai quali si può far fronte con opportuni spessori che sono dettati principalmente dalla rigidità dielettrica dei materiali impiegati. Questo si traduce in requisiti che il comportamento reologico del nanocomposito deve avere: *i)* la presenza di uno yield stress apparente che separi nettamente una regione di elevata viscosità a bassi shear, adatta a realizzare lo spessore desiderato in fase di applicazione del coating sul conduttore e garantire una sufficiente stabilità del film applicato sul substrato nel tempo che segue l'applicazione, dalla regione di viscosità inferiore a shear più elevati; *ii)* in questa regione la viscosità deve essere sufficientemente bassa, per permettere al coating di fluire nei condotti previsti dalla tecnologia di applicazione e di penetrare negli interstizi tra

spira e spira, evitando che ci siano discontinuità di spessore o, addirittura, zone scoperte. Per questo si è ritenuto conveniente riprodurre il comportamento reologico dell'isolante attualmente impiegato per questi scopi, garantendo al tempo stesso maggiori prestazioni dielettriche. In figura 4.2.30 è riportata la curva di flusso del prodotto commerciale. Inizialmente si è perseguito l'obiettivo di individuare una procedura di preparazione adatta a realizzare un nanocomposito perfettamente esfoliato, avente un comportamento di tipo pseudoplastico come quello del riferimento commerciale e dei sistemi EB o DB già visti. In altri termini si è pensato di replicare la curva riportata in figura 4.2.30 con una formulazione contenente un'opportuna concentrazione di nanofiller esfoliato. Tuttavia, come verrà illustrato nel successivo capitolo 6, è stato osservato che le prestazioni dielettriche dei sistemi esfoliati non sono migliori ma, semmai, peggiori di quelle della matrice di base il che significa che l'esfoliazione non è necessariamente una condizione strutturale da perseguire ai fini applicativi, e certamente non per quelli specifici riguardanti i sistemi in esame. D'altro canto, era altrettanto necessario tener conto che le curve di flusso ottenute con i sistemi intercalati CCMA avevano profili e valori dissimili da quelli del sistema preso a riferimento. Per tali motivi si è preferito intervenire non sulle modalità di preparazione ma sulla formulazione, decidendo per la concentrazione più elevata possibile di mica modificata compatibilmente con i valori della viscosità ad alti shear, sufficientemente bassi da consentire l'applicabilità del coating sul substrato, e per l'aggiunta di altri componenti adatti a conferire alla curva di flusso il profilo voluto, con valori elevati della viscosità a basso shear. La soluzione adottata non viene qui riportata per motivi di segretezza industriale e perché nulla aggiungerebbe al valore scientifico delle conclusioni che qui si vogliono trarre in merito alle correlazioni tra morfologia (derivante da compatibilità chimica ed opportuna preparazione) e comportamento reologico delle dispersioni nanostrutturate.

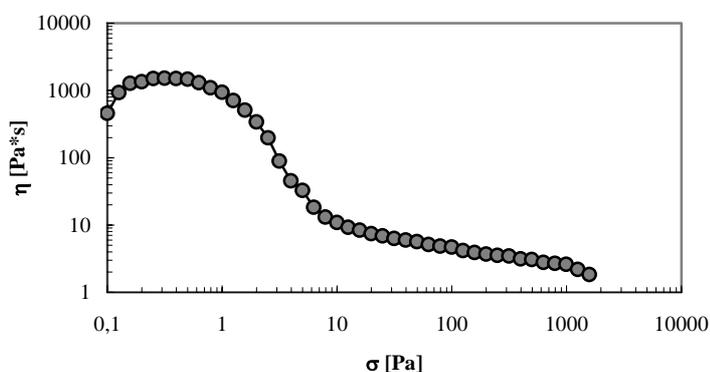


Fig. 4.2.30 – Curve di flusso del sistema commerciale di riferimento a 25°C.

Tuttavia si ritiene utile riportare i risultati ottenuti in termini di confronto tra la curva di riferimento del sistema commerciale attuale e quelle della matrice, del nanocomposito al 2.68% (4PHR), di quello all'8.65% (14PHR) che si era inizialmente ritenuto capace di emulare il comportamento del riferimento commerciale, e, infine, della formulazione alternativa finale. Questa ha un contenuto di nanofiller del 2.68% (4PHR) che consente di limitare il grado di strutturazione, con esso, la risposta viscosa ad elevati shear, essendo demandato ad altri componenti della formulazione il compito di conferire alla curva di flusso un marcato profilo shear thinning nella regione dei bassi shear. I confronti finali vanno dunque fatti tra le due curve rosse che sono quella del sistema di riferimento e quella del nanocomposito a formulazione più complessa: le curve sono abbastanza simili, anche se si discostano tra loro al crescere dello sforzo, rimanendo la formulazione completa a valori superiori di viscosità.

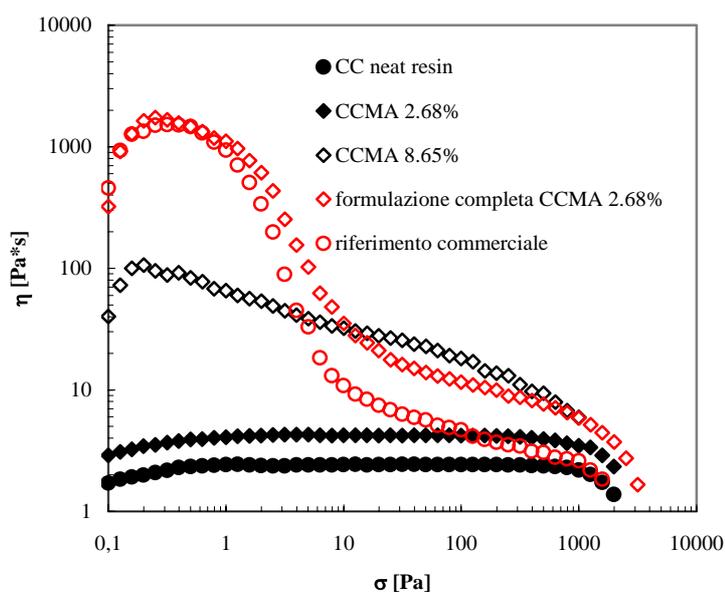


Fig. 4.2.30 – Confronto delle curve di flusso tra la matrice polimerica (CC neat resin), il nanocomposito con un contenuto di mica di 4PHR(CCMA 2.68%), il nanocomposito con un contenuto di mica di 14PHR(CCMA 8.65%), la formulazione completa con un di mica di 4PHR(CCMA 2.68%) ed altri additivi, la formulazione commerciale di riferimento.

4.3. CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE SULLE CORRELAZIONI TRA STRUTTURA MORFOLOGICA E RISPOSTA REOLOGICA DEI NANOCOMPOSITI IN FASE FLUIDA

Lo studio ha riguardato la dispersione di nanofiller lamellari in matrici caratterizzate da diversa flessibilità di catena e viscosità. Sono stati ottimizzati i metodi di preparazione su base trial and error e sono stati ottenuti micro- e nano-compositi di diverse morfologie. Esse sono state valutate mediante diffrazione ai raggi X e analisi TEM. Tra i nanocompositi si sono riscontrate morfologie sia intercalate che esfoliate, secondo la compatibilità tra matrice polimerica e modificante organico del filler di dimensione nanometrica. Tuttavia, i sistemi esaminati non possono essere classificati, in modo preciso ed esclusivo, come intercalati o esfoliati. Infatti, le situazioni sono, di norma, piuttosto ibride in quanto una morfologia prevale statisticamente rispetto alle altre, ivi compresa quella di microcomposito, senza tuttavia essere rappresentativa dell'intero campione, la cui struttura non è perfettamente omogenea.

Le preparazioni sono state ottimizzate per tutti i sistemi con un contenuto di circa 2% in volume. Per tale ragione alcuni nanocompositi esfoliati al 2% diventano intercalati a concentrazioni maggiori (ED, EH, DH) e un'ulteriore miglioramento ed ottimizzazione dei metodi di preparazione potrebbe modificare la loro morfologia.

Le preparazioni effettuate con la mica hanno dato origine a sistemi nanocompositi con i soli filler SOMASIF, sia MAE che MTE, essendo essi risultati gli unici organicamente modificati. La diversa viscosità delle matrici utilizzate nelle preparazioni con tali nanofiller non ha inciso in modo significativo sulla struttura o sulle proprietà reologiche delle dispersioni nanostrutturate.

Per quanto concerne il comportamento reologico dei sistemi preparati, nanocompositi esfoliati ed intercalati con ampie distanze interlamellari (attorno a 36÷37Å) mostrano, generalmente, deviazioni importanti dal comportamento Newtoniano, anche a basse concentrazioni di filler. Al contrario, gli altri nanocompositi intercalati, con distanze interlamellari inferiori, mostrano un comportamento Newtoniano su un ampio range di shear stress, analogamente a quanto accade per le corrispondenti matrici polimeriche: per tali sistemi un aumento della concentrazione della fase dispersa, ovvero del nanofiller, si traduce in uno shifting verso l'alto delle curve di flusso, ovvero dei valori di viscosità.

Dai risultati delle prove di caratterizzazione morfologica è emerso quanto la flessibilità delle matrici pesi sulle caratteristiche strutturali che le montmorilloniti modificate conferiscono ai

nanocompositi, mentre non pare assumere un ruolo così rilevante nel caso dell'idrotalcite modificata. In particolare, una struttura quasi completamente delaminata è stata ottenuta con la montmorillonite Cloisite 30 B e la matrice EC 97: tale condizione morfologica esercita enorme influenza sulla risposta reologica delle nanodispersioni prepolicimeriche, in particolare quando la concentrazione di nanofiller supera la soglia di percolazione. A basse condizioni di shear il contributo della fase dispersa è amplificato al punto da conferire un comportamento apparentemente plastico ed importanti proprietà tempodipendenti ai nanocompositi, mentre effetti non reversibili risultano più evidenti dall'applicazione di sequenze consecutive di sforzi (prima crescenti e poi decrescenti), a causa dell'orientazione delle lamelle di filler indotte dal campo di moto imposto. Dall'indagine in regime oscillatorio, in particolare dal confronto degli spettri meccanici, emerge come all'aumentare del contenuto di filler il comportamento di questi sistemi subisca una transizione sol-gel, quando il modulo elastico G' diventa prevalente su un range di frequenze piuttosto estese, e si avvicini progressivamente a quello tipico di un gel, quando entrambi i moduli diventano tra loro paralleli e debolmente dipendenti dalla frequenza, in particolare nella regione delle basse frequenze.

Va sottolineato inoltre che la lunghezza della catena del modificante organico e la sua affinità chimica con la matrice polimerica giocano un ruolo fondamentale: con entrambe le matrici EC97 (flessibile) e DER 331 (più rigida, DGEBA) si ottengono facilmente dispersioni nanostrutturate con la Cloisite 30B, a causa della modifica con un ditallow a catena lunga, contenente peraltro un gruppo OH che favorisce le interazioni con le matrici epossidiche.

Sono stati esaminati anche gli effetti della temperatura in termini di viscosità relativa per individuare meglio gli effetti del contenuto di fase dispersa sui sistemi contenenti montmorillonite ed idrotalcite. Nel caso di sistemi Newtoniani l'aumento di temperatura induce un leggero incremento della viscosità relativa, probabilmente connesso alla diminuzione della viscosità della matrice polimerica e dunque alla maggiore diffusione delle particelle e, di conseguenza, alla maggiore interazione tra particelle. Al contrario i sistemi shear thinning esibiscono una marcata dipendenza dalla temperatura nella regione dei bassi shear, mentre diminuisce progressivamente il valore di shear stress relativo all'onset di condizioni di flusso apprezzabili.

Da quanto emerso dalle preparazioni effettuate con la mica MAE, anche nanocompositi che a basse concentrazioni esibiscono un comportamento praticamente Newtoniano su un ampio

range di shear stress, possono dare origine a forti deviazioni da tale comportamento, una volta superata una concentrazione critica che può essere associata al raggiungimento della soglia di percolazione. Va sottolineato che tale soglia dipende fortemente dal rapporto di forma del nanofiller disperso, ed è quindi più basso per sistemi completamente delaminati come quelli EB, e dipende anche dalla lunghezza delle lamelle e dal numero di strati medi dei tattoidi nel caso di sistemi intercalati, parametri che possono essere stimati con discreta approssimazione mediante l'equazione (4.2.9). Infine non tutte le deviazioni dal comportamento Newtoniano, pur traendo origine da maggiori strutturazioni della fase dispersa, possono essere interpretate in maniera univoca. Alle alte concentrazioni i nanocompositi esfoliati si comportano in termini macroscopicamente distinguibili dagli altri sistemi, sia in termini qualitativi che quantitativi.

BIBLIOGRAFIA

1. Roberts G.P., Barnes H.A., Carew P. Chem Eng Sci 2001;**56**:5617.
2. Carreau P.J., *Ph.D. Thesis*, University of Wisconsin, Madison, 1968.
3. Yasuda K., *Ph.D. Thesis*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1979.
4. Krishnamoorti R., Giannelis E.P., Macromolecules 1997;**30**:4097.
5. Mitchell C.A., Krishnamoorti R., J Polym Sci B Polym Phys 2002;**40**:1434.
6. Lim Y.T., Park O.O., Rheol. Acta 2001;**40**:220.
7. Krishnamoorti R., Yurekli K., Curr Opin Colloid Interface Sci 2001;**6**:464.
8. Krishnamoorti R., Ren J., Silva A.S., J Chem Phys 2001;**114**(11):4968.
9. Kroon M., Vos W.L., Wegdam G.H., Phys Rev E 1998;**57**:1962.
10. Mongondry P., Tassin J.F., Nicolai T., J Colloid Interface Sci 2005;**283**:397.
11. Bellour M., Knaebel A., Harden J.L., Lequeux F., Munch J.P., Phys Rev E 2003;**67**:031405.
12. Bonn D., Kellay H., Tanaka H., Wegdam G., Meunier J., Langmuir 1999;**15**:7534.
13. Durmus A. Kasgoz A., Makosko C.W., Polymer 2007; **48**:4492.
14. Isichenko M.B., Rev Mod Phys 1992;**64**(4):961.
15. Ren J, Silva A.S., Krishnamoorti R., Macromolecules 2000;**33**:3739.
16. Pinnavaia T.J., Beall G.W., editors, "*Polymer-clay nanocomposites*", New York:Wiley; 2000.
17. Yasmin A., Abot J.L., Daniel I.M., Scripta Mater 2003;**49**:81.
18. Wagener R., Reisinger T.J.G., Polymer 2003;**44**:7513.
19. Hyun K., Kim S.H., Ahn K.H., Lee S.J., J Non-Newtonian Fluid Mech 2002;**107**:51.
20. Sim H.G., Ahn K.H., Lee S.J., Lee S.J., J Non-Newtonian Fluid Mech 2003;**112**:237.
21. Vermant J., Ceccia S., Dolgovskij M.K., Maffettone P.L., Makosko C.W., J. Rheol. 2007;**51**(3):429.
22. Winter H.H., Chambon F., Journal of Rheology 1986;**30**(2):367.
23. Chambon F., Winter H.H., Journal of Rheology 1987;**31**(8):683.

24. Krishnamoorti R., Vaia R.A., Giannelis P.A., Chem Mater. 1996;**8**:1728.
25. Hoffmann B., Dietrich C., Thomann R., Friedrich C., Mülhaupt R., Macromol. Rapid Commun 2000;**21**:57.
26. Mitchell C.A., Krishnamoorti R., J Polym Sci B Polym Phys 2002;**40**:1434.
27. Lim Y.T., Park O.O., Macromol. Rapid Commun. 2000;**21**:231.
28. Shen L., Lin Y., Du Q., Zhong W., Yang Y., Polymer 2005;**46**:5758.
29. Andrade C., EN. Nature 1930;**125**:309.
30. Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H., "*The theory of rate processes*", New York:McGraw-Hill, 1941.

CAPITOLO 5

RUOLO DELLA CARATTERIZZAZIONE REOLOGICA DI NANOCOMPOSITI NELLA SIMULAZIONE DEL FLUSSO IN CONDOTTI

5.1. CONSIDERAZIONI INTRODUTTIVE

Come già è stato accennato in precedenza, il presente lavoro di tesi è stato svolto nelle sue diverse fasi, dalla preparazione alla caratterizzazione dei nanocompositi a matrice epossidica, avendo tra gli obiettivi di carattere tecnologico quello di un loro impiego nel settore dei coating. Ciò significa che è necessario prendere in esame anche le problematiche connesse con le fasi di applicazione e di filmazione dei coating sul supporto e, quindi, valutare il comportamento macroscopico dei sistemi in esame in tali fasi. Ciò verrà svolto avendo attenzione soltanto per alcune geometrie semplici, essendo questo compito molto complesso e gravoso, se affrontato in termini più generali.

Infatti, esistono diverse modalità di applicazione dei coating nei vari contesti industriali, il che si traduce in un'ampia varietà di condizioni di moto, differenti non solo quantitativamente (valori dei gradienti di velocità e degli sforzi in gioco) ma anche in termini qualitativi (tipi di flusso), proprio in rapporto alle diverse geometrie di flusso (entro contorni chiusi o con superfici libere) ed alle proprietà reologiche dei coating, anch'esse molto varie. Differenze evidenti emergono dal confronto tra applicazioni a spruzzo e per immersione: nel primo caso si hanno condizioni di moto a taglio caratterizzate da alte velocità di deformazione combinate con componenti di flusso estensionale a fronte di bassi gradienti di velocità di taglio nel secondo.

Comportamento reologico e condizioni di applicazione non sono fattori disgiunti ma fortemente connessi tra loro. Di norma, è il comportamento reologico che deve essere adeguato alle condizioni d'uso per garantire una soddisfacente performance sia in fase di applicazione che nella fase immediatamente successiva di filmazione.

Il comportamento reologico dei coating dipende dalle caratteristiche della matrice continua e, in misura solitamente più importante, dalla fase dispersa. La matrice continua ha, in generale, un comportamento semplice, Newtoniano o prossimo ad esso, tanto che la sua viscosità è spesso il solo parametro reologico che conta e che fissa un limite inferiore ai valori di

viscosità del coating, valori che si possono discostare, anche per più ordini di grandezza, da quelli della matrice. Importanti sono la concentrazione e le condizioni strutturali della fase dispersa che possono rendere il comportamento reologico del coating, e con esso quello macroscopico, fortemente dipendente dalla storia meccanica oltre che, in maniera anche differente per condizioni strutturali differenti, dalla temperatura.

Il comportamento reologico può essere modulato, intervenendo su entrambi i versanti (fase continua e fase dispersa), compatibilmente con altre proprietà funzionali che il coating deve svolgere, al di là di quelle tipicamente protettive e/o decorative, e, molto spesso, ricorrendo ad additivi specifici. Vanno citati gli additivi reologici, mirati specificamente a modificare e regolare le proprietà reologiche del sistema, ai quali di norma si aggiungono altri, destinati ad intervenire sulla bagnabilità, sulla formazione di schiume o altro, che possono incidere anch'essi sulle proprietà reologiche dei coating.

Come è stato detto più sopra, l'esame dei diversi contesti industriali e delle relative problematiche connesse con le condizioni di applicazione e la reologia dei coatings esula dagli obiettivi del presente lavoro. In questa sede l'attenzione verrà riposta su uno scenario ben definito: l'utilizzo di un nanocomposito per la stesura di un coating protettivo di alto spessore (dell'ordine di 1 mm) su un substrato grezzo (pannello legnoso). Da questo discende la necessità che il coating manifesti un comportamento marcatamente pseudoplastico (o apparentemente plastico), per garantire alti spessori di film e, al tempo stesso, una buona applicabilità. Questo rinvia ad un'altra necessità, quella di aggiustare/ottimizzare la formulazione per ottenere il comportamento adeguato.

Una rappresentazione del sistema di applicazione del coating verrà presentata più avanti in figura 5.4.1. Essa prevede il passaggio attraverso un percorso articolato comprendente brevi tratti di condotto a sezione circolare o rettangolare (stretta), e questo spiega perchè si sia ritenuto interessante simulare il comportamento di flusso del coating entro tali geometrie, sia in termini di grandezze locali (distribuzione delle velocità) che in termini macroscopici (portata vs perdita di carico).

Le condizioni di moto prese in considerazione per la simulazione sono percorsi in condotti a sezione costante e condizioni di flusso laminare stazionario e completamente sviluppato. Questo si traduce automaticamente nell'assenza di componenti estensionale o di moto turbolento, e rende possibile trascurare effetti o proprietà tempo dipendenti. Le condizioni postulate sono valide quando la distanza del tronco considerato dalla sezione di ingresso è sufficiente a garantire l'assenza di componenti radiali o trasversali del moto (la lunghezza della regione di ingresso può essere calcolata con maggior facilità e precisione per fluidi

newtoniani ed è crescente al crescere del numero di Reynolds, mentre per i fluidi non-Newtoniani può essere solo stimata in modo approssimato), e il moto è effettivamente laminare, il che rinvia al calcolo delle condizioni di transizione laminare/turbolento, che per i fluidi non-Newtoniani può essere affrontato in modi differenti e risolto in modo più o meno approssimato, a condizione che la geometria di flusso sia semplice [1, 2].

Un aspetto interessante che merita esaminare riguarda gli effetti che una differente estensione della caratterizzazione reologica produce nei risultati della simulazione del comportamento dei sistemi. Accade spesso che in un laboratorio di controllo si usino strumenti più semplici e capaci di fornire soltanto un valore di viscosità o di coprire un intervallo ristretto di velocità di deformazione, mentre molto più estesa è la finestra sperimentale accessibile con i reometri in dotazione in un laboratorio di ricerca. Nel caso di nanocompositi come quello su cui si è focalizzata l'attenzione nel presente capitolo, una caratterizzazione reologica completa, estesa ad un intervallo molto esteso degli sforzi, permette di definire il comportamento apparentemente plastico del sistema, mentre, disponendo di un set più limitato di dati, c'è modo di riconoscere soltanto il ramo della curva di flusso relativa alla regione a medio-alto shear. Queste differenze si riflettono, necessariamente, nell'uso di equazioni o modelli differenti per la descrizione dei profili della viscosità (in condizioni stazionarie) in funzione della velocità di deformazione o dello sforzo di taglio e si traducono in una differente complessità del calcolo di previsione e in differenti risultati delle previsioni, sia in termini locali che macroscopici.

Dalle prove di caratterizzazione reologica del nanocomposito cui si riferisce il lavoro illustrato nel presente capitolo si ricavano i profili della viscosità in funzione dello sforzo e della velocità di deformazione riportati, rispettivamente, nelle seguenti figure 5.1.1 e 5.1.2.

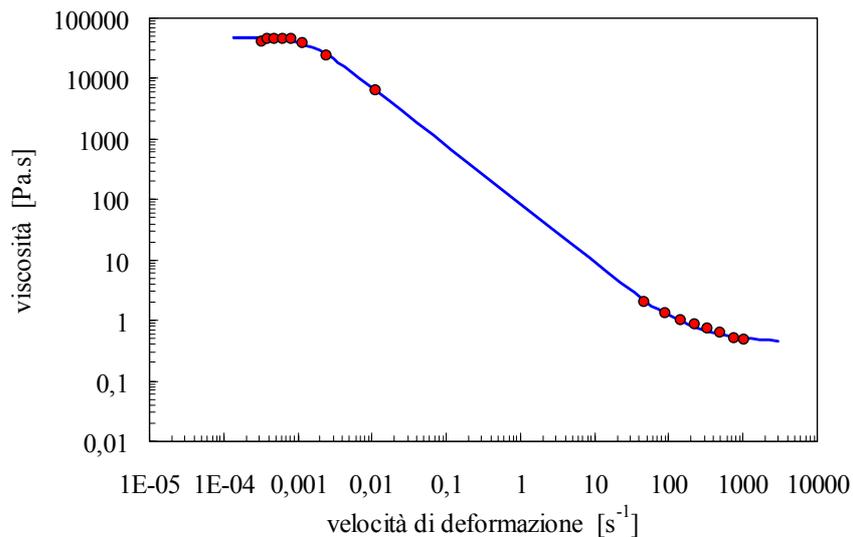


Figura 5.1.1 - Confronto tra dati sperimentali e curva calcolata con il modello di Carreau-Yasuda nel piano viscosità – velocità di deformazione.

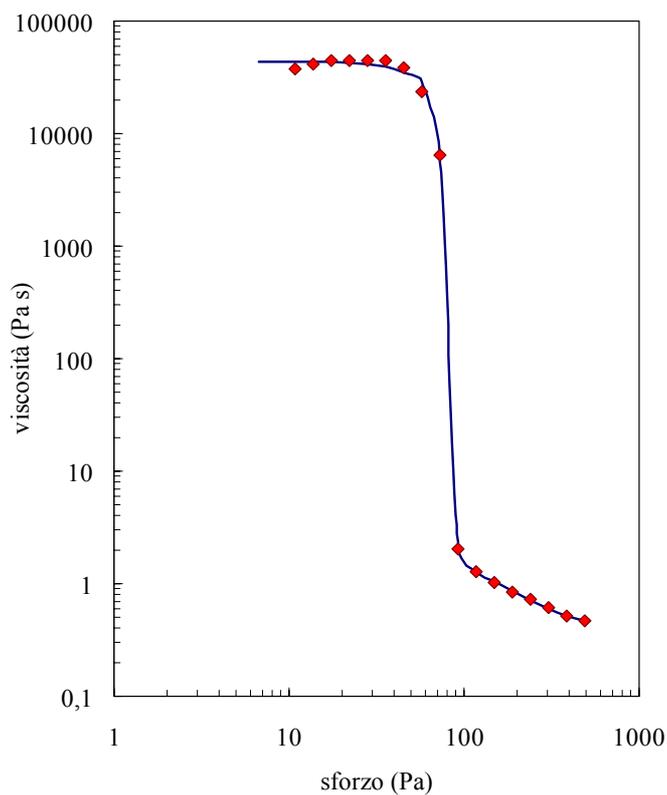


Figura 5.1.2 - Confronto tra dati sperimentali e curva calcolata con il modello Carreau-Yasuda nel piano viscosità – sforzo.

L'andamento di η vs $\dot{\gamma}$ (o di σ vs $\dot{\gamma}$) può essere descritto con buona approssimazione con modelli reologici contenenti 4 o 5 parametri aggiustabili, quali quello di Carreau-Yasuda

[3,4], definito dall'equazione (4.2.7). In Figura 5.1.1 è riportato anche il confronto tra dati sperimentali e la curva di flusso calcolati con tale modello.

I profili di η vs σ presentano differenti curvature nelle regioni a basso ed alto shear, all'uscita e all'ingresso dei corrispettivi plateau newtoniani, e per questo possono essere descritti con buona approssimazione soltanto ricorrendo a modelli reologici con un maggior numero di parametri aggiustabili. La scelta del modello è in questo caso quasi obbligatoria: è il modello di Roberts-Barnes-Carew [5], che deriva da una modifica (implementazione) del modello di Ellis [6], e che, in rapporto ai dati disponibili, alla loro numerosità e distribuzione lungo l'asse dello sforzo, può essere usato anche nella versione completa, a 8 parametri aggiustabili. Il modello è già stato presentato nel precedente capitolo, attraverso le relazioni (4.2.2)-(4.2.6). In Figura 5.2.2 è riportato anche il confronto tra i dati sperimentali e la curva di flusso calcolati con tale modello ed altri ancora che verranno presentati nel paragrafo 5.2 (power law, Bingham, Herschel-Bucley, Papanastasiu), utilizzati per confrontarne le capacità di fitting.

Più conveniente – ai fini della simulazione del flusso entro condotti – è l'uso di modelli reologici $\eta(\sigma)$, ovvero dello sforzo come variabile indipendente al posto della velocità di deformazione, in quanto la distribuzione degli sforzi nella sezione del condotto è nota, a partire dalle caratteristiche geometriche e dalla differenza di pressione lungo il tratto considerato. Per meglio introdurre il problema, richiamiamo ora in maniera concisa gli sviluppi formali che conducono all'espressione degli sforzi tangenziali nella sezione.

5.2. SIMULAZIONE IN CONDOTTI CILINDRICI

In figura 5.2.1 è rappresentato un tronco di condotto inclinato a sezione circolare costante, con un angolo di inclinazione θ rispetto al piano orizzontale, nel quale il fluido è mosso dall'azione combinata di forze di pressione e del campo gravitazionale. Si assume che il tronco considerato sia sufficientemente distante dalle estremità del condotto e che siano, di conseguenza, trascurabili gli effetti terminali, che significano linee di flusso non parallele alle pareti del tubo, ovvero presenza di una componente radiale della velocità, e, quindi, moto non completamente sviluppato. Per un fluido Newtoniano gli effetti di ingresso si esauriscono nel tratto iniziale del condotto, entro una lunghezza (lunghezza di entrata) che cresce con l'intensità del moto (con il numero di Reynolds) ed è valutabile con la semplice espressione $Le = 0,035 D Re$, essendo D il diametro del condotto.

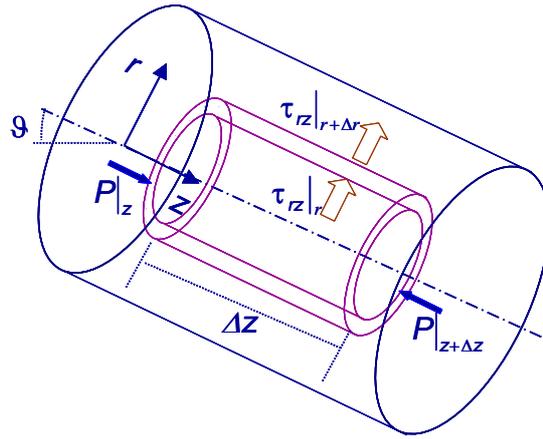


Figura 5.2.1 - Tronco di condotto cilindrico e volume di controllo del bilancio di quantità di moto.

Dal bilancio di quantità di moto relativo al volume cilindrico compreso tra le coordinate radiali r e $r+\Delta r$ e quelle longitudinali z e $z+\Delta z$ si ricava, nel caso di liquido incompressibile:

$$\begin{aligned} & \sigma_{rz}|_r \cdot 2\pi r \Delta z - \sigma_{rz}|_{r+\Delta r} \cdot 2\pi (r + \Delta r) \Delta z \\ & + P|_z \cdot 2\pi r \Delta r - P|_{z+\Delta z} \cdot 2\pi r \Delta r + \rho g \sin \vartheta \cdot 2\pi r \Delta r \Delta z = 0 \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

da cui:

$$\frac{(r \sigma_{rz})|_r - (r \sigma_{rz})|_{r+\Delta r}}{\Delta r} + r \frac{P|_z - P|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + r \rho g \sin \vartheta = 0 \quad (5.2.2)$$

L'azione motrice delle forze di pressione e della componente utile della forza peso possono essere riunite, per convenienza di scrittura, in un unico termine di 'pressione modificata':

$$\wp = -P + \rho g \sin \vartheta z \quad (5.2.3)$$

e, quindi:

$$\Delta \wp = \wp|_{z+\Delta z} - \wp|_z = -P|_{z+\Delta z} + P|_z + \rho g \sin \vartheta \Delta z \quad (5.2.4)$$

$$\frac{(r \sigma_{rz})|_r - (r \sigma_{rz})|_{r+\Delta r}}{\Delta r} + r \frac{\Delta \wp}{\Delta z} = 0 \quad (5.2.5)$$

Per $\Delta r \rightarrow 0$ si ottiene:

$$-\frac{d(r \tau_{rz})}{dr} + r \frac{d \wp}{dz} = 0 \quad (5.2.6)$$

$$-\frac{1}{r} \frac{d(r \sigma_{rz})}{dr} = -\frac{d \wp}{dz} = -\frac{\Delta \wp}{L} \quad (5.2.7)$$

Integrando l'equazione (5.2.7) si ricava:

$$\sigma_{rz} = \frac{\wp_0 - \wp_L}{2L} r + \frac{C_1}{r} \quad (5.2.8)$$

Poiché per $r = 0$, il flusso diffusivo della quantità di moto σ_{rz} non può essere infinito, la costante di integrazione C_1 deve essere nulla e quindi si ricava una relazione di validità generale, per fluidi Newtoniani e non:

$$\sigma_{rz} = \frac{\wp_0 - \wp_L}{2L} r \quad (5.2.9)$$

Nel caso di un fluido Newtoniano – ed è il caso di una serie di nanocompositi esaminati nel precedente capitolo – si ottiene così che anche la distribuzione del gradiente di velocità in senso radiale è lineare:

$$\frac{dv_z}{dr} = -\frac{1}{\mu} \sigma_{rz} = -\frac{\wp_0 - \wp_L}{2\mu L} r \quad (5.2.10)$$

Dalla sua integrazione e con la condizione di assenza di fenomeni di slittamento alla parete si ricava quindi la distribuzione parabolica del profilo di velocità e, con una successiva integrazione, la relazione tra portata e perdita di carico, nota come equazione di Hagen-Poiseuille:

$$v_z = \frac{(\wp_0 - \wp_L)R^2}{4\mu L} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (5.2.11)$$

$$Q = \frac{\pi(\wp_0 - \wp_L)R^4}{8\mu L} \quad (5.2.12)$$

Nel caso di un fluido non-Newtoniano, la viscosità μ va sostituita con l'equazione costitutiva che descrive la dipendenza della viscosità dallo sforzo di taglio σ o dalla velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ (che in flussi a taglio semplici può essere sostituita con il gradiente di velocità) e quindi il calcolo del profilo di velocità $v_z(r)$ si ricava dall'integrazione di una delle due seguenti equazioni, nella quale σ_{rz} è descritto dalla (5.2.8):

$$\frac{dv_z}{dr} = -\frac{1}{\eta(\sigma_{rz})} \sigma_{rz} \quad \frac{dv_z}{dr} = -\frac{1}{\eta\left(\frac{dv_z}{dr}\right)} \sigma_{rz} \quad (5.2.13)$$

Il percorso di risoluzione è formalmente più semplice nel primo dei due casi, ed è comunque semplice nel caso della legge di potenza che viene spesso usata in più settori industriali per caratterizzare il comportamento non-Newtoniano:

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (5.2.14)$$

Nella geometria di flusso considerata, si ha quindi:

$$\sigma_{rz} = -k\dot{\gamma}^{n-1} \frac{dv_z}{dr} \quad (5.2.15)$$

Il gradiente di velocità è negativo, mentre $\dot{\gamma}$ è positiva, secondo quanto si ottiene nel caso di flusso considerato dall'espressione più generale che la definisce:

$$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2}(\underline{\dot{\gamma}} : \underline{\dot{\gamma}})} = \sqrt{\left(\frac{dv_z}{dr}\right)^2} \quad (5.2.16)$$

e quindi si può sostituire $\dot{\gamma}$ con il gradiente di velocità (cambiato di segno):

$$\sigma_{rz} = -k \left(-\frac{dv_z}{dr}\right)^{n-1} \frac{dv_z}{dr} \quad \eta = k \left(-\frac{dv_z}{dr}\right)^{n-1} \quad (5.1.17)$$

Ne discende che il profilo di velocità $v_z(r)$ si ricava dall'integrazione dell'equazione:

$$\frac{dv_z}{dr} = - \left[\frac{1}{k} \frac{\wp_0 - \wp_L}{2L} r \right]^{\frac{1}{n}} \quad (5.2.18)$$

Postulando anche in questo caso che non ci sia slittamento alla parete ($v_z = 0$ per $r = R$), si ottiene:

$$v_z = \left(\frac{\wp_0 - \wp_L}{2kL} R \right)^{\frac{1}{n}} \frac{R}{\frac{1}{n} + 1} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{1}{n} + 1} \right] \quad (5.2.19)$$

ed, integrando sull'intera sezione del tubo, si ricava la correlazione tra la portata e la caduta di pressione:

$$Q = \frac{\pi R^3}{\frac{1}{n} + 3} \left(\frac{\wp_0 - \wp_L}{2kL} R \right)^{\frac{1}{n}} \quad (5.2.20)$$

che si riduce all'equazione di Hagen-Poiseuille per $n = 1$ e $\eta = \mu$.

Le equazioni precedenti consentono di riconoscere facilmente quali siano gli effetti delle deviazioni dal comportamento newtoniano sulla distribuzione delle velocità nella sezione del condotto e sulla correlazione tra portata, perdita di carico e caratteristiche geometriche del condotto. Nel caso di comportamento marcatamente pseudoplastico ($n \ll 1$), come è il caso del sistema in esame, il profilo di $v_z(r)$ ha una curvatura molto ridotta nella regione centrale, a differenza del caso Newtoniano, e sono anche fortemente diverse le leggi di scala che regolano la dipendenza della perdita di carico unitaria (per unità di lunghezza del condotto) dalla portata e dal diametro del condotto:

$$\frac{\wp_0 - \wp_L}{L} \propto Q \rightarrow \frac{\wp_0 - \wp_L}{L} \propto Q^n \quad \frac{\wp_0 - \wp_L}{L} \propto \frac{1}{D^4} \rightarrow \frac{\wp_0 - \wp_L}{L} \propto \frac{1}{D^{3n+1}} \cong \frac{1}{D} \quad (5.2.21)$$

che si traducono in differenze evidenti sulla conduzione del processo di trasporto in condotti e sulle scelte progettuali (v. incidenza del diametro D).

Va, tuttavia, sottolineato che la legge di potenza è in grado di descrivere l'andamento della viscosità soltanto nella regione intermedia (detta appunto *power law region*) nell'intervallo di sforzi e velocità di deformazione compreso tra i due plateau Newtoniani che contraddistinguono il comportamento di molti sistemi dispersi e di altrettanti sistemi polimerici, e quindi la scelta di quest'equazione costitutiva di natura empirica è spesso legata ad abitudini consolidate, in più casi motivata dallo specifico contesto applicativo (condizioni di processo e/o comportamento reologico del sistema) o dalla limitatezza dei dati reologici disponibili (il campo accessibile con gli strumenti del tipo controlled rate usati in sede industriale è spesso ristretto alla regione citata). Ciò non toglie che la legge di potenza può essere utile per un calcolo di prima approssimazione e che su di essa poggia buona parte delle relazioni, di norma empiriche, che servono per l'analisi della transizione laminare/turbolento (vedi ridefinizione del numero di Reynolds), del flusso turbolento anche all'interno di geometrie più complesse del condotto a sezione circolare, delle perdite in ingresso e di altre perdite di carico localizzate [1].

Per estendere l'analisi del comportamento reologico verso bassi valori dello sforzo (e del gradiente di velocità) e valutare gli effetti che ne derivano per il campo di moto e per le grandezze macroscopiche che caratterizzano il trasporto, si può ricorrere a modelli pseudoplastici più complessi oppure a modelli plastici, quando questa scelta è motivata dal comportamento stesso. Nel secondo caso la letteratura disponibile per i calcoli accennati è più limitata ed fa solitamente riferimento al modello di Bingham per la descrizione del comportamento plastico.

Equazioni costitutive semplici, come i modelli di Bingham e di Herschel-Bulkley, consentono ancora una risoluzione in forma chiusa del problema del moto entro geometrie semplici come i condotti a sezione circolare o rettangolare (stretta). Le equazioni sono, rispettivamente, le seguenti:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sigma_{rz} = \sigma_y + \eta_\infty \left(-\frac{dv_z}{dr} \right) & \eta = -\frac{\sigma_{rz}}{\frac{dv_z}{dr}} = -\frac{\sigma_y}{\frac{dv_z}{dr}} + \eta_\infty \quad \text{per } \sigma_{rz} \geq \sigma_y \quad (5.2.22') \\ \frac{dv_z}{dr} = 0 & \eta = \infty \quad \text{per } \sigma_{rz} \leq \sigma_y \quad (5.2.22'') \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sigma_{rz} = \sigma_y + k \left(-\frac{dv_z}{dr} \right)^n & \eta = -\frac{\sigma_{rz}}{\frac{dv_z}{dr}} = -\frac{\sigma_y}{\frac{dv_z}{dr}} + k \left(-\frac{dv_z}{dr} \right)^{n-1} \quad \text{per } \sigma_{rz} \geq \sigma_y \quad (5.2.23') \\ \frac{dv_z}{dr} = 0 & \eta = \infty \quad \text{per } \sigma_{rz} \leq \sigma_y \quad (5.2.23'') \end{array} \right.$$

ed è evidente che la risoluzione del problema è ancora semplice perché è possibile esplicitare il gradiente di velocità in funzione dello sforzo e quindi ridurre l'equazione differenziale da integrare alla forma:

$$\frac{dv_z}{dr} = f(r) \quad (5.2.24)$$

Naturalmente, la condizione di soglia legata al limite di scorrimento, obbliga a distinguere 'a priori' due casi e soluzioni differenti, in rapporto alle differenze di pressione in gioco e ai conseguenti valori dello sforzo di taglio, alla parete (σ_w) e all'interno della sezione di flusso. Se lo sforzo è ovunque inferiore al limite di scorrimento (*yield stress*), non si ha alcun flusso, mentre, quando lo sforzo alla parete supera il valore di soglia, il flusso laminare interessa la regione adiacente alla parete stessa, essendo nella regione centrale il fluido è indeformato (*unyielded region*) e si muove con flusso a pistone (*plug flow*). Il confine tra le due regioni ($r = r_p$) corrisponde alla condizione $\sigma_{rz} = \sigma_y$.

Nella regione di flusso laminare ($r \geq r_p$), il profilo della velocità previsto dal modello di Bingham è descritto dall'equazione:

$$v_z = \frac{\wp_0 - \wp_L}{L} \frac{R^2}{4\eta_\infty} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) - \frac{\sigma_y}{\eta_\infty} R \left(1 - \frac{r}{R} \right) \quad (5.2.25)$$

mentre la regione di plug flow si muove con la velocità (massima) v_{zp} :

$$v_z = \frac{\wp_0 - \wp_L}{L} \frac{R^2}{4\eta_\infty} \left(1 - \frac{r_p}{R} \right)^2 \quad (5.2.26)$$

Tenendo conto del contributo delle due regioni, si ottiene per integrazione l'equazione di Buckingham-Reiner:

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta_\infty} \left(\frac{\wp_0 - \wp_L}{L} \right) \left(1 - \frac{4}{3}\phi + \frac{1}{3}\phi^4 \right) \quad \text{con } \phi = \frac{\sigma_y}{\sigma_w} = \frac{\sigma_y}{\wp_0 - \wp_L} \frac{2L}{R} \leq 1 \quad (5.2.27)$$

che è implicita nella perdita di carico $\wp_0 - \wp_L$, contenuta in ϕ . Ovviamente, la portata è nulla, per $\phi \leq 1$.

L'equazione di Buckingham-Reiner può essere riscritta nella seguente forma adimensionale, in termini di coefficiente d'attrito, per analizzare sia il flusso laminare sia le condizioni di transizione laminare/turbolento:

$$f = \frac{16}{Re_B} \left(1 + \frac{1}{6} \frac{He}{Re_B} - \frac{1}{3} \frac{He^4}{f^3 Re_B^7} \right) \quad (5.2.28)$$

dove Re e He sono, rispettivamente, i numeri di Reynolds e di Hedström, così definiti:

$$Re = \frac{\rho \langle v_z \rangle D}{\eta_\infty} \quad (5.2.29)$$

$$He = \frac{\rho D^2 \sigma_y}{\eta_\infty^2} \quad (5.2.30)$$

In base al modello di Herschel-Bulkley il profilo della velocità nella regione di flusso laminare ($r \geq r_p$) è descritto dall'equazione:

$$v_z = \frac{nR}{n+1} \left(\frac{\sigma_w}{k} \right)^{\frac{1}{n}} \left\{ (1-\phi)^{\frac{n+1}{n}} - \left(\frac{r}{R} - \phi \right)^{\frac{n+1}{n}} \right\} \quad (5.2.31)$$

dove ϕ corrisponde ancora al rapporto tra limite di scorrimento σ_y e sforzo alla parete σ_w . Da questa equazione e dall'espressione che si ricava per la regione di plug flow si ottiene, per integrazione:

$$Q = \pi R^3 n \left(\frac{\sigma_w}{k} \right)^{\frac{1}{n}} (1-\phi)^{\frac{n+1}{n}} \left\{ \frac{(1-\phi)^2}{3n+1} + \frac{2\phi(1-\phi)}{2n+1} + \frac{\phi^2}{n+1} \right\} \quad (5.2.32)$$

equazione che comprende quella già riportata per un fluido che segue la legge di potenza (per $\phi=0$) e quella di Buckingham-Reiner (per $n=1$, con $k=\eta_\infty$), e come quest'ultima è implicita in $\phi_0 - \phi_L$.

Esistono modelli plastici che non implicano una divisione netta della sezione di flusso in due regioni. E' il caso del modello di Papanastasiou [7]:

$$\sigma_{rz} = \sigma_y \left(1 - \exp\left(-m \left(-\frac{dv_z}{dr}\right)\right) \right) + \eta_\infty \left(-\frac{dv_z}{dr} \right) \quad (5.2.33)$$

$$\eta = -\frac{\sigma_{rz}}{\frac{dv_z}{dr}} = -\frac{\sigma_y \left(1 - \exp\left(-m \left(-\frac{dv_z}{dr}\right)\right) \right)}{\frac{dv_z}{dr}} + \eta_\infty$$

che può essere considerato una modifica del modello di Bingham con l'introduzione del termine asintotico come fattore del limite di scorrimento. Per valori elevati del gradiente di velocità, tale fattore si riduce ad 1 e si ritrova l'equazione di Bingham. Questo modello, che non si presta per una risoluzione in forma chiusa del problema del flusso in condotti è, tuttavia, molto utile per una simulazione numerica delle condizioni di moto in geometrie anche più complesse, a partire da quelle che si realizzano in corrispondenza ad una brusca contrazione, all'imbocco di un condotto più stretto rispetto al tronco precedente, proprio perché non contiene il criterio di soglia (*yield criterion*) [8, 9].

Per una descrizione completa (in un intervallo molto esteso di gradienti di velocità e di sforzi) di un comportamento viscoso quale quello del sistema in esame, bisogna ricorrere al modello di Carreau-Yasuda, tra i molti disponibili del tipo $\eta(\dot{\gamma})$, oppure al modello RBC, del tipo $\eta(\sigma)$.

Le figure seguenti 5.2.2 e 5.2.3 mettono in evidenza i differenti risultati che si ottengono utilizzando i diversi modelli per correlare i dati sperimentali del nanocomposito di comportamento apparentemente plastico già presentato all'inizio di questo capitolo. Ovviamente, diversa è l'estensione del set di dati utilizzato per la correlazione in rapporto alle caratteristiche e potenzialità del modello.

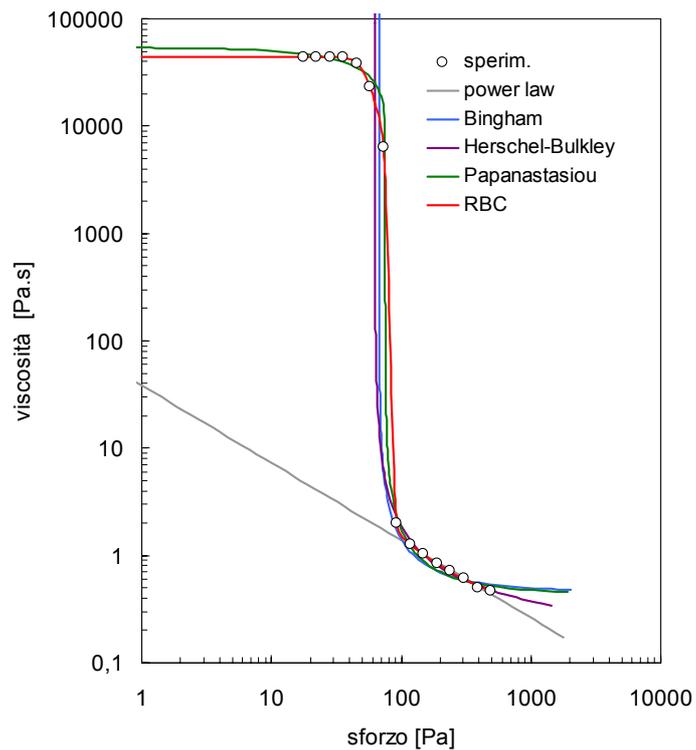


Figura 5.2.2 - Confronto tra dati sperimentali e curve calcolate con differenti modelli di correlazione nel piano viscosità vs sforzo.

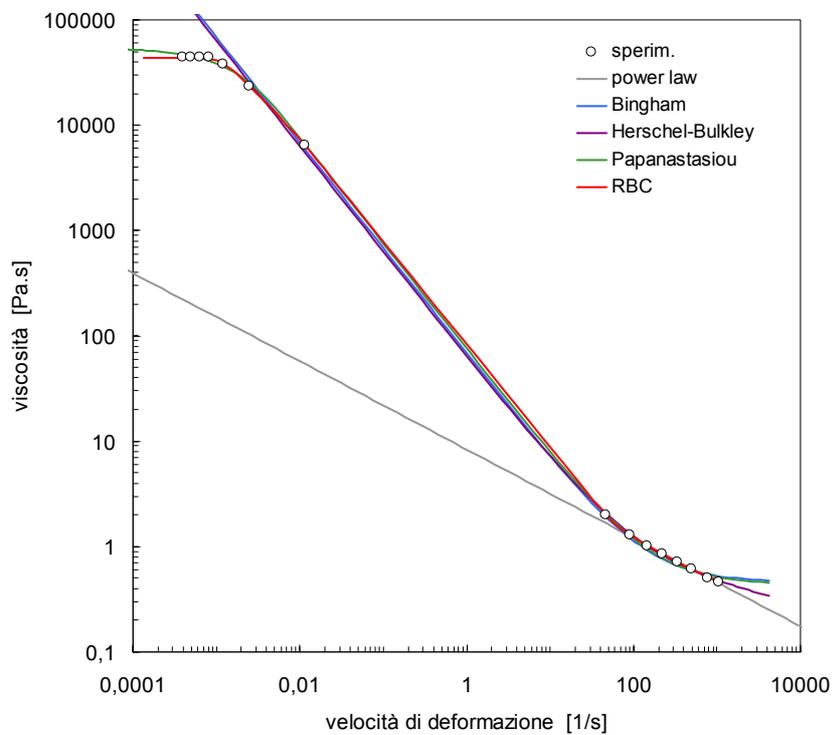


Figura 5.2.3 - Confronto tra dati sperimentali e curve calcolate con differenti modelli di correlazione nel piano viscosità vs velocità di deformazione.

Ritornando alla risoluzione del problema del moto nel condotto di sezione circolare utilizzando il modello RBC, si tratta quindi di integrare l'equazione che si ottiene combinando l'equazione costitutiva (che descrive la dipendenza $\eta(\sigma_{rz})$) con la relazione lineare $\sigma_{rz}(r)$ che esprime la distribuzione dello sforzo in senso radiale:

$$\frac{dv_z}{dr} = -\frac{1}{\eta(\sigma_{rz}(r))} \sigma_{rz}(r) = -\frac{1}{\eta(\sigma_{rz}(r))} \frac{(\wp_0 - \wp_L)r}{2L} \quad (5.2.34)$$

L'integrazione numerica che porta al calcolo della velocità alla coordinata corrente \tilde{r} può essere svolta in maniera conveniente partendo dalla parete del condotto ($r = R, v_z(R) = 0$):

$$\int_{v_z|_R}^{v_z|\tilde{r}} \frac{dv_z}{dr} = -\int_R^{\tilde{r}} \frac{1}{\eta(\sigma_{rz}(r))} \frac{(\wp_0 - \wp_L)r}{2L} dr \quad (5.2.35)$$

$$v_z(\tilde{r}) = \frac{(\wp_0 - \wp_L)}{2L} \int_{\tilde{r}}^R \frac{r}{\eta(\sigma_{rz}(r))} dr \quad (5.2.36)$$

Il seguente esempio riguarda il calcolo, con il modello RBC, dei profili della velocità che si hanno per il nanocomposito all'interno della sezione di un condotto cilindrico ($L=1$ m, $R=3$ mm), per differenti valori di $\wp_0 - \wp_L$ (da 1 a 9 bar), nell'ipotesi di moto laminare completamente sviluppato, e quindi ad opportuna distanza dalle sezioni di ingresso ed uscita. Dai profili dei dati sperimentali e delle curve calcolate con il modello RBC, riportati nelle Figure 5.2.2 e 5.2.3 appare evidente quanto forte sia la variazione della viscosità con lo sforzo e con la velocità di deformazione, ovvero con il gradiente di velocità. Questo significa che le condizioni strutturali e la conseguente risposta viscosa del nanocomposito in esame variano altrettanto fortemente all'interno della sezione. La figura 5.2.4 mostra come, attraversando la sezione dal centro alla parete, la viscosità subisca un crollo di più decadi in un intervallo Δr molto ristretto, per poi assumere un profilo pressoché costante. La regione centrale, nella quale la viscosità ha valori molto alti ed un profilo quasi piatto, si restringe, ovviamente, all'aumentare della differenza di pressione applicata agli estremi del condotto. Alla stessa conclusione si arriva intersecando i profili lineari dello sforzo, riportati in figura 5.2.5 con una retta orizzontale corrispondente al valore del limite di scorrimento apparente che si desume dall'andamento dei dati sperimentali e delle curve di correlazione con i modelli plastici.

La figura 5.2.6 riporta i profili di velocità che sono, ovviamente, lontani dalla forma parabolica tipica dei fluidi Newtoniani. Si individua in modo evidente una zona centrale a velocità quasi costante (*quasi plug flow*), che è tanto più estesa quanto minore è la differenza di pressione tra sezione iniziale e finale del condotto.

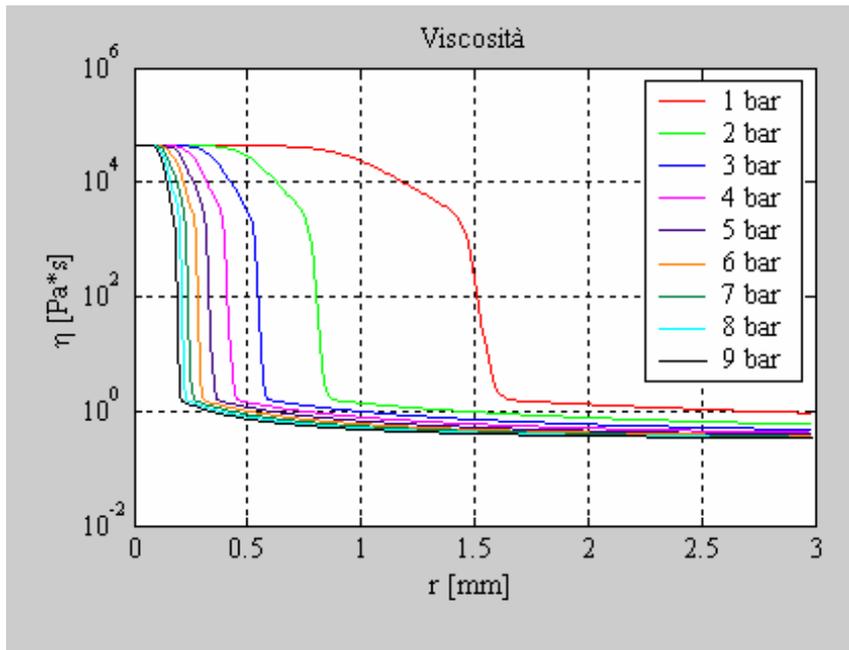


Fig. 5.2.4 – Andamento della viscosità con il raggio per le varie ΔP applicate.

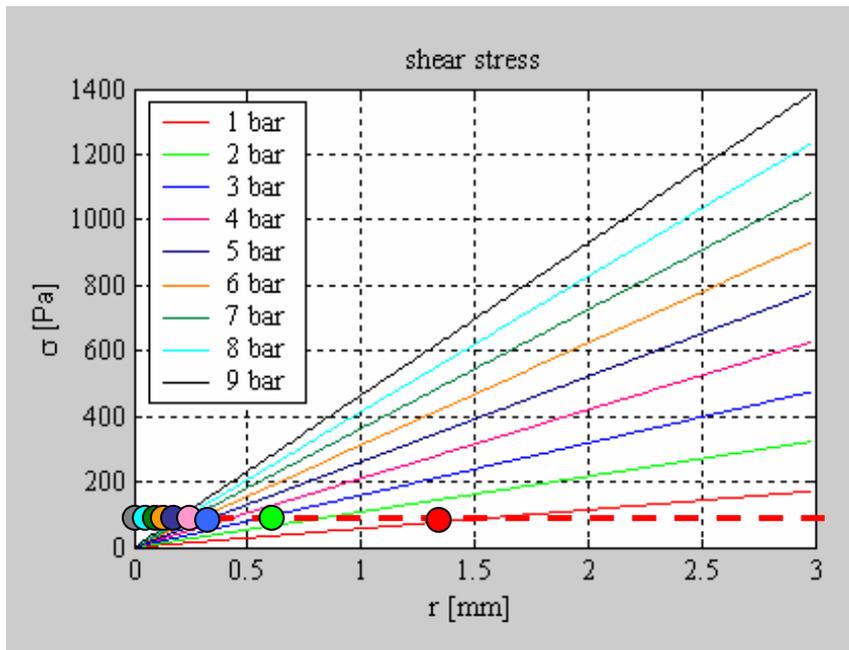


Fig. 5.2.5 – Andamento dello sforzo di taglio con la coordinata radiale per le varie ΔP applicate.

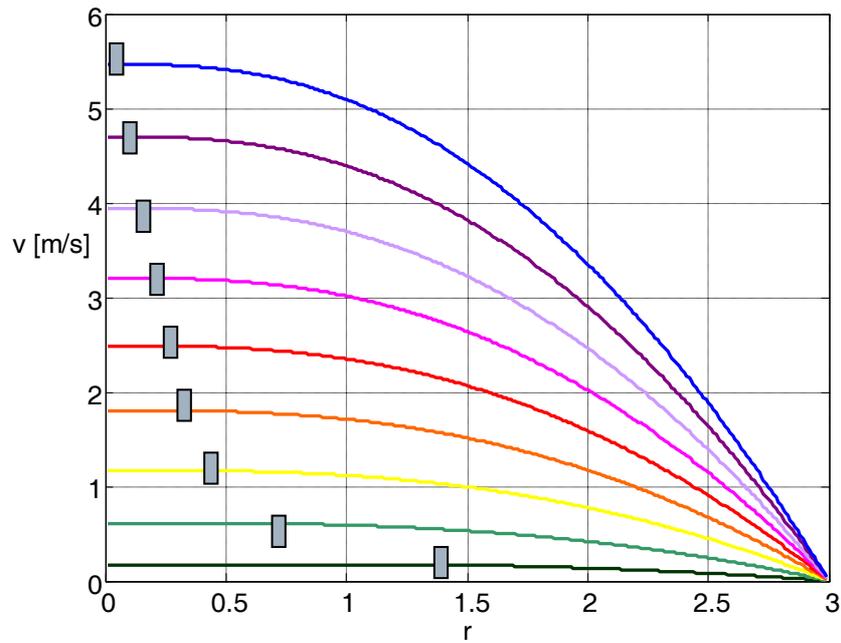


Fig. 5.2.6 – Profili di velocità per le varie ΔP applicate (da 1 a 9 bar, procedendo dal basso verso l'alto)
 I rettangolini grigi evidenziano il limite della regione centrale nella quale le condizioni di moto
 sono assimilabili a quelle del flusso a pistone.

Dai profili di velocità sono stati ricavati i valori di portata che il modello RBC prevede per diversi valori del raggio del condotto (da 1 a 3 mm) e della differenza di pressione (da 0 a 2 bar) (v. Figura 5.2.7). Valori maggiori di pressione non sono stati presi in considerazione, perché ritenuti privi di interesse applicativo.

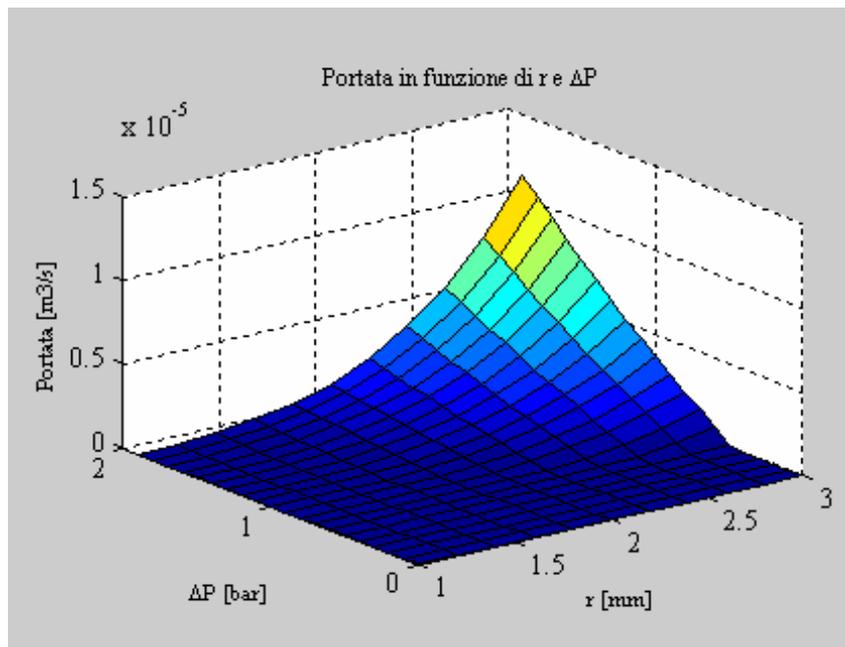


Fig. 5.2.7 – Andamento della portata in funzione delle due variabili: ΔP applicate, tra 0 e 2 bar, e raggio del condotto, tra 1 e 3 mm.

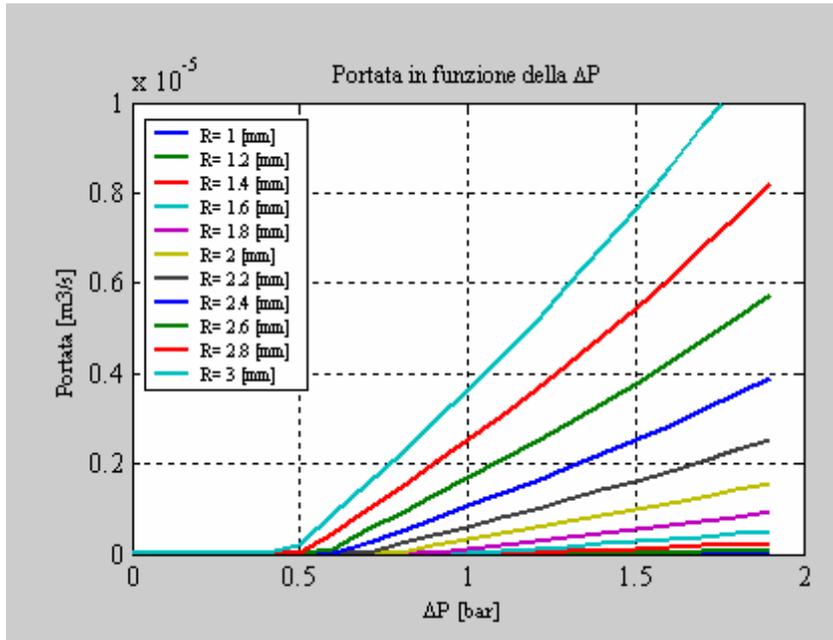


Fig. 5.2.8 – Andamento della portata in funzione delle due variabili ΔP applicate e raggio, relativamente agli stessi range della figura 5.2.7, ma con le curve di portata sezionate a vari raggi compresi tra 1 e 3 mm.

Qui di seguito sono riportate, a titolo di esempio, i profili delle curve $Q(\Delta P)$ che si ricavano, per tre diversi raggi, con i modelli plastici di Bingham e di Herschel-Bulkley, i cui parametri sono stati ricavati dal fitting dei dati a medio-alto shear. I profili previsti dai due modelli non differiscono di molto tra loro, mentre più netta è lo scarto rispetto alle curve calcolate con il modello RBC.

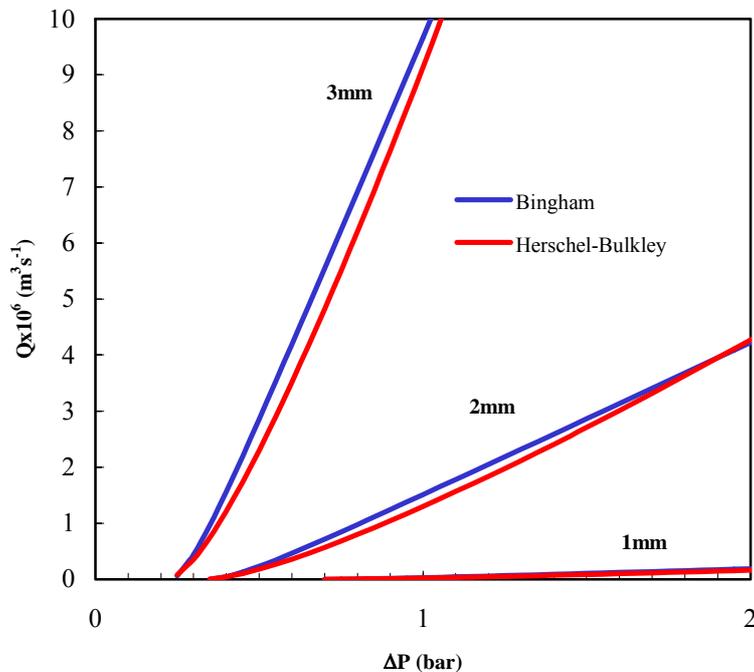
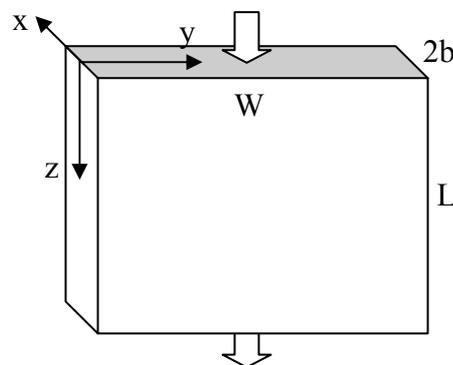


Fig. 5.2.9 – Andamento della portata in funzione delle due variabili ΔP applicate e raggio del condotto, relativamente agli stessi range della figura 5.2.7, ma con le curve di portata sezionate a vari raggi compresi tra 1 e 3 mm.

5.3. SIMULAZIONE IN CONDOTTI A FENDITURA STRETTA

Le considerazioni svolte in precedenza sull'uso di modelli reologici diversi nella risoluzione del problema del flusso in condotti di sezione circolare possono essere facilmente replicate per condotti a sezione rettangolare, nell'ipotesi che questa sia stretta, ovvero che il rapporto tra spessore $2b$ e larghezza W sia molto piccolo ($2b/W \ll 1$), e che la lunghezza L del percorso nella direzione assiale del moto sia molto maggiore di $2b$, in modo da poter trascurare sia gli effetti di bordo che quelli di ingresso. In tal caso si può postulare una sola componente non nulla del moto in direzione assiale z ed un solo gradiente di velocità in direzione x , quella dello spessore.



.Figura 5.3.1 - Tronco di condotto a fenditura stretta.

Anche in questo caso, da un bilancio della quantità di moto si ricava che la distribuzione degli sforzi tangenziali σ_{xz} è lineare con la coordinata x :

$$\sigma_{xz} = \left(\frac{\rho_0 - \rho_L}{L} \right) x \quad (5.3.1)$$

Di conseguenza, nel caso di un fluido Newtoniano, il profilo della velocità v_{xz} è parabolico ed espresso dall'equazione:

$$v_z = \frac{(\rho_0 - \rho_L) b^2}{2\mu L} \left[1 - \left(\frac{x}{b} \right)^2 \right] \quad (5.3.2)$$

Dalla quale, per integrazione, si ricava la portata volumetrica:

$$Q = \frac{2}{3} \frac{(\rho_0 - \rho_L) b^3 W}{\mu L} \quad (5.3.3)$$

Per un fluido, il cui comportamento può essere descritto con la legge di potenza, si ottiene la seguente equazione:

$$v_z = \left(\frac{(\varphi_0 - \varphi_L) b}{k L} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{b}{\frac{1}{n} + 1} \left[1 - \left(\frac{x}{b} \right)^{\frac{1}{n} + 1} \right] \quad \text{per } 0 \leq x \leq b \quad (5.3.4)$$

Un profilo simmetrico a questo si ha per $-b \leq x \leq 0$. Dall'integrazione sull'intera sezione si ricava:

$$Q = \frac{2 W b^2}{\frac{1}{n} + 2} \left(\frac{(\varphi_0 - \varphi_L) b}{k L} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (5.3.5)$$

Entrambe le espressioni si riducono a quelle già riportate per il fluido Newtoniano per $n = 1$. Nel caso di un fluido di Bingham, così come per altri fluidi plastici, soltanto quando lo sforzo alla parete supera il valore di soglia, si ha una condizione di moto ed il flusso laminare interessa la regione adiacente alle pareti, essendo il fluido indeformato nella regione centrale ($-x_p \leq x \leq x_p$). Con la condizione solita di assenza di fenomeni di slittamento alle pareti, si ricava:

$$v_z = \frac{(\varphi_0 - \varphi_L) b^2}{2 \eta_\infty L} \left[1 - \left(\frac{x}{b} \right)^2 \right] - \frac{\sigma_y b}{\eta_\infty} \left(1 - \frac{x}{b} \right) \quad \text{per } x_p \leq x \leq b \quad (5.3.6)$$

Un profilo simmetrico a questo si ha per $-b \leq x \leq -x_p$. L'integrazione sull'intera sezione dei contributi di flusso laminare e di flusso a pistone porta a:

$$Q = \frac{2 (\varphi_0 - \varphi_L) W b^3}{3 \eta_\infty L} \left[1 - \frac{3}{2} \frac{\sigma_y L}{(\varphi_0 - \varphi_L) b} + \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_y L}{(\varphi_0 - \varphi_L) b} \right)^3 \right] \quad \text{per } \sigma_w \geq \sigma_y \quad (5.3.7)$$

E' questa espressione il corrispettivo dell'equazione di Buckingham-Reiner e si riduce a quelle tipica di un fluido newtoniano per $\sigma_y = 0$.

Per ripercorrere la risoluzione del problema del moto nel condotto a fenditura stretta utilizzando il modello RBC, analogamente a quanto già fatto per il condotto circolare, si tratta di integrare l'equazione che si ottiene combinando l'equazione costitutiva (che descrive la dipendenza $\eta(\sigma_{xz})$) con la relazione lineare $\sigma_{xz}(x)$, che esprime la distribuzione dello sforzo nel verso della coordinata x già descritta dall'equazione (5.3.1):

$$\int_{v_z|_{\tilde{x}}}^{v_z|_R} dv_z = \int_{\tilde{x}}^b \frac{\left(\frac{\varphi_0 - \varphi_L}{L} \right) x}{\eta(\sigma_{xz}, x)} dx \quad (5.3.8)$$

L'integrazione numerica che porta al calcolo della velocità alla coordinata corrente \tilde{x} può essere svolta in maniera conveniente partendo dalla parete del condotto ($x = b, v_z(x) = 0$):

$$v_z(\tilde{x}) = \int_b^{\tilde{x}} \frac{|x|}{\eta(\sigma_{rz}(r))} \frac{(\varphi_0 - \varphi_L)}{2L} dx \quad (5.3.9)$$

L' esempio riguarda il calcolo, con il modello RBC, dei profili della velocità che si hanno per il nanocomposito all'interno della sezione di un condotto a fenditura stretta ($L=1$ m, $b=0.4$ mm, $W=18$ mm), per differenti valori di $\varphi_0 - \varphi_L$ (da 1 a 9 bar), nell'ipotesi di moto laminare completamente sviluppato, e quindi ad opportuna distanza dalle sezioni di ingresso ed uscita. La figura 5.3.2 mostra come, la viscosità subisca un crollo di più decadi in un intervallo strettissimo a causa degli elevati sforzi di taglio in gioco, che superano quasi immediatamente l'yield stress (v. fig 5.3.3), per poi assumere un profilo pressoché costante. Per un confronto con l'esempio precedente relativo al condotto circolare si sono mantenute le differenze di pressione agli estremi del condotto a cui si sono calcolati i profili di velocità, ed è per il già citato elevato valore dello stress che si viene ad esercitare che in questo caso i profili appaiono debolmente accennati, già per differenze di pressione superiori a 2 bar. La figura 5.3.3 riporta i profili di velocità che sono, nuovamente, diversi dalla forma parabolica tipica dei fluidi Newtoniani. Si individua in modo evidente una zona centrale di flusso a pistone, che è tanto più estesa quanto minore è la differenza di pressione tra sezione iniziale e finale del condotto.

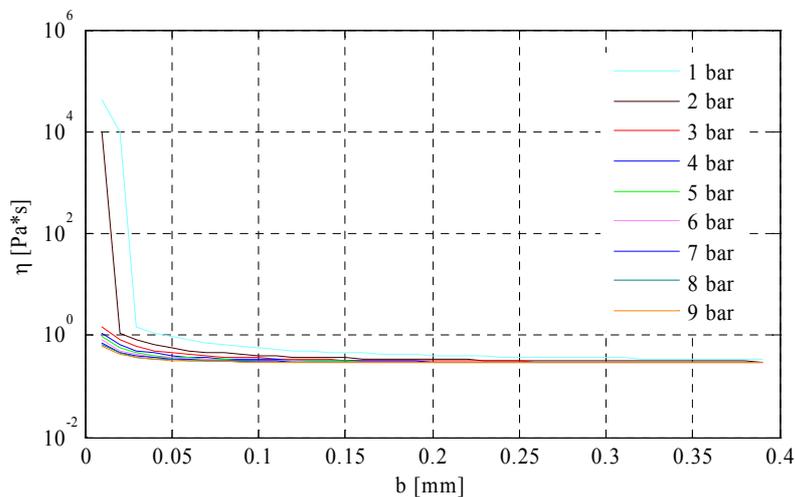


Fig. 5.3.2 – Profili di viscosità lungo la coordinata x per ΔP compresi tra 1 e 9 bar, su uno spessore complessivo di 0.8 mm.

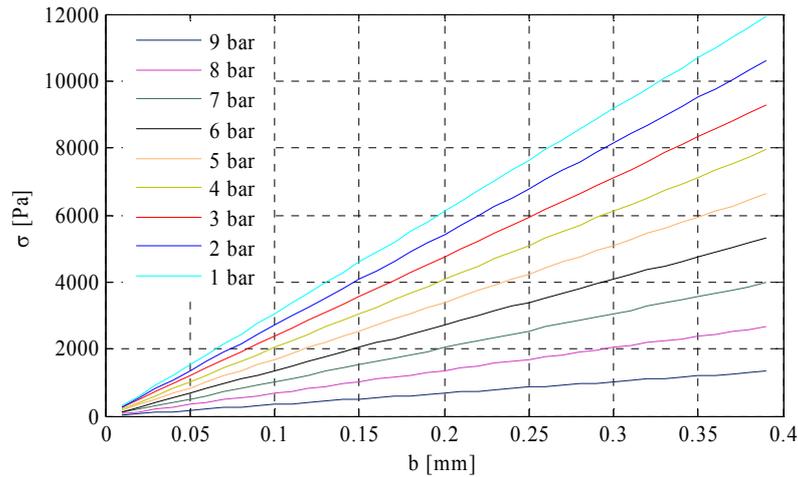


Fig. 5.3.3 – Profili dello shear stress lungo la coordinata x per ΔP compresi tra 1 e 9 bar, su uno spessore complessivo di 0.8 mm.

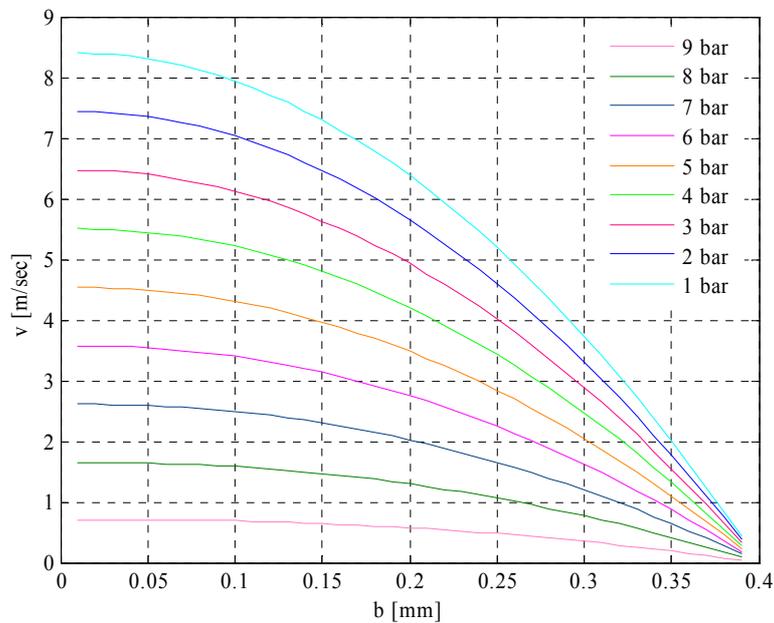


Fig. 5.3.4 – Profili di velocità lungo la coordinata x per ΔP compresi tra 1 e 9 bar, su uno spessore complessivo di 0.8 mm.

Dai profili di velocità riportati in figura 5.3.4 sono stati ricavati i valori di portata previsti dal modello RBC per diversi valori dello spessore (da 1 a 3 mm) e della differenza di pressione (da 0 a 3 bar), i cui andamenti sono forniti in figura 5.3.5. Nuovamente valori maggiori di pressione sono stati ritenuti privi di interesse applicativo.

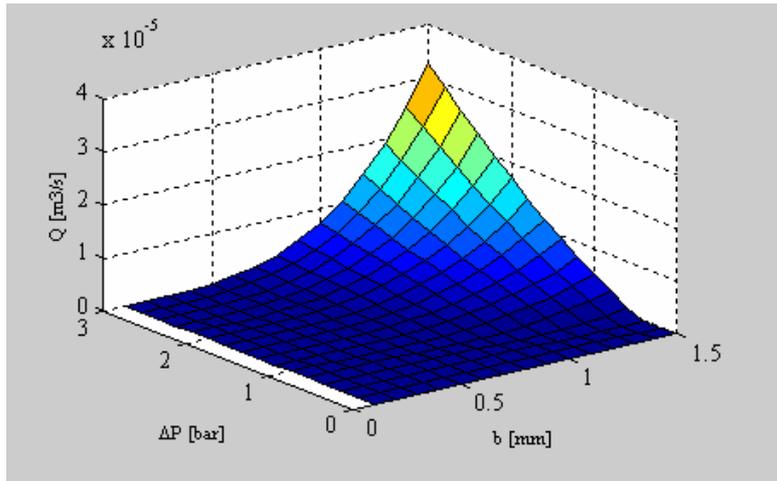


Fig. 5.3.5 – Portata Q in funzione della differenza di pressione ΔP compresi e del semispessore b .

5.4. SIMULAZIONE IN CONDOTTI COMPLESSI

A titolo di mero esercizio sono state fatte delle simulazioni di moto in condotti complessi a geometria analoga a quella ritrovabile nell'applicazione industriale per cui è stato sviluppato il nanocomposito il cui comportamento reologico è stato riportato in figure precedenti. Tali calcoli sono stati effettuati sotto molte semplificazioni, che hanno reso gestibile il sistema di equazioni associato alla descrizione del flusso in una successione di tratti con geometrie varie da un lato, ma ne hanno ovviamente diminuito l'attendibilità. Le perdite di carico associate a situazioni transitorie, alla presenza cioè di moti non completamente sviluppati, infatti, possono essere di entità anche superiore a quelle dovute all'attrito, alla presenza di curve e di variazioni di sezione, che invece sono state prese in considerazione nei calcoli.

Tuttavia si è ritenuto utile l'esercizio per avere un quadro di come sia possibile gestire dal punto di vista macroscopico (perdite di carico, portate ecc.) condotti complessi in cui fluiscono fluidi dal comportamento altrettanto complesso, vale a dire pseudoplastico, mettendoli anche a confronto con i risultati che si produrrebbero nel caso di fluidi Newtoniani a viscosità pari a quelle di plateau a zero shear η_0 o ad elevati sforzi di taglio η_∞ . Come si vedrà si possono trarre delle conclusioni interessanti, nonostante i limiti di validità sottolineati.

Procediamo ora con la descrizione del metodo utilizzato per calcolare le perdite di carico lungo un condotto complesso costituito da più tratti di geometria diversa, come schematicamente rappresentato in figura 5.4.1 ed i cui parametri geometrici definiti nella stessa figura come lettere, senza alcun riferimento di scala ma solo di massima, sono più chiaramente indicati in termini quantitativi in tabella 5.4.1.

Infine, si sottolinea come i calcoli qui di seguito riportati hanno avuto il valore di una stima di massima per conoscere la viscosità e la velocità di deformazione in ogni punto del condotto, con l'obiettivo di evitare ostruzioni, di garantire la portata desiderata, stimando la pressione necessaria in mandata, per simulare i profili di velocità nei vari tratti e ottimizzare alcuni parametri geometrici del condotto in modo tale da permettere il controllo della portata con la pressione.

Ulteriori dati utili nella descrizione delle modalità di calcolo e di selezione dei valori dei parametri impiegati sono la densità della resina nanocomposita usata per la simulazione pari a $\rho = 1.330 \text{ kg/m}^3$ e le caratteristiche richieste dalle condizioni di applicazione prefissate, vale a dire la deposizione di un film avente uno spessore di 1 mm su bordi alti 18 mm (pari a

W), con velocità di spostamento della testa di deposizione di 3 m/min. Questi dati portano ad un valore target di portata Q_{target} pari a $72 \text{ g/min} = 9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$.

Partendo da questi dati si sono risolti via via i vari tratti del condotto schematizzato in figura 5.4.1 ed evidenziato nelle sezioni principali 0, 1, 2, 3, corrispondenti rispettivamente alle pressioni P_0, P_1, P_2 e P_3 , e si sono determinate le varie perdite di carico che, partendo da una pressione di uscita atmosferica P_3 , determinano il valore di pressione in mandata P_0 tale da garantire la portata target Q_{target} .

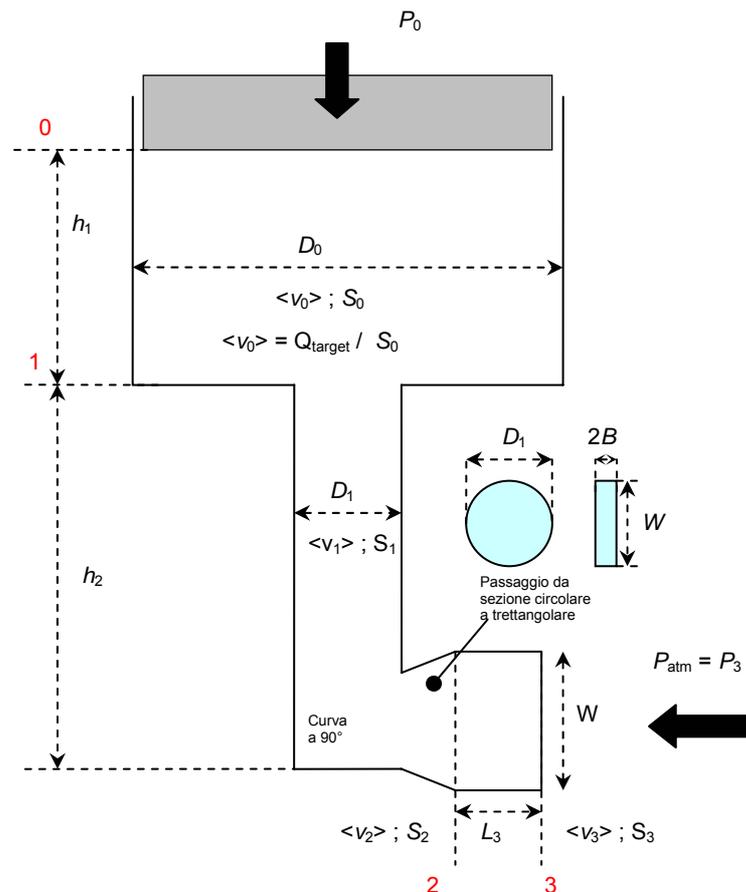


Fig. 5.4.1 – Schema del condotto simulato (composto da un primo serbatoio cilindrico di diametro D_0 da un ulteriore tratto cilindrico di diametro D_1 , da una curva a 90° che termina in un raccordo da tratto cilindrico a fenditura stretta orizzontale di lunghezza L_3 , altezza W e spessore $2b \ll W$).

PARAMETRO	VALORE [mm]
D_0	30
D_1	4
h_1	50
h_2	500
W	18
B	0,4
L_3	30

Tab. 5.4.1 – Caratteristiche geometriche del condotto simulato e schematicamente rappresentato in figura 5.4.1.

I calcoli delle perdite di carico derivano dalla risoluzione del seguente sistema di equazioni:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2}\langle \bar{v}_1 \rangle^2 - \frac{1}{2}\langle \bar{v}_0 \rangle^2 + gh_1 + \frac{P_1 - P_0}{\rho} + 0,45 \left(1 - \frac{S_1}{S_0} \right) \langle \bar{v}_1 \rangle^2 = 0 \quad \text{tratto 0-1} \quad (5.4.1) \\ \frac{1}{2}\langle \bar{v}_2 \rangle^2 - \frac{1}{2}\langle \bar{v}_1 \rangle^2 + gh_2 + \frac{P_2 - P_1}{\rho} + (1,9 + 0,05) \langle \bar{v}_2 \rangle^2 + \frac{1}{2} f_2 \frac{4h_2}{D_1} \langle \bar{v}_1 \rangle^2 = 0 \quad \text{tratto 1-2} \quad (5.4.2) \\ \frac{1}{2}\langle \bar{v}_3 \rangle^2 - \frac{1}{2}\langle \bar{v}_2 \rangle^2 + \frac{P_3 - P_2}{\rho} + \frac{1}{2} f_3 \frac{L_3}{b} \langle \bar{v}_2 \rangle^2 = 0 \quad \text{tratto 2-3} \quad (5.4.3) \\ S_1 \langle \bar{v}_1 \rangle = S_0 \langle \bar{v}_0 \rangle \quad \text{equazioni di continuità (tra le sezioni 0 e 1)} \quad (5.4.4) \\ S_1 \langle \bar{v}_1 \rangle = S_2 \langle \bar{v}_2 \rangle \quad \text{equazioni di continuità (tra le sezioni 1 e 2)} \quad (5.4.5) \\ S_3 \langle \bar{v}_3 \rangle = S_2 \langle \bar{v}_2 \rangle \quad \text{equazioni di continuità (tra le sezioni 2 e 3)} \quad (5.4.6) \\ \langle \bar{v}_2 \rangle = \langle \bar{v}_3 \rangle \quad \text{da } S_2 = S_3 \quad (5.4.7) \end{array} \right.$$

dove $\langle \bar{v}_i \rangle$ è la velocità media nella sezione i -esima; S_i è l'area della stessa; g è l'accelerazione di gravità; f_i è il coefficiente d'attrito del tratto compreso tra la sezione $i-1$ -esima e la i -esima; P_i è la pressione agente sulla sezione i -esima; D_0 ed h_1 sono, rispettivamente, il diametro e l'altezza del serbatoio cilindrico di testa; D_1 ed h_2 sono, rispettivamente, il diametro e l'altezza del condotto cilindrico principale; W , $2B$ and L_3 sono le dimensioni caratteristiche della fenditura stretta orizzontale finale, da cui fuoriesce la resina da depositare; i coefficienti 0,45, 1,9 e 0,05 sono relativi alla presenza di un'espansione di sezione alla sezione 1, alla curva a 90° al termine del tratto 1-2, e al cambiamento dalla sezione circolare a quella rettangolare della sezione 2.

Nella risoluzione del sistema di equazioni si devono considerare le due seguenti assunzioni:

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \bar{v}_0 \rangle = \frac{Q_{\text{target}}}{S_0} \end{array} \right. \quad (5.4.8)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_3 = P_{\text{atm}} = 1 \text{ bar} \end{array} \right. \quad (5.4.9)$$

Con tali assunzioni si possono così riassumere le equazioni risolutive:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_3 = P_{\text{atm}} \end{array} \right. \quad (5.4.10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_2 = P_{\text{atm}} + \frac{1}{2} \rho \langle v_0 \rangle^2 \left(\frac{S_0}{S_2} \right)^2 \frac{L_3}{b} f_3 \end{array} \right. \quad (5.4.11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 = P_2 + \frac{1}{2} \rho \langle v_0 \rangle^2 \left[(1 + 2 * 1,95) \left(\frac{S_0}{S_2} \right)^2 + \left(f_2 \frac{4h_2}{D_1} - 1 \right) \left(\frac{S_0}{S_1} \right)^2 \right] + \rho gh_2 \end{array} \right. \quad (5.4.12)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_0 = P_1 + \rho gh_1 + \frac{1}{2} \rho \langle v_0 \rangle^2 \left[\left(\frac{S_0}{S_1} \right)^2 - 1 + 2 * 0,45 * \left(1 - \frac{S_1}{S_0} \right) \left(\frac{S_0}{S_1} \right)^2 \right] \end{array} \right. \quad (5.4.13)$$

La loro risoluzione richiede il valore dei coefficienti d'attrito f_2 ed f_3 . Tuttavia non esistono espressioni per la loro valutazione con il modello RBC utilizzato nel fitting dei dati. A tal proposito è stato dunque introdotta la semplificazione, utilizzata esclusivamente per la valutazione dei coefficienti d'attrito, di assimilare il comportamento a quello espresso dal modello di Bingham. Alla luce dei calcoli svolti in precedenza che hanno messo in evidenza la similitudine dei profili di velocità previsti dai modelli RBC con quelli tipici del fluido di Bingham, tale approssimazione non appare così drastica da inficiare la validità dei risultati, essendo i suoi effetti di entità minore rispetto a quelli di altre approssimazioni già citate.

Il modello di Bingham risulta adatto per descrivere il comportamento marcatamente pseudoplastico di fluidi strutturati come quello in esame, ovviamente nella regione di velocità di deformazione sufficientemente elevate, per valori dello sforzo superiori al limite di scorrimento. Per il sistema esaminato i parametri di fitting valgono: $\sigma_y = 61,9$ Pa, $\eta_\infty = 0,291$ Pa*s.

Tali parametri entrano nelle espressioni che servono al calcolo dei coefficienti d'attrito per il tratto cilindrico ed a fenditura stretta, che sono, rispettivamente:

$$\left\{ \begin{array}{l} f_2 = \frac{16\eta_\infty}{D_1 \langle v_1 \rangle \rho} \left(\frac{1}{1 - \frac{4}{3} \frac{\sigma_y}{\sigma_{w2}} + \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_y}{\sigma_{w2}} \right)^4} \right) \quad \text{con} \quad \sigma_{w2} = \frac{P_1 - P_2 + \rho g h_2}{4h_2} D_1 \quad (5.4.14) \\ f_3 = \frac{16\eta_\infty}{\frac{bW}{2b+W} \langle v_2 \rangle \rho} \left(\frac{1}{1 - \frac{4}{3} \frac{\sigma_y}{\sigma_{w3}} + \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_y}{\sigma_{w3}} \right)^4} \right) \quad \text{con} \quad \sigma_{w3} = \frac{P_2 - P_{atm}}{L_3} b \quad (5.4.15) \end{array} \right.$$

dove σ_{wi} lo sforzo alla parete nel tratto i -esimo.

L'espressione di f_2 è stata derivata direttamente da letteratura, mentre quella di f_3 è stata calcolata per la fenditura stretta prendendo a riferimento un diametro equivalente D che è dato da:

$$D = \frac{\text{Area sezione}}{\text{perimetro bagnato}} = \frac{2b * W}{4b + 2W} = \frac{b * W}{2b + W} \quad (5.4.16)$$

Infine i valori di sforzo di taglio alle pareti del secondo e terzo tratto σ_{w2} e σ_{w3} sono stati calcolati dall'equazione (5.2.9) (con $r = D_1/2$), e dall'equazione (5.3.1) con $x = b$, rispettivamente.

La risoluzione del problema discende dalla minimizzazione delle funzioni obiettivo (5.4.17) e (5.4.18) di seguito riportate, che sono implicite nella pressione incognita seguito delle espressioni dei coefficienti d'attrito (5.4.14) e (5.4.15); dai risultati ottenuti si ricava la P_0 in testa attraverso l'equazione (5.4.19).

$$\mathbf{FO}_2 = P_2 - P_{atm} - \frac{1}{2} \rho \langle v_0 \rangle^2 \left(\frac{S_0}{S_2} \right)^2 \frac{L_3}{b} f_3 = 0 \quad (5.4.17)$$

$$\mathbf{FO}_1 = P_1 - P_2 - \frac{1}{2} \rho \langle v_0 \rangle^2 \left[(1 + 2 * 1.95) \left(\frac{S_0}{S_2} \right)^2 + \left(f_2 \frac{4h_2}{D_1} - 1 \right) \left(\frac{S_0}{S_1} \right)^2 \right] - \rho g h_2 = 0 \quad (5.4.18)$$

$$P_0 = P_1 + \rho g h_1 + \frac{1}{2} \rho \langle v_0 \rangle^2 \left[\left(\frac{S_0}{S_1} \right)^2 - 1 + 2 * 0,45 * \left(1 - \frac{S_1}{S_0} \right) \left(\frac{S_0}{S_1} \right)^2 \right] \quad (5.4.19)$$

La risoluzione per minimizzazione dell'equazione implicita (5.4.17) ha presentato alcuni problemi in quanto l'espressione del coefficiente d'attrito secondo Bingham introduce un polinomio di 5° grado in P_2 . Così il valore iniziale scelto per l'ottimizzazione determina diversi valori di minimi locali. Tra le radici del polinomio di 5° grado, due soluzioni sono immaginarie, mentre delle altre tre reali una sola appare fisicamente accettabile, alla quale corrisponde una condizione di flusso ed uno sforzo di taglio alla parete pari a $\sigma_{w3}=463,401$ Pa $>$ σ_y . Analogo problema si pone per la determinazione di P_1 . I valori di pressione nelle sezioni di riferimento e della perdite di carico possono essere così riassunti:

$$\left\{ \begin{array}{ll} P_3 = P_{out} = P_{atm} = 1 \text{ bar} & \\ P_2 = 1,348 \text{ bar} & \text{con } \Delta P_3 = P_2 - P_3 = 0,348 \text{ bar} \\ P_1 = 1,945 \text{ bar} & \text{con } \Delta P_2 = P_1 - P_2 = 0,597 \text{ bar} \\ P_0 = 1,98 \text{ bar} & \text{con } \Delta P_1 = P_0 - P_1 = 0,035 \text{ bar} \end{array} \right.$$

Questi calcoli indicano che, nelle ipotesi geometriche riportate in tabella 5.4.1, una pressione di testa di 2 bar dovrebbe essere sufficiente a garantire la portata desiderata e la stabilità del sistema. Pur non potendo sostenere questo dato in termini assoluti a seguito delle approssimazioni applicate, esso indica comunque una fattibilità dell'impiego della pressione come driving force per garantire il corretto funzionamento della tecnologia di spalmatura, per valori di pressione facilmente gestibili a livello operativo, che certamente potrebbero essere più elevati una volta rimosse le approssimazioni semplificative introdotte.

Vedremo invece come l'approssimazione di considerare dei fluidi Newtoniani a viscosità pari ai plateau di viscosità a bassi shear (η_0) o ad elevati shear (η_∞) fornisce risultati del tutto diversi, non solo in termini quantitativi ma anche di pura analisi di fattibilità.

Per entrare nello specifico, si è fatta una simulazione su due fluidi Newtoniani caratterizzati dai due valori di viscosità corrispondenti a quelli che il fluido pseudoplastico di riferimento assume a bassi shear (η_0) o ad elevati shear (η_∞). Così per il primo fluido Newtoniano $\mu = \eta_\infty = 0,291 Pa \cdot s$, per il secondo $\mu = \eta_0 = 43.832 Pa \cdot s$. La figura 5.4.2 illustra lo scarto tra i dati sperimentali del nanocomposito e i due livelli di viscosità Newtoniana.

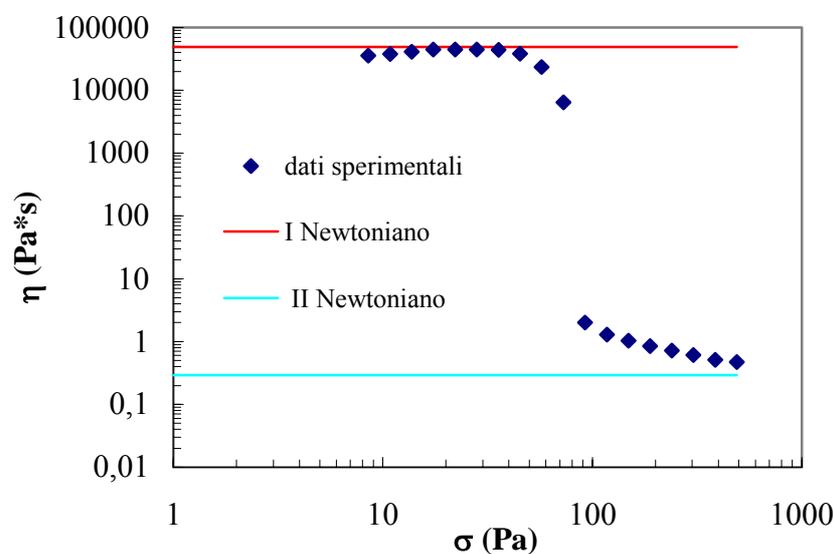


Fig. 5.4.2 – Rappresentazione dei dati sperimentali e dei due fluidi Newtoniani usati per la simulazione a viscosità costante: il primo fluido, rappresentato da linea rossa, ha viscosità pari ad η_0 , il secondo, rappresentato dalla linea celeste, ha viscosità pari ad η_∞ del fluido pseudoplastico di riferimento.

La simulazione è stata fatta per apprezzare quanto sia importante disporre di dati di viscosità affidabili ed acquisiti con modalità corrette, considerando le specificità e complessità del fluido di cui si vogliono simulare comportamento in flusso, modalità di trasporto, perdite di carico, o anche solo la fattibilità di impiego con una determinata tecnologia di deposizione o trasporto. Una misura di viscosità con un metodo non adeguato, che prenda ad esempio in considerazione un solo punto della curva di flusso anziché un range più ampio di shear stress (o, equivalentemente, di shear rate) come spessissimo avviene nell'industria, avrebbe indotto in errori estremamente grossolani, come è dimostrato dai calcoli di perdite di carico illustrati di seguito.

Per svolgere i calcoli ancora una volta si può far riferimento al sistema di equazioni definito dalla (5.4.10) alla (5.4.13), ma con i coefficienti d'attrito dati da $16/Re$, trattandosi di fluidi Newtoniani in moto laminare. Essi sono stati calcolati così secondo le equazioni (5.4.20) e (5.4.21).

$$f_2 = \frac{16\mu}{D_1 \langle v_1 \rangle \rho} \quad (5.4.21)$$

$$f_3 = \frac{16\mu}{\frac{bW}{2b+W} \langle v_2 \rangle \rho} \quad (5.4.22)$$

I risultati sono molto diversi da quelli ottenuti tenendo conto del comportamento pseudoplastico del sistema. Più precisamente si sono ottenuti i seguenti valori di P_0 :

$$P_0 = 1,5 \text{ bar per il fluido Newtoniano con } \mu = \eta_\infty = 0,291 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$P_0 = 79747 \text{ bar per il fluido Newtoniano con } \mu = \eta_0 = 43,8 \text{ Pa} \cdot \text{s}.$$

Risulta evidente quanto sarebbe sottodimensionato il sistema di pompaggio, se si prendesse a riferimento un fluido a viscosità costante, misurata nel tratto ad alti shear, mentre ben più gravi sarebbero le conseguenze di una misura collocata erroneamente a bassi shear: la tecnologia parrebbe infatti non applicabile, non essendo pensabile azionare e condurre un sistema di distribuzione di resina con pressioni dell'ordine di 80.000-100.000 bar.

BIBLIOGRAFIA

1. Chabra R.P., Richardson J.F., “*Non-Newtonian Flow in the Process Industries*”, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999.
2. Govier G.W., Aziz K., “*The Flow of Complex Mixtures in Pipes*”, Krieger, Malabar, 1982.
3. Carreau P.J., *Ph.D. Thesis*, University of Wisconsin, Madison, 1968.
4. Yasuda K., *Ph.D. Thesis*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1979.
5. Roberts G.P., Barnes H.A., Carew P. Chem Eng Sci 2001;**56**:5617.
6. S.B. Ellis, *Thesis*, Lafayette College, USA, 1927.
7. Papanastasiou T.C., J Rheol 1987;**31**:385.
8. Mitsoulis E., Huilgol R.R., J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2004;**122**:45.
9. Abdali S. S., Mitsoulis E., Markatos N. C., J. Rheol.1992;**36**:389.

CAPITOLO 6

CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA ED ALTRE PROPRIETÀ DEI NANOCOMPOSITI

6. 1. CARATTERIZZAZIONE DIELETTRICA

In ragione delle caratteristiche citate dei materiali nanostrutturati a matrice polimerica, si è svolta una campagna di caratterizzazione dielettrica per indagarne proprietà, risposte, ed eventuali connessioni tra prestazioni e morfologia, oltre che concentrazione di fase dispersa.

Per evidenziare le connessioni tra prestazioni e morfologia si sono scelte due classi di nanocompositi, esfoliati i primi (sistemi EB) ed intercalati i secondi (sistemi CCMA). Essendo i materiali costituenti diversi, sia in termini di matrici che di filler e modificanti organici, i confronti vanno fatti sempre in riferimento alla sola matrice polimerica. Tale affermazione è tanto più rilevante se si considera che i secondi sistemi partono da una matrice che, di per sé, ha già prestazioni dielettriche migliori della EC 97 presente nei sistemi EB e che la mica usata come nanofiller nei sistemi CCMA ha di per sé una rigidità elettrica notoriamente elevata.

I sistemi sono stati esaminati a varie concentrazioni, che nel caso dei sistemi EB sono state volutamente prese a cavallo della soglia di percolazione, per evidenziare eventuali connessioni tra struttura di percolazione e prestazioni dielettriche. Non si sono fatte, invece, prove su sistemi purificati in quanto lo studio in questione ha carattere applicativo e, inoltre, per lo sfruttamento industriale di eventuali formulazioni adatte all'impiego come isolanti la purificazione costituirebbe un passo economicamente pesante al punto da non rendere competitive con altre resine isolanti presenti sul mercato. E' noto tuttavia che un eventuale processo di purificazione potrebbe condurre ad un miglioramento delle prestazioni dielettriche dei nanocompositi [1].

Prima di presentare i risultati della caratterizzazione condotta sui due tipi di nanocompositi descritti, con prove in corrente sia continua che alternata, al fine di una corretta lettura e interpretazione degli stessi verrà offerto un breve richiamo al significato dei parametri che si sono misurati.

6.1.1. CONDUCIBILITÀ ELETTRICA

La conducibilità elettrica γ in un generico materiale è determinata dalla quantità e dalla mobilità dei portatori liberi di carica in esso presenti: elettroni e/o ioni. Per quanto riguarda gli elettroni essi si rendono disponibili per la conduzione in vari modi tra cui: l'iniezione elettronica agli elettrodi, la ionizzazione elettronica per urto e l'estrazione elettronica. In particolare l'estrazione elettronica è un fenomeno legato alla fisica quantistica e riguarda la discretizzazione dell'energia a livello atomico. Ad esempio nello stato solido cristallino gli elettroni sono assimilabili a particelle elementari in potenziali non uniformi e periodici nello spazio (secondo il reticolo cristallino) con la conseguenza che l'energia da essi acquistabile viene ad avere uno spettro discreto [2]: la particella pertanto si trova nel così detto stato legato perché sono presenti bande di energie permesse intervallate da bande di energia proibite. Al di fuori del materiale cristallino, cioè per energie superiori al potenziale di estrazione, le particelle si trovano nel così detto stato libero, potendo assumere qualsiasi valore in uno spettro continuo di energia. Ai fini della conduzione elettrica sono rilevanti solo gli elettroni di valenza; essi in condizioni ordinarie si trovano nella così detta banda di valenza che non può contribuire alla conduzione. Fornendo un'opportuna energia a questi elettroni si può fare in modo che essi si portino ai livelli energetici superiori, vuoti e disponibili, i quali costituiscono la così detta banda di conduzione; quest'ultima può invece contribuire alla conduzione in quanto diviene così parzialmente piena. Il gap di energia proibita che separa la banda di conduzione da quella di valenza (dipendente dalla tipologia del legame chimico esistente tra gli atomi) è piuttosto elevato negli isolanti mentre è circa cinque volte più basso nei semiconduttori ($\approx 1\text{eV}$); nei conduttori invece la banda di valenza e quella di conduzione si sovrappongono parzialmente (grazie al legame metallico) con evidenti conseguenze sulla conducibilità elettrica.

Quanto abbiamo appena ricordato si riferisce al caso di solidi completamente cristallini. Lo stato solido dei materiali isolanti polimerici, invece, è caratterizzato in generale dalla coesistenza sia della forma amorfa che di quella cristallina, con una prevalenza della forma amorfa per quelli termoindurenti.

Per i materiali polimerici si può applicare il cosiddetto modello dei "multiple trapping states" [3, 4]: esso si basa sul fatto che le proprietà elettroniche dello stato solido per questo tipo di materiali sono caratterizzate dalla presenza di stati legati delle zone cristalline, interrotti dai cosiddetti "trapping states" relativi alle zone amorse. In questi stati elettronici l'energia non ha uno spettro propriamente discreto perché tutti i livelli energetici sono permessi e la

mobilità elettronica cresce progressivamente per livelli di energie maggiori; il gradiente di incremento della mobilità al variare dei livelli è così elevato che, di fatto, solo il livello superiore può essere considerato come l'equivalente di una banda di conduzione, mentre nei livelli sottostanti la mobilità svanisce rapidamente (v. Fig. 6.1.1.1).

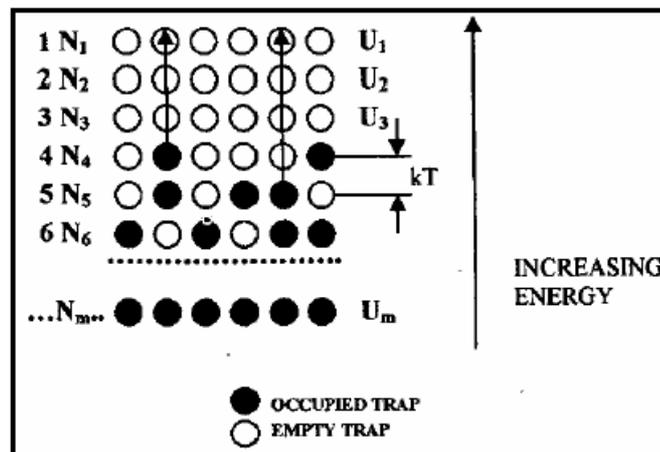


Fig. 6.1.1.1 - Modello dei "Multiple Trapping States".

Gli elettroni che non possiedono una sufficiente energia risultano "intrappolati" in livelli più o meno profondi al di sotto di quello di conduzione e costituiscono pertanto una carica spaziale localizzata. Questi elettroni acquistano una certa mobilità solo quando vengono promossi a livello di conduzione: ciò può avvenire, ad esempio, per agitazione termica o per applicazione di un campo elettrico esterno. La condizione di equilibrio è dinamica nel senso che tanti elettroni vengono promossi al livello di conduzione ed altrettanti vengono intrappolati nei livelli inferiori. In definitiva, la mobilità elettronica globale di un solido parzialmente cristallino (e quindi la sua conducibilità elettronica) dipende essenzialmente dal tempo durante il quale gli elettroni di conduzione si trovano immobilizzati negli "trapping states". Da quanto abbiamo detto risulta evidente lo stretto rapporto che intercorre tra conducibilità elettrica ed accumulo di carica spaziale all'interno di un materiale isolante polimerico, non trascurando il fatto che tale accumulo può dipendere anche da altri fattori come ad esempio i fenomeni di interfaccia [5].

Nel caso di sistemi nanocompositi infatti, in cui esistono particelle di filler disperse in una matrice polimerica, vi sono complessi fenomeni associati alle modalità di interazione all'interfaccia filler-matrice, alla polarizzabilità dell'interfaccia stessa ed alla conduzione di carica in prossimità della stessa. Supponendo che il sistema nanocomposito sia costituito da lamelle o particelle di filler elettricamente conduttivi e che nella matrice polimerica siano

presenti portatori ionici di carica, allora la fase polimerica di bulk risponde (oltre che con una polarizzazione) localizzando una contro-carica elettrica tramite diffusione ionica; all'equilibrio si forma all'interfaccia un doppio strato di carica elettrica. E' proprio la presenza del doppio strato che conferisce all'interfaccia interessanti proprietà in presenza di un campo elettrico esterno \mathbf{E} [6]:

- 1) in direzione normale, l'interfaccia presenta un elevato grado di polarizzabilità: infatti la concentrazione ionica del doppio strato, è influenzata dal potenziale $\psi(0)$ e quindi dal campo elettrico \mathbf{E} ;
- 2) in direzione laterale la mobilità degli ioni fa sì che il doppio strato sia sede di uno spostamento di cariche e, conseguentemente, di una corrente elettrica i_L ;
- 3) i precedenti punti (1) e (2) si combinano insieme con il risultato che il potenziale $\psi(0)$ "modula" (grazie all'influenza sulla concentrazione ionica) la corrente i_L (dovuta alla mobilità ionica) nel doppio strato.

I fenomeni di polarizzazione e conduzione appena descritti sono stati inizialmente studiati da O'Konski [7], il cui modello fisico sviluppato è in accordo con il comportamento frequenza tipico di molti sistemi compositi. Esso riguarda le caratteristiche di un nanocomposito di permittività ϵ'_N costituito da filler dielettrici di permittività ϵ'_A , dispersi in una matrice dielettrica di permittività ϵ'_B e sottoposto ad un campo elettrico $\mathbf{E}(\omega)$, variabile nel tempo con pulsazione ω . (v. Fig. 6.1.1.2).

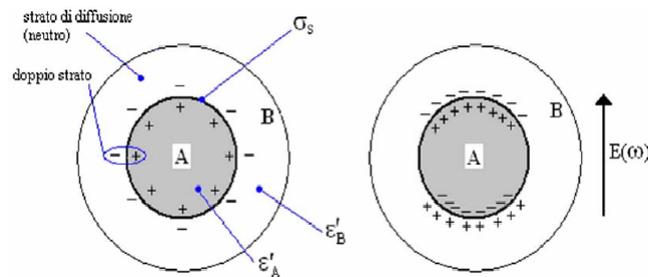


Fig. 6.1.2.2 - Modello di O'Konski sulla polarizzazione dei filler.

Gli studi di O'Konski hanno evidenziato che:

- 1) alle basse frequenze o per filler con elevata conducibilità superficiale σ_s le cariche libere del doppio strato vengono efficientemente spostate con la conseguenza che il filler diviene un dipolo; la permittività ϵ'_N effettiva risulta significativamente superiore alla ϵ'_A ;

2) alle alte frequenze o per filler con bassa conducibilità superficiale σ_s quanto detto al punto precedente non accade e quindi ϵ'_N avrà un certo valore dipendente da ϵ'_A , da ϵ'_B e dalla contenuto di filler;

3) nell'interfaccia, oltre al doppio strato, è presente anche uno strato di diffusione; pertanto la corrente ionica viene trasferita alla circostante fase polimerica B tramite due processi:

- diffusione: è dovuta allo spostamento di cariche nello strato di diffusione (dominante alle basse frequenze);
- conduzione: è dovuta invece allo spostamento di cariche nel doppio strato (dominante alle alte frequenze).

Per concentrazioni del filler sufficientemente elevate gli strati di diffusione dei filler adiacenti si sovrappongono (v. Fig. 1.1.2.3); per concentrazioni ancor più elevate la sovrapposizione interessa anche i doppi strati ed in questa situazione la corrente ionica circola solamente attraverso doppi strati di dimensioni nanometriche.

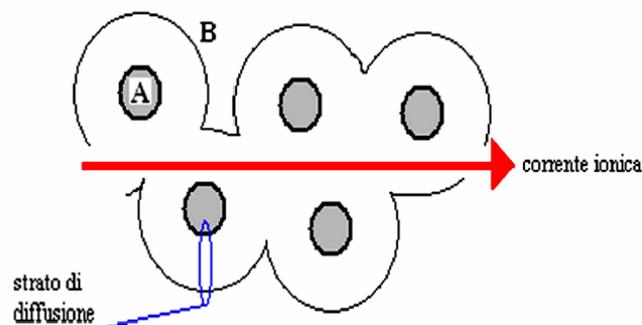


Fig. 1.1.2.3 - Modello di O'Konski nel caso di elevate concentrazioni di filler.

6.1.2. IL FENOMENO DELLA POLARIZZAZIONE E LE PERMETTIVITÀ STATICA E COMPLESSA

Indicando con \mathbf{P} e \mathbf{D} , rispettivamente, i vettori polarizzazione e spostamento elettrico, [8-10] in un materiale dielettrico essi sono legati al campo elettrico \mathbf{E} esternamente impresso attraverso la cosiddetta equazione dei "tre vettori elettrici":

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (6.1.2.1)$$

in cui ϵ_0 è la permittività dielettrica del vuoto ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ [F/m]).

L'applicazione di un campo elettrico esterno \mathbf{E} dà luogo alla circolazione di una corrente, la cui densità \mathbf{J} è ricavabile dalla seguente relazione puntuale:

$$\mathbf{J} = \gamma \mathbf{E} \quad (6.1.2.2)$$

in cui γ è la conducibilità elettrica del materiale.

In condizioni elettrostatiche ($d\mathbf{E}/dt = 0$) oppure per campi elettrici lentamente variabili nel tempo ($d\mathbf{E}/dt \approx 0$) e nel caso ideale di conducibilità nulla ($\gamma = 0$) la precedente relazione si può esprimere anche attraverso l'equazione di Clausius:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon' - 1)\mathbf{E} \quad (6.1.2.3)$$

in cui ε' è la cosiddetta permittività statica relativa del materiale. Esplicitando \mathbf{P} dalla (6.1.2.1) e sostituendolo nella (6.1.2.3) segue anche che:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon' \mathbf{E} \quad (6.1.2.4)$$

L'applicazione di un campo elettrostatico esterno \mathbf{E} induce, a livello locale (molecolare), un campo elettrico interno nel materiale che viene indicato con \mathbf{E}_i , generalmente diverso da \mathbf{E} , tranne nei gas a bassa pressione e nelle sostanze non polari, dove si ha $\mathbf{E}_i \approx \mathbf{E}$. Sottoposta a questo campo interno, ciascuna molecola risponde con un momento di dipolo \mathbf{m} (polarizzazione), formando un certo angolo θ con il vettore \mathbf{E}_i . Indicando con $\langle \mathbf{m} \rangle$ il momento medio di dipolo si hanno le seguenti relazioni:

$$\mathbf{P} = N \langle \mathbf{m} \rangle \quad (6.1.2.5)$$

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \mathbf{m} \langle \cos\theta \rangle \quad (6.1.2.6)$$

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \alpha \mathbf{E}_i \quad (6.1.2.7)$$

in cui N è il numero di molecole (dipoli) per unità di volume, $\langle \cos\theta \rangle$ è il coseno medio degli angoli formati da ciascun dipolo molecolare con \mathbf{E}_i nel volume di materiale interessato dal campo elettrico ed α il coefficiente di polarizzazione del materiale.

La polarizzazione di un materiale dielettrico può essere di vari tipi, a ciascuno dei quali si associa uno specifico coefficiente di polarizzazione:

- polarizzazione elettronica (α_e): si ha uno spostamento dei baricentri di carica delle nubi elettroniche;
- polarizzazione atomica (α_a): simile alla precedente ma interessa gli atomi che compongono la generica molecola;
- polarizzazione dipolare per orientamento (α_o): si riscontra solamente nei materiali polari, le cui molecole possiedono un momento di dipolo permanente μ ; tale

polarizzazione dipende fortemente dalla temperatura (perchè l'agitazione termica ostacola l'orientamento dei dipoli) e, mediamente, vale la seguente relazione:

$$\langle \mathbf{m} \rangle = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + (\alpha_a + \alpha_e) \mathbf{E}_i = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \alpha_d \mathbf{E}_i \quad (6.1.2.8)$$

in cui si è indicato con $\alpha_d = \alpha_a + \alpha_e$ il coefficiente di polarizzazione distorsionale e con $\langle \boldsymbol{\mu} \rangle$ il momento medio di dipolo permanente, cioè tale che

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \boldsymbol{\mu} \langle \cos\theta \rangle \quad (6.1.2.9)$$

- polarizzazione interfacciale (α_i): interviene nel caso di non omogeneità del materiale, ad esempio all'interfaccia tra due diversi dielettrici.

Per la sovrapposizione degli effetti vale la seguente relazione:

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e + \alpha_o + \alpha_i \quad (6.1.2.10)$$

e quindi l'equazione (6.1.2.3) di Clausius diventa:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon' - 1)\mathbf{E} = N \alpha \mathbf{E}_i \quad (6.1.2.11)$$

La precedente relazione è molto importante perchè lega i parametri microscopici α , N ed \mathbf{E}_i con quelli macroscopici e misurabili ε' ed \mathbf{E} . Come si vede il problema della determinazione esplicita di α è risolto, non appena si riesca a fornire un'espressione per il campo elettrico interno \mathbf{E}_i e questo si può fare seguendo fondamentalmente due modelli teorici [9]: quello di Debye e quello di Onsager.

Nella teoria di Debye non vengono considerate le forze intermolecolari ed atomiche, vengono tenute in conto solo quelle di interazione tra i dipoli e si suppone che a livello molecolare il campo elettrico interno si possa scomporre nelle seguenti tre componenti:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3 \quad (6.1.2.12)$$

in cui \mathbf{E}_1 è il campo elettrico esternamente imposto, \mathbf{E}_2 è quello dovuto alla distribuzione di carica elettrica (legata) depositata sulla superficie di un'ipotetica sfera centrata sulla molecola-dipolo del materiale ed \mathbf{E}_3 è il campo elettrico dovuto ai dipoli adiacenti contenuti nella sfera considerata. Facendo secondo Mosotti l'ulteriore ipotesi $\mathbf{E}_3 = 0$, si trova la seguente relazione [9]:

$$\alpha = \alpha_d + \frac{\mu^2}{3kT} \quad (6.1.2.13)$$

in cui k è la costante di Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ [J/K]) e T è la temperatura assoluta. Sostituendo l'espressione di α nell'equazione (6.2.3) di Clausius, trascurando la

polarizzazione distorsionale e facendo il limite $\epsilon' \rightarrow +\infty$, si trova la cosiddetta temperatura di Curie T_C in corrispondenza della quale il materiale presenta una polarizzazione spontanea ($\mathbf{P} \neq 0$) anche in assenza di campo elettrico esterno ($\mathbf{E}=0$): si parla in questo caso di ferroelectricità.

Il modello di Debye entra, tuttavia, in crisi per certi materiali nei quali non si riscontra alcun fenomeno di ferroelectricità; questo fatto è dovuto all'ipotesi applicata da Mosotti che in realtà è accettabile solamente per i gas a bassa pressione oppure per le sostanze non-polari: per ovviare a tale incongruenza si fa ricorso alla teoria di Onsager. In essa il volume sferico in considerazione ha un raggio r tale per cui in esso è contenuta un'unica molecola e, pertanto, la componente \mathbf{E}_3 è associata al campo di reazione dovuto al momento di dipolo \mathbf{m} di questa unica molecola. In definitiva per il coefficiente di polarizzazione si trova che [9]:

$$\alpha = \alpha_d + \frac{\mu^2}{3kT(1 - g\alpha_d)} \quad (6.1.2.14)$$

in cui $g = 2(\epsilon' - 1)/[3V\epsilon_0(2\epsilon' + 1)]$, dove V indica il volume della sfera di raggio r ($V = 4\pi r^3/3$).

Nel caso più generale di campo elettrico non stazionario ($d\mathbf{E}/dt \neq 0$) e di conducibilità γ non nulla si hanno delle conseguenze fondamentali sulle caratteristiche del materiale:

- sia nei materiali polari che in quelli non-polari la conducibilità non nulla del materiale porta al verificarsi di perdite dielettriche per effetto Joule;
- nei materiali polari la presenza di un campo elettrico variabile nel tempo è causa di perdite dielettriche per isteresi: infatti mentre la polarizzazione per deformazione (α_d) avviene in modo quasi istantaneo, quella per orientamento dei dipoli (α_0) necessita di un certo tempo per manifestarsi (rilassamento).

Nel caso di un materiale polare, sottoposto ad un campo elettrico esterno variabile nel tempo t con legge sinusoidale di pulsazione ω , i tre vettori elettrici possono essere trattati in termini fasoriali:

$$\mathbf{E}(j\omega) = \mathbf{E} e^{j\omega t} \quad (6.1.2.15)$$

in cui j è l'usuale operatore complesso, \mathbf{E} il modulo e ωt la fase di \mathbf{E} .

In condizioni stazionarie ($\omega = 0$) o quasi ($\omega \approx 0$) le perdite per isteresi dielettrica sono nulle; anche alle altissime frequenze ($\omega \rightarrow +\infty$) questo tipo di perdite è nullo perchè in tale

condizione i dipoli non riescono a seguire la variazione del campo elettrico esterno per motivi di inerzia e, conseguentemente, non c'è orientamento; per tutte le frequenze intermedie ($0 < \omega < +\infty$) si deve invece tener conto di questo tipo di perdite. Sebbene la polarizzazione distorsionale non introduca praticamente alcun fenomeno di rilassamento, tuttavia bisogna tener presente che per frequenze comprese tra quelle dell'infrarosso e dell'ultravioletto, l'inerzia atomica è tale per cui la polarizzazione atomica non può manifestarsi (quindi $\alpha_d = \alpha_e$), mentre per frequenze superiori a quelle dell'ultravioletto anche la polarizzazione elettronica viene a mancare per l'inerzia degli elettroni (cioè $\alpha_d = 0$).

A causa del rilassamento dipolare sia la polarizzazione \mathbf{P} che lo spostamento elettrico \mathbf{D} seguiranno \mathbf{E} con un certo ritardo di fase δ ; per tener conto di questo fatto bisogna introdurre il seguente operatore di permittività relativa complessa:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (6.1.2.16)$$

tale per cui la relazione (6.1.2.4) si generalizza nella seguente:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D} e^{j(\omega t - \delta)} = \varepsilon_0 \varepsilon^* \mathbf{E} \quad (6.1.2.17)$$

Mediante il concetto di permittività dielettrica complessa l'equazione (6.2.3) di Clausius diviene quindi:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon^* - 1)\mathbf{E} \quad (6.1.2.18)$$

La parte reale ε' corrisponde alla permittività dielettrica effettiva del materiale, legata all'energia reversibilmente accumulata nel dielettrico. In condizioni stazionarie ($\omega = 0$) essa coincide con la permittività statica e viene indicata con ε_s . Se il materiale è polare allora all'aumentare della frequenza si manifesta il fenomeno del rilassamento dipolare che raggiunge un limite in corrispondenza al quale la polarizzazione per orientamento cessa di manifestarsi: quando ciò accade la permittività viene indicata con ε . Aumentando ulteriormente la frequenza, cesserà anche la polarizzazione per deformazione atomica (dispersione atomica) e successivamente quella elettronica (dispersione elettronica): in corrispondenza del primo evento (frequenze dell'infrarosso) la permittività diviene eguale a n^2 (essendo n l'indice di rifrazione del materiale) mentre nel secondo caso (frequenze dell'ultravioletto) la permittività diventa eguale a quella ε_0 del vuoto. L'andamento qualitativo in frequenza dei dielettrici è rappresentato in figura 6.1.2.1.

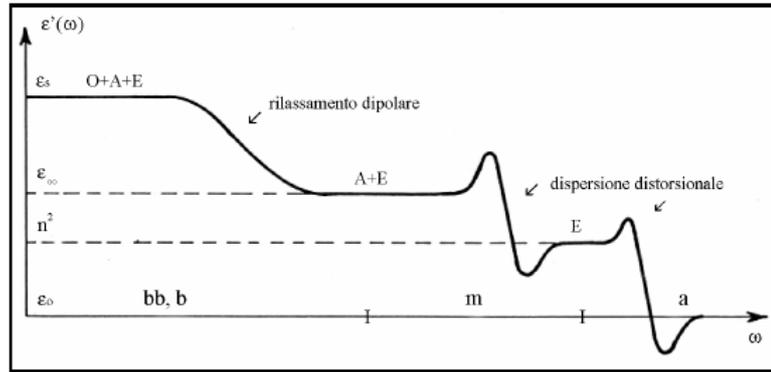


Fig. 6.1.2.1 – Andamento qualitativo di ϵ' , diviso tra bassissime (bb), basse (b), medie (m) ed alte frequenze (a). Sono rappresentati i vari tipi di polarizzazione: per orientamento (O), distorsionale atomica (A), distorsionale elettronica (E)

Nell'ipotesi che al variare del campo elettrico \mathbf{E} esternamente imposto la polarizzazione dipolare tenda alla posizione di equilibrio con una velocità proporzionale allo scostamento dall'equilibrio stesso, si prova che le componenti $\epsilon'(\omega)$ ed $\epsilon''(\omega)$ seguono le cosiddette relazioni di Debye [9]:

$$\begin{cases} \epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon''(\omega) = \frac{\gamma}{\omega} + \frac{\omega \tau (\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{cases} \quad (6.1.2.19)$$

dove τ indica una costante di proporzionalità tra velocità di variazione della polarizzazione dipolare e lo scostamento all'equilibrio, detta anche tempo di rilassamento. Le relazioni (6.1.2.19) valgono nel caso il tempo di rilassamento sia unico, anche se normalmente è individuabile piuttosto una distribuzione di tempi di rilassamento, soprattutto nel caso di materiali compositi. Nella semplificazione di conducibilità nulla ($\gamma=0$) si ottengono i profili di ϵ' ed ϵ'' descritti in figura 6.1.2.2.

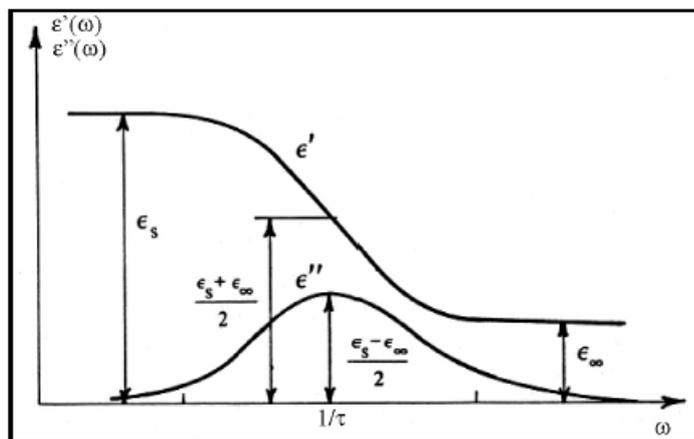


Fig. 6.1.2.2 – Andamento qualitativo di ϵ' ed ϵ'' alle frequenze medio-basse nell'ipotesi $\gamma=0$.

La parte immaginaria ε'' è legata alle perdite dielettriche per conduzione e per isteresi ma in realtà esse sono dovute anche a molteplici altri fattori, quali ad esempio la presenza di scariche parziali. Globalmente si tiene allora conto delle prestazioni di un isolante dal punto di vista delle dissipazioni energetiche attraverso l'angolo di perdita δ : esso corrisponde allo scostamento della corrente dalla condizione ideale di quadratura con la tensione, che si avrebbe in un ipotetico condensatore tra le cui armature sia interposto il dielettrico in esame, (Cap.3). Si può provare che l'angolo di perdita è legato alla componenti reale ed immaginaria della permittività attraverso il cosiddetto fattore di dissipazione $\tan\delta$:

$$\tan\delta = \frac{\gamma + \varepsilon''}{\varepsilon'} = (\text{per } \gamma = 0) \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (6.1.2.20)$$

in cui il caso $\gamma = 0$ descritto in figura 6.1.2.3 è in realtà ideale.

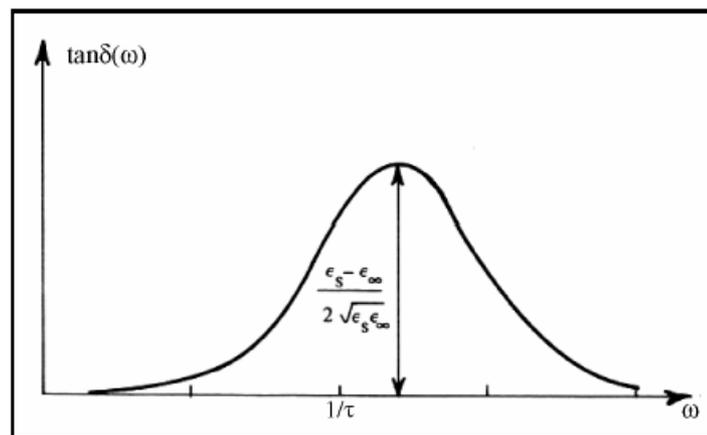


Fig. 6.1.2.3 – Andamento qualitativo $\tan\delta$ nell'ipotesi $\gamma=0$.

Supponendo che il materiale dielettrico venga inserito tra due armature piane di superficie A , distanti d e sottoposte ad una tensione V sinusoidale di pulsazione ω , la potenza reattiva e quella attiva assorbite saranno rispettivamente:

$$Q = \omega C V^2 \quad (6.1.2.21)$$

$$P = Q \tan\delta \quad (6.1.2.22)$$

in cui $C = \varepsilon_0 \varepsilon' A/d$ è la capacità del condensatore risultante; tenendo conto che il campo elettrico (uniforme) è dato da $E = V/d$, per sostituzione di C si ottiene:

$$Q = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{AV^2}{d} = \omega E^2 \varepsilon_0 \varepsilon' Ad \quad (6.1.2.23)$$

in cui $A \cdot d$ è il volume del dielettrico nel condensatore. Riferendosi all'unità di volume, l'espressione per la potenza reattiva specifica assorbita diviene pertanto:

$$q = \frac{Q}{Ad} = \omega E^2 \varepsilon_0 \varepsilon' \quad (6.1.2.24)$$

Tenendo conto dalla (6.1.2.22) che $p = q \cdot \tan \delta$, le perdite dielettriche specifiche sono date dunque dalla seguente espressione:

$$p = \omega E^2 \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta \quad (6.1.2.25)$$

oppure, ricordando che $\tan \delta = (\gamma/\omega + \varepsilon'')/\varepsilon'$, da quest'altra che mette in evidenza i contributi della conducibilità (effetto Joule) e dell'isteresi (rilassamento):

$$p = \omega E^2 \varepsilon_0 \left(\frac{\gamma}{\omega} + \varepsilon'' \right) \quad (6.1.2.26)$$

Nel caso dei dielettrici non omogenei il termine di polarizzazione interfacciale (α_i) assume un valore non trascurabile che è causa di un'ulteriore perdita energetica [8]: data la loro bassa mobilità, i portatori ionici di carica presenti nel dielettrico tendono ad arrestarsi sulle superfici di discontinuità del materiale (o anche all'interfaccia materiale/elettrodi) causando un accumulo di carica spaziale. Per spiegare questo fatto si ricordi che per il teorema di Gauss la carica Q racchiusa in una superficie chiusa S è data dal flusso di \mathbf{D} attraverso S cioè $Q = \Phi_S(\mathbf{D})$; si tratta allora di valutare \mathbf{D}_1 e \mathbf{D}_2 all'interfaccia tra i due dielettrici diversi ricordando che $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon' \mathbf{E}$ e che $\mathbf{J} = \gamma \mathbf{E}$:

1) istante iniziale, all'applicazione di E :

$$\mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_2 \implies \mathbf{E}_1/\mathbf{E}_2 = \varepsilon_2'/\varepsilon_1' \quad (6.1.2.27)$$

2) istante finale, esaurito il transitorio dopo l'applicazione di E :

$$\mathbf{J}_1 = \mathbf{J}_2 \implies \mathbf{E}_1/\mathbf{E}_2 = \gamma_2/\gamma_1 \quad (6.1.2.28)$$

$$3) \text{ dai precedenti punti (1) e (2) segue che: } \mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2 = \mathbf{E}_1(\varepsilon_1' - \gamma_1 \varepsilon_2'/\gamma_2) \neq 0 \quad (6.1.2.29)$$

e quindi (a parte il possibile ma improbabile caso che sia $\varepsilon_1'/\varepsilon_2' = \gamma_1/\gamma_2$) esiste una certa distribuzione di carica superficiale all'interfaccia tra i due dielettrici in contatto.

Se il campo elettrico esternamente imposto $\mathbf{E}(\omega)$ è variabile nel tempo, gli ioni seguiranno le variazioni del campo con un certo ritardo di fase, inducendo delle perdite per isteresi. Data l'inerzia relativamente elevata degli ioni, il fenomeno dell'isteresi interfacciale, tipico delle bassissime frequenze, cessa di manifestarsi già per frequenze basse, divenendo del tutto trascurabile già alla frequenza industriale ($\omega = 314 \text{ rad/s}$).

Nei nanodielettrici, l'eventualità che vi sia una polarizzazione interfacciale non è da trascurare perchè le interfacce nanofiller/matrice-base, particolarmente estese, costituiscono degli elementi superficiali di discontinuità. In realtà si possono presentare due casi distinti [11]: se la concentrazione di nanofiller è sufficientemente elevata da causare la sovrapposizione dei doppi strati, allora alle basse frequenze sarà dominante un processo di conduzione, altrimenti si manifesterà un processo di polarizzazione dei nanofiller [9, 12] che può portare ad un sensibile incremento del $\tan\delta$ alle basse frequenze.

6.1.3. LA RIGIDITÀ DIELETTICA

La rigidità dielettrica è il valore di campo elettrico E_b (misurato solitamente in [kV/cm] oppure in [kV/mm]) che, applicato ad un certo materiale isolante, ne provoca la “perforazione elettrica” per scarica totale e distruttiva; la tensione di ampiezza V_p in corrispondenza della quale ciò avviene è detta tensione di perforazione [8]. La rigidità dielettrica è una proprietà fondamentale nell'ingegneria dei materiali isolanti; la sua misura tuttavia dipende da molteplici fattori tra i quali:

- la geometria e la natura chimica degli elettrodi
- i difetti o le impurità nel dielettrico
- le condizioni ambientali di prova
- la tipologia della sollecitazione elettrica.

Ciascuno dei precedenti fattori determina, per così dire, un rapido invecchiamento del materiale isolante, che influisce notevolmente sulla misura della rigidità dielettrica. Tuttavia per materiali estremamente omogenei e riducendo al minimo il tempo t_p di perforazione necessario alla misura, al limite si può determinare la cosiddetta rigidità dielettrica intrinseca E_{bi} applicando, ad esempio, una tensione impulsiva oppure una tensione di ampiezza rapidamente crescente a rampa.

La rigidità dielettrica intrinseca E_{bi} è associata ad una perforazione elettrica causata dal fenomeno dell'instabilità elettronica. Esso consiste nel fatto che, in presenza di un elevato campo elettrico esterno, gli elettroni liberi acquistano un'energia cinetica tale che, per urto molecolare, si ha la generazione di ulteriori elettroni liberi in un processo a valanga che porta alla formazione nel materiale di un canale di scarica ad alta temperatura e fortemente

ionizzato, fino alla perforazione totale. Questo tipo di perforazione si può ottenere applicando al provino una tensione impulsiva, oppure di ampiezza rapidamente crescente.

La rigidità dielettrica E_b che realmente interessa in ambito elettrotecnico è invece quella relativa all'applicazione di tensioni alternate o continue, con forma d'onda non in grado comunque di innescare l'instabilità elettronica. La perforazione in questo caso è di diverso tipo ed avviene per instabilità termica. Per comprendere il meccanismo che è alla base dell'evento di perforazione per instabilità termica partiamo dall'espressione delle perdite dielettriche, caratterizzate dalla presenza di due termini, uno relativo alle perdite per effetto Joule dovute alla conducibilità γ del materiale e l'altro alle perdite per isteresi dielettrica associata al rilassamento dipolare, come da equazione (6.1.3.1):

$$p = \omega E^2 \varepsilon_0 \left(\frac{\gamma}{\omega} + \varepsilon'' \right) = \varepsilon_0 \gamma E^2 + \varepsilon_0 \omega \varepsilon'' E^2 \quad (6.1.3.1)$$

La conducibilità elettrica, a sua volta, è funzione sia della temperatura T che del campo elettrico \mathbf{E} secondo l'espressione esponenziale (6.1.3.2):

$$\gamma(E, T) = \gamma_0 \exp\left(-\frac{W_0 - aE}{kT}\right) \quad (6.1.3.2)$$

in cui W_0 è l'energia di attivazione del processo di conduzione, a è un coefficiente di proporzionalità relativo al materiale e $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ [J/K] è la costante di Boltzmann. Applicando un campo elettrico \mathbf{E} vi è una certa corrente di conduzione che attraversa il materiale e che dà luogo ad una dissipazione di energia sotto forma di calore per effetto Joule ($\varepsilon_0 \gamma E^2$); se il campo elettrico esterno è alternato ($\omega \neq 0$) vi è anche la quota di calore derivante dalle perdite per isteresi ($\varepsilon_0 \omega \varepsilon'' E^2$). L'effetto globale è un aumento della temperatura T del materiale e, conseguentemente, della conducibilità elettrica γ : si raggiunge un equilibrio termico quando il calore ceduto all'ambiente è uguale a quello generato dalle perdite dielettriche. All'equilibrio vale la seguente relazione:

$$p = p(E, T) = \omega E^2 \varepsilon_0 \left(\frac{\gamma}{\omega} + \varepsilon'' \right) = \lambda(T - T_n) \frac{S}{V} \quad (6.1.3.3)$$

in cui λ è il coefficiente di trasmissione del calore, S è la superficie di scambio termico tra il dielettrico e l'ambiente, V è il volume del dielettrico e T_n è la temperatura nominale di funzionamento dell'isolante (ad esempio per i condensatori corrisponde alla temperatura ambiente, per i cavi invece coincide con la temperatura ammessa dal materiale isolante e dovuta al calore generato dalla corrente trasportata). Se p fosse indipendente da T si raggiungerebbe sempre una condizione di equilibrio, ma in realtà γ dipende da T . Ne deriva

che la curva caratteristica del calore ceduto all'ambiente è funzione lineare di T , mentre la curva $p(\mathbf{E}, T)$ delle perdite dielettriche, fissato un certo campo elettrico \mathbf{E} , è funzione esponenziale di T : all'aumentare del campo elettrico esiste un valore di soglia E_b (rigidità dielettrica al limite dell'instabilità termica), oltre il quale non è più possibile raggiungere un equilibrio termico, la temperatura aumenta indefinitamente insieme alla conducibilità, fino alla perforazione totale dell'isolante. Questo discorso è schematizzato in figura 6.1.3.1.

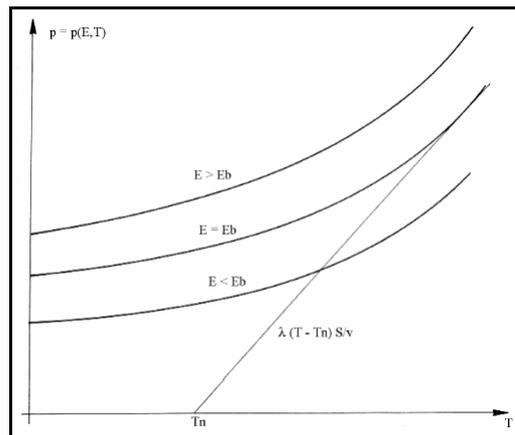


Fig. 6.1.3.1 – Curve relative alle perdite dielettriche e retta relativa al calore ceduto nel processo determinante il valore della rigidità dielettrica per instabilità termica.

6.1.4. IL FENOMENO DEL TREEING ELETTRICO E LE SCARICHE PARZIALI

Il treeing elettrico consiste in un particolare tipo di scarica parziale che si instaura nel materiale sottoposto ad una locale ed intensa iniezione di portatori di carica: l'innescò e l'accrescimento del treeing elettrico costituiscono di fatto lo stadio finale di vita di un isolante, prima della sua perforazione totale. La conseguenza di tale iniezione di cariche è che si ha la formazione per effetto Joule di locali microfratture del materiale, che consentono alla scarica di procedere nel tempo, avanzando progressivamente e ramificandosi (arborescenze elettriche), attraverso dei canali del diametro di qualche mm. Quando la zona danneggiata interessa l'intera distanza tra gli elettrodi, allora avviene la perforazione elettrica totale dell'isolante ed il suo conseguente guasto. La resistenza al treeing elettrico di un certo materiale risulta tanto maggiore quanto più elevato è il tempo di guasto.

I principali fattori che determinano l'innescò delle arborescenze elettriche [13, 14] sono così sintetizzabili:

- difetti interni del materiale isolante: impurità, cavità gassose, interfacce tra zone cristalline ed amorphe del polimero, ecc.;
- difetti all'interfaccia materiale/elettrodi: lame d'aria per non perfetta adesione degli elettrodi, esistenza di micropunte agli elettrodi, ecc.;
- morfologia del materiale isolante: topologia delle catene polimeriche;
- temperatura, tensione elettrica applicata, tensioni meccaniche interne al materiale, contenuto d'acqua, ecc.

Per studiare il fenomeno del treeing elettrico si usa solitamente inglobare un elettrodo conduttore o semiconduttore a forma di punta (raggio di curvatura di qualche mm) in un blocco del materiale in esame; in alternativa si inserisce il materiale isolante tra elettrodi di tipo piano e si creano artificialmente all'interno di esso cavità gassose di forme e dimensioni volute. Ai provini si applica poi una certa tensione, la cui ampiezza e forma d'onda dipendono dal tipo di innesco che si vuole simulare, in particolare:

- innesco per degradazione cumulativa (prova a lungo termine): in questo caso la tensione applicata è relativamente bassa e di tipo alternato e la nascita del treeing è dovuta essenzialmente a stress elettromeccanici (fatica elettrica), bombardamento elettronico delle molecole, accelerazione e decelerazione dei portatori liberi di carica in seno al materiale (es. elettroni, ioni), produzione di radicali liberi, formazione di regioni deteriorate ed ossidate del materiale;
- innesco per superamento locale della rigidità dielettrica (prova a breve termine): si applica una tensione di valore adeguatamente elevato tale per cui il campo elettrico in un certo punto supera il valore di rigidità dielettrica del materiale, causandone una perforazione locale per instabilità elettronica (scarica a valanga); la forma d'onda della tensione imposta influenza notevolmente il meccanismo di formazione del treeing a breve termine.

I materiali polimerici caricati con filler presentano in generale, nei confronti del treeing elettrico, una sorta di “effetto barriera”: ad esempio è stato verificato che, nel caso di filler costituiti da vetro, mica o PTFE dispersi in una resina epossidica, la generica arborescenza quando incontra un filler durante il suo percorso di scarica non è in grado di penetrarlo, ma deve necessariamente aggirarlo, sviluppandosi pertanto solo lungo l'interfaccia filler/matrice-

base [15]. Ne consegue che il percorso complessivo di scarica viene aumentato e l'avanzamento della scarica lungo l'interfaccia filler/matrice-base può richiedere la rottura dell'eventuale legame chimico tra le due fasi, secondo una quota di energia più o meno rilevante, connessa al tipo di legame esistente.

Questi fattori contribuiscono in linea generale ad incrementare la resistenza dei materiali polimerici caricati con filler al treeing elettrico. Nel caso particolare di carica con nanofiller lamellari ci si attende un'esaltazione di questi fattori, grazie al loro elevato rapporto di forma, all'intimo contatto interfacciale con la matrice-base e all'elevato grado di omogeneità ottenibile nei nanocompositi.

Nel caso della presenza di una tensione in corrente continua (Vdc), l'innesco e l'accrescimento del treeing dipendono fortemente dall'accumulo di carica spaziale. Risulta dunque particolarmente importante ridurre il processo di accumulo di carica e rendere così più omogeneo possibile il campo elettrico interno al dielettrico, come ottenuto per alcuni nanocompositi a base di EVA [1].

Le scariche parziali [8] superficiali sono invece un tipo di scarica che interessa in particolare l'interfaccia tra l'elettrodo e superficie del dielettrico; l'interfaccia, sottoposta all'azione di questo tipo di scariche, subisce una degradazione dovuta principalmente all'azione congiunta del calore, del bombardamento elettronico e dell'ossidazione imputabile all'ozono generato dalle scariche. Va sottolineato a questo proposito quanto osservato nel caso di una matrice poliammidica caricata con nanofiller lamellari [16]: grazie al diverso valore di permittività dielettrica dei nanofiller rispetto a quello della matrice base, è lecito supporre che sulla superficie del materiale le linee del campo elettrico, quindi le scariche elettriche stesse, convergano maggiormente verso i nanofiller piuttosto che attaccare la matrice base, meno resistente, incrementando la resistenza del nanocomposito a questo tipo di degradazione rispetto a quella del polimero (v. Fig. 6.1.4.1).

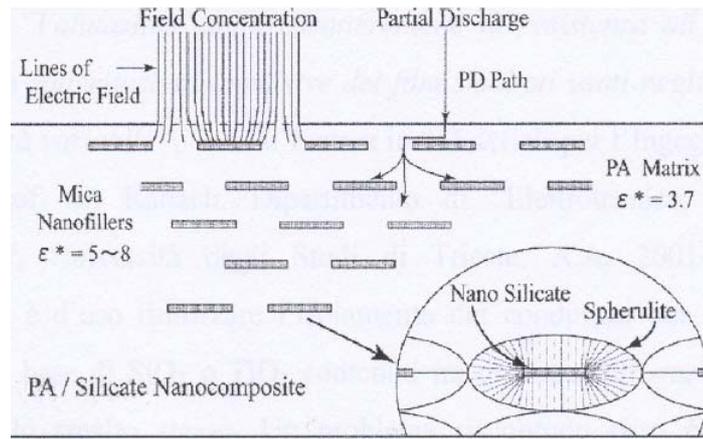


Fig. 6.1.4.1 – Effetto dei diversi valori di permittività del polimero e del silicato sulle linee di campo elettrico.

Gli studi sulla resistenza dei materiali nanocompositi alle SP (scariche parziali) superficiali possono rivelarsi molto utili per prevederne il loro comportamento nell'eventuale impiego nei sistemi d'isolamento degli avvolgimenti delle macchine elettriche rotanti in media tensione (MT) o alta tensione (AT). L'attuale tecnologia d'isolamento dei conduttori prevede, ad esempio, l'impiego di nastro micato ad elevata rigidità dielettrica, costituito da scaglie di mica legate per mezzo di PET e successivamente impregnato con resina termoindurente, il quale tuttavia presenta nei confronti delle SP superficiali una resistenza piuttosto limitata in quanto la scarica, essendo tangente alla superficie del nastro, provoca facilmente la rimozione meccanica delle scaglie di mica con conseguente avanzamento e penetrazione del canale di scarica.

6.2. CARATTERIZZAZIONE DIELETTRICA DEI NANOCOMPOSITI ESFOLIATI

6.2.1. MISURE IN DC

Come anticipato nel capitolo 3, sono state condotte le prove in corrente continua, applicando una tensione di 500V_{dc} e si sono misurate resistività superficiale e volumica secondo le procedure ed espressioni già descritte.

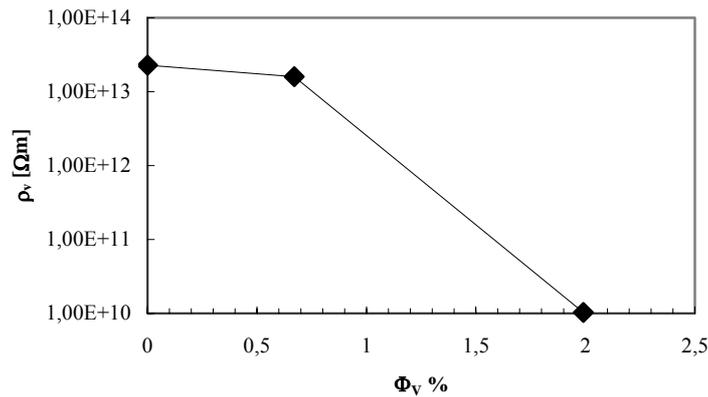


Fig. 6.2.1.1 – Andamento della resistività volumica dei sistemi EB con il contenuto di nanofiller.

Come anticipato al paragrafo 6.1.1, la conduzione può essere collegata alla concentrazione del filler, ed è in questi termini che si può interpretare la diminuzione di resistività volumica evidenziata dalla figura 6.2.1.1. È possibile che si verifichi una sovrapposizione del doppio strato, con conseguente passaggio di corrente. Attorno alle lamelle esfoliate infatti, si rendono disponibili ed esposti verso la matrice polimerica gli ioni utilizzati nella modifica chimica (sale d'ammonio quaternario) proprio in virtù della completa delaminazione raggiunta. Maggiore è la concentrazione di nanofiller maggiore è la sovrapposizione, fino al raggiungimento della soglia di percolazione, dove è individuabile un percorso continuo nel bulk di resina che è attraversata da un network di lamelle di nanofiller a contatto le une con le altre. È a cavallo di tale soglia (tra le due concentrazioni sotto e sopra l'1% in volume) che si evidenzia una brusca diminuzione del valore di resistività volumica con la concentrazione. C'è però un altro motivo a sostegno del comportamento evidenziato, che è legato più propriamente alla preparazione del materiale. Al di sopra della soglia di percolazione, come evidenziato nel capitolo 4, la viscosità a bassi shear del nanocomposito aumenta enormemente, rendendo estremamente difficoltoso il degasaggio del campione prima della sua reticolazione per produrre i provini. A riprova dell'incompleta eliminazione delle bolle si riporta in figura 6.2.1.2 un'immagine ottenuta al TEM del campione all'1.99% in volume.

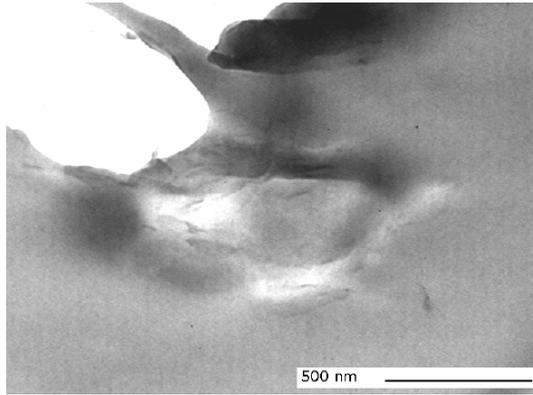


Fig. 6.2.1.2 – Immagine al TEM del nanocomposito EB all'1.99% in volume.

Un'analoga diminuzione si può osservare nella resistività superficiale, anche se qui non si evidenzia il brusco salto corrispondente alla soglia di percolazione, che è un fenomeno associato al bulk, cioè al volume di resina, più superficiale. I valori sono riportati in figura 6.2.1.3.

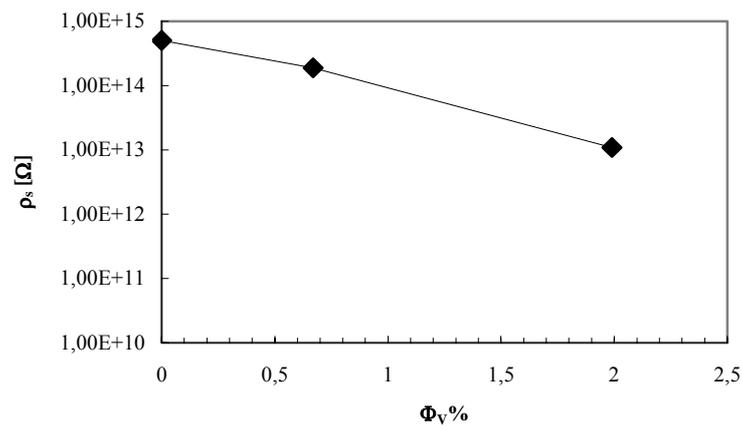


Fig. 6.2.1.3 – Andamento della resistività superficiale dei sistemi EB con la concentrazione di nanofiller.

Infine dal rapporto tra i valori medi di resistività volumica ottenuti a 10' ed a 1' si stima l'indice di polarizzazione, il cui andamento in funzione della concentrazione è indicato in figura 6.2.1.4.

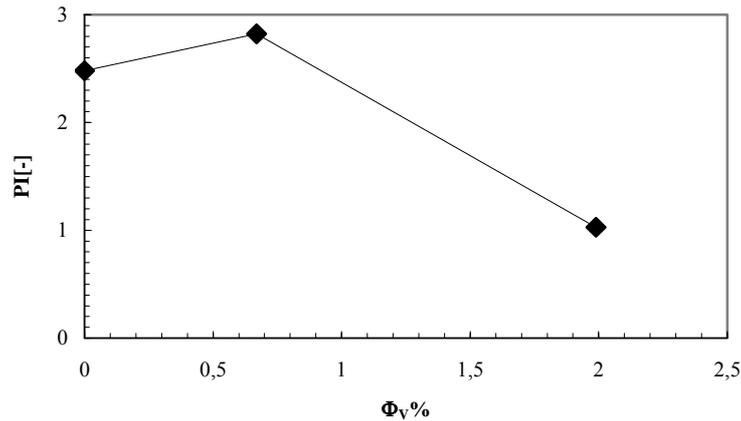


Fig. 6.2.1.4 – Indice di polarizzazione dei sistemi EB al variare del contenuto di nanofiller.

L'andamento evidenziato per cui si riscontra un massimo alla concentrazione più bassa di nanofiller non deve meravigliare, essendo tali valori affetti da un'incertezza elevata che può portare ad una deviazione standard anche elevata. L'indice di polarizzazione tuttavia evidenzia fenomeni di polarizzazione lenta prevalentemente legati alla polarizzazione interfacciale. L'andamento decrescente del PI può essere spiegato dall'aumento dell'estensione delle interfacce all'aumentare della concentrazione e all'aumento della presenza di bollicine d'aria nel campione. Per la concentrazione più elevata il valore $PI=1$ sta ad indicare che i fenomeni predominanti sono quelli di conduzione, non necessariamente connessa a movimenti di cariche libere.

6.2.2. MISURE IN AC: EFFETTO DELLA TEMPERATURA

Le misure sono state effettuate con una tensione a 200V ed a frequenza industriale. La temperatura è stata variata nel range 25-90°C. I valori registrati per le permittività reale e complessa ed il fattore di dissipazione sono riportati nelle figure 6.2.2.1 - 6.2.2.3.

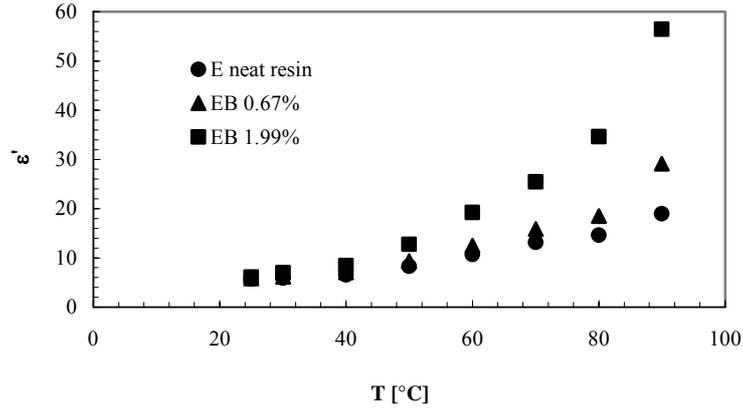


Fig. 6.2.2.1 – Valori di permittività reale a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi esfoliati EB e per la matrice EC 97 al variare della temperatura.

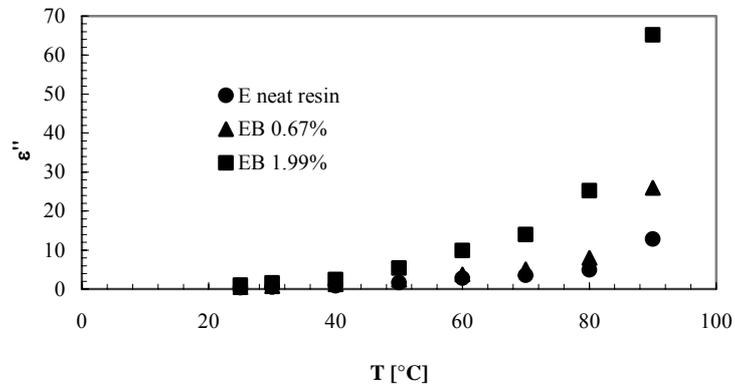


Fig. 6.2.2.2 – Valori di permittività reale a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi esfoliati EB e per la matrice EC 97 al variare della temperatura.

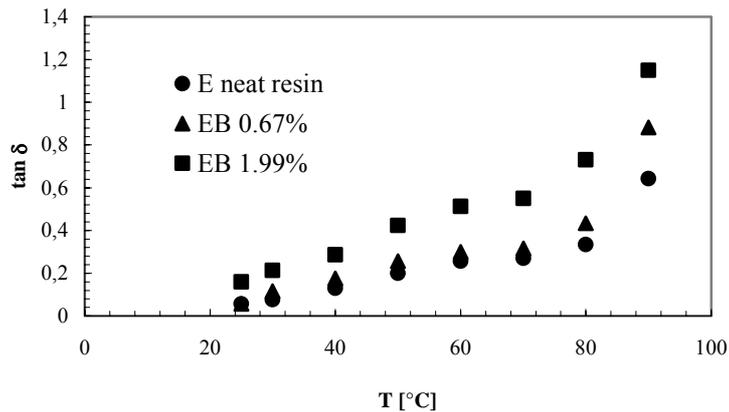


Fig. 6.2.2.1 – Valori di permittività reale a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi esfoliati EB e per la matrice EC 97 al variare della temperatura.

Le figure relative alle prove in temperatura rilevano in generale una polarizzazione e degli effetti di dispersioni che aumentano all'aumentare della temperatura stessa, con un flesso di $\tan \delta$ attorno ai 70°C ad indicare la presenza della temperatura di transizione vetrosa, che pare

peraltro non variare con la concentrazione di nanofiller rispetto a quella del polimero. Anche per le prove in corrente alternata al variare della temperatura si conferma dunque un sostanziale peggioramento delle prestazioni del nanocomposito esfoliato di tipo EB rispetto alle prestazioni della matrice polimerica.

6.2.3. MISURE IN AC: EFFETTO DELLA TENSIONE

Le misure in tensione sono state condotte frequenza industriale e 25°C ed i dati ottenuti di termini di permittività reale e complessa sono riportati nelle figure 6.2.3.1 - 6.2.3.3.

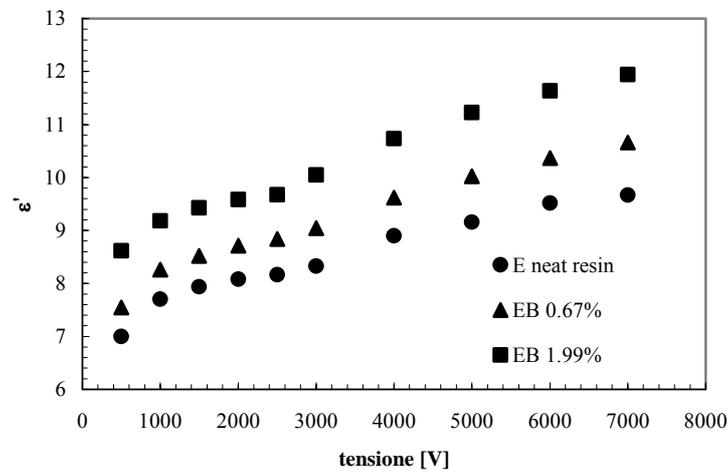


Fig. 6.2.3.1 – Valori di permittività reale a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi esfoliati EB e per la matrice EC 97 al variare della tensione applicata.

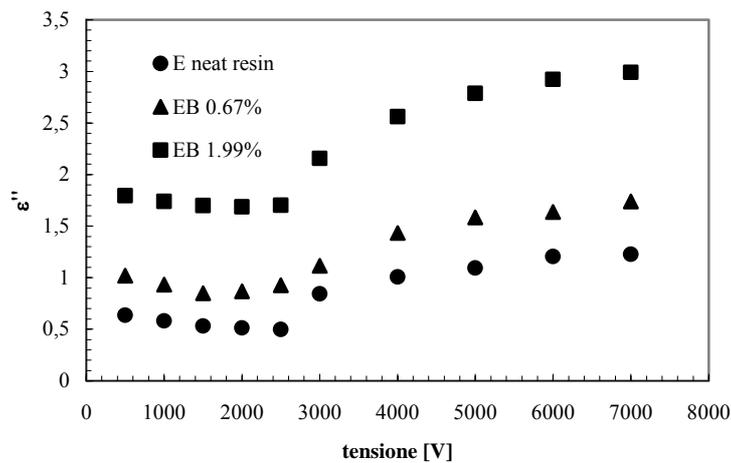


Fig. 6.2.3.2 – Valori di permittività complessa a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi esfoliati EB e per la matrice EC 97 al variare della tensione applicata.

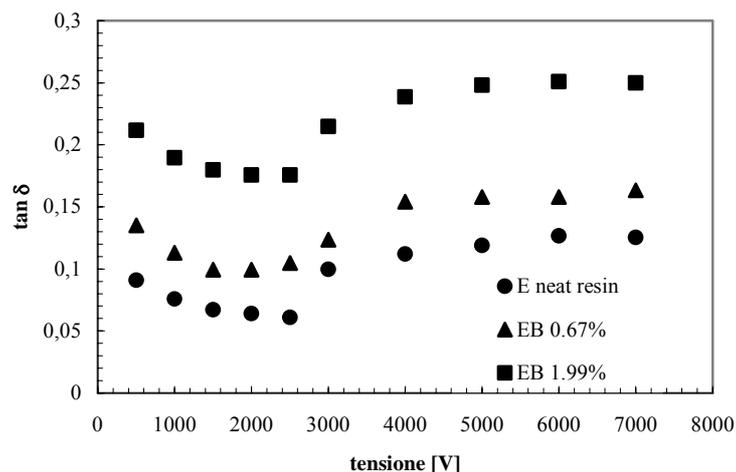


Fig. 6.2.3.3 – Valori del fattore di dissipazione a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi esfoliati EB e per la matrice EC 97 al variare della tensione applicata.

Si può notare un brusco incremento di ϵ'' e $\tan\delta$ in corrispondenza a 3kV, interpretabile come innesco delle scariche parziali che inducono ovviamente maggiori perdite nel dielettrico.

La discesa iniziale per $\tan\delta$ invece è connessa a fenomeni complessi e non perfettamente noti che intervengono nella matrice polimerica e fanno deviare il comportamento da quello lineare atteso a bassi regimi di tensione. Il fatto che tali fenomeni siano imputabili al polimero si può evidentemente osservare dal fatto che lo stesso trend si ripercuote sia sulla sola matrice che sul nanocomposito a due diversi contenuti di nanofiller.

6.2.4. MISURE IN AC: EFFETTO DELLA FREQUENZA -SPETTROSCOPIA DIELETTRICA

Tali prove sono state condotte a 230 V di tensione, variando la frequenza nel range 200 Hz ÷ 10 MHz. I dati ottenuti sono riportati nelle figure da 6.2.4.1 a 6.2.4.3.

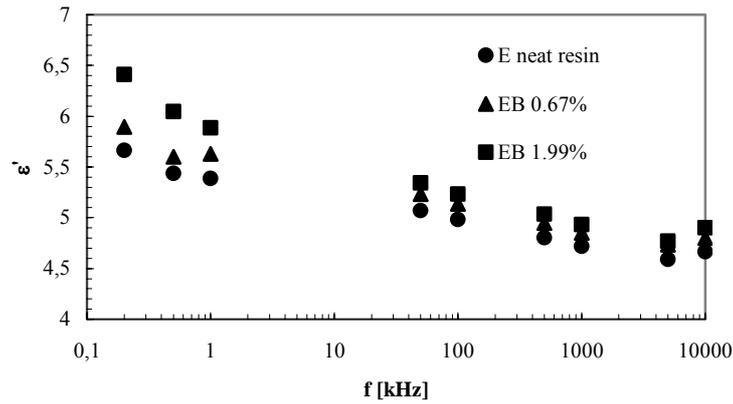


Fig. 6.2.4.1 – Valori di permittività reale a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi esfoliati EB e per la matrice EC 97 al variare della frequenza applicata.

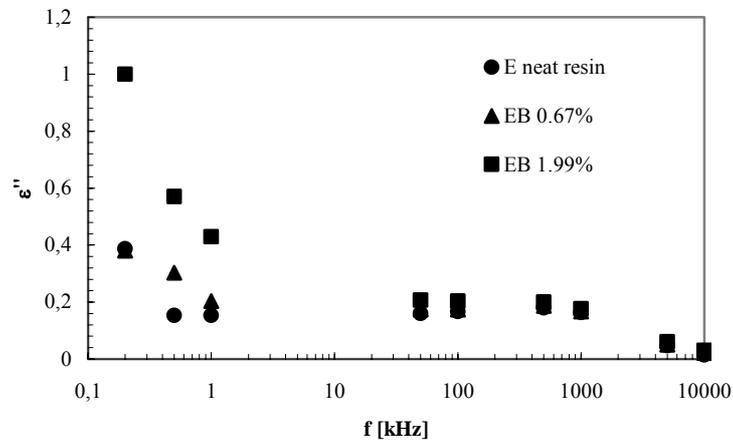


Fig. 6.2.4.2 – Valori di permittività complessa a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi esfoliati EB e per la matrice EC 97 al variare della frequenza applicata.

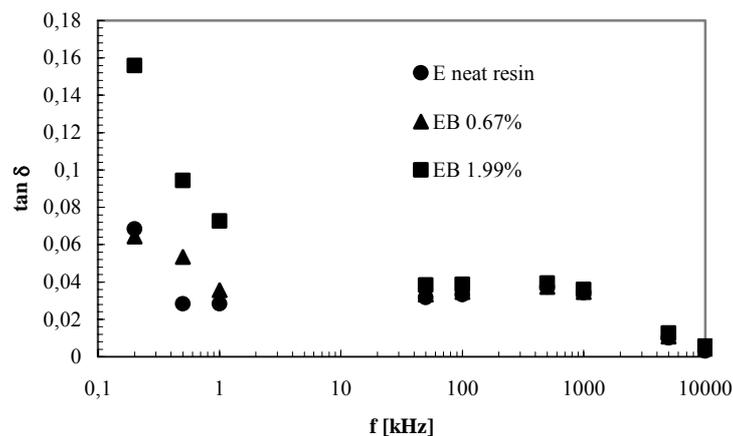


Fig. 6.2.4.3 – Valori del fattore di dissipazione a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi esfoliati EB e per la matrice EC 97 al variare della frequenza applicata.

Risulta evidente come i comportamenti della matrice (0% contenuto di nanofiller) e dei due nanocompositi si differenzino sostanzialmente alle basse frequenze e risultino praticamente sovrapponibili dai 100 kHz, tranne per la permittività reale. Alle basse frequenze di fatto ancora una volta si manifestano maggiori dissipazioni nei nanocompositi, dimostrando l'effetto negativo della concentrazione di nanofiller esfoliato sulle proprietà dielettriche del nanocomposito, in particolare per i valori di ϵ'' e $\tan\delta$. Al contrario infatti tali fattori sono praticamente costanti per il polimero privo di nanofiller e si attestano su valori più bassi, riscontrabili per il nanocomposito solo a frequenze maggiori ($\epsilon''=0.2$ e $\tan\delta = 0.03\div 0.04$). È probabile che avvenga una dissipazione energetica in corrispondenza alle frequenze medio-basse per una componente di conduzione dovuta alla maggiore mobilità di cariche nel doppio strato e per una componente di polarizzazione interfacciale, con buona probabilità tra componenti organica ed inorganica del nanocomposito o tra il polimero ed il modificante organico. La componente di polarizzazione interfacciale, però, avrebbe dovuto essere verificata a frequenze inferiori, dell'ordine dei pochi Hz, che non sono risultate esplorabili a causa dei limiti connessi alla schermatura del dispositivo di misura. Non sono invece riscontrabili perdite connesse alla polarizzazione dipolare attorno al MHz, e tantomeno quella atomica o elettronica che avrebbero dovuto essere esplorate a frequenze maggiori. Infine il massimo di $\tan\delta$, previsto idealmente dagli andamenti di figura 6.1.2.2 esiste ed è individuabile nella figura 6.2.4.3, in corrispondenza ad $f=10^6$ Hz, anche se molto appiattito dalla combinazione di molteplici fenomeni di rilassamento, che avvengono a frequenze diverse. Il massimo si percepisce per un valore di τ che è la media dei diversi tempi di rilassamento.

6. 3. CARATTERIZZAZIONE DIELETTRICA DEI NANOCOMPOSITI INTERCALATI A BASE DI MICA

Come anticipato, uno degli obiettivi della tesi era quello di indagare l'influenza della struttura morfologica del nanocomposito sulle sue prestazioni dielettriche. Esso ha assunto un significato ancora più rilevante a eseguito dell'evidente peggioramento di prestazioni dielettriche registrate per il nanocomposito esfoliato EB descritto nel paragrafo 6.2. A tal proposito si sono messe a punto delle formulazioni di nanocomposito intercalato a base di mica modificata, identificato dalla sigla CCMA della descrizione delle formulazioni riportata nel Capitolo 3. Esse sono state poi sottoposte a caratterizzazione elettrica in corrente continua

ed alternata ed i risultati sono riportati di seguito dei paragrafi 6.3.1-6.3.3. Da notare che in questo caso, stante il carattere applicativo della ricerca ad affiancare l'interesse scientifico di correlazione tra morfologia e prestazioni dielettriche ottenibili, le stesse prove sono state condotte anche sulla formulazione commerciale di riferimento che si intenderebbe idealmente sostituire con i nanocompositi di nuova formulazione.

Si ritiene utile sottolineare come la formulazione commerciale sia stata preparata con agitazione sottovuoto dal fornitore, a garanzia dell'assenza di bolle d'aria con eventuale presenza di acqua ed inclusioni di vario genere che si possono avere durante la preparazione. I mezzi a disposizione in questa fase non hanno reso invece possibile un degasaggio durante l'agitazione ma si è usata semplicemente una stufa da vuoto per degasare il sistema, ovviamente ponendovi il campione in stato di quiete, prima della reticolazione, per preparare dei provini solidi circolari secondo quanto già descritto nel capitolo 3. Ciò sta ad indicare che, nonostante le prestazioni dei nanocompositi si possano considerare in generale migliorative rispetto a quelle della formulazione commerciale di riferimento, esse potrebbero essere ulteriormente migliorate in condizioni di preparazione ottimali, cioè per agitazione sottovuoto.

Infine va notato come il confronto abbia un fondamento anche di indagine scientifica in quanto il riferimento commerciale, di formulazione ovviamente ignota, si basa tuttavia sulla stessa matrice polimerica dei nanocompositi, ossia la 7802/A, più una serie di additivi non noti ed il cui effetto va confrontato con quello dei nanofiller qui impiegati.

6.3.1. MISURE IN DC

Le prove in corrente continua anche in questo caso sono state condotte applicando una tensione di $500V_{dc}$ e si sono misurate resistività superficiale e volumica secondo le procedure ed espressioni già descritte. I valori di resistività volumica e superficiale e dell'indice di polarizzazione così ottenuti sono riportati nelle figure 6.3.1.1 - 6.3.1.3.

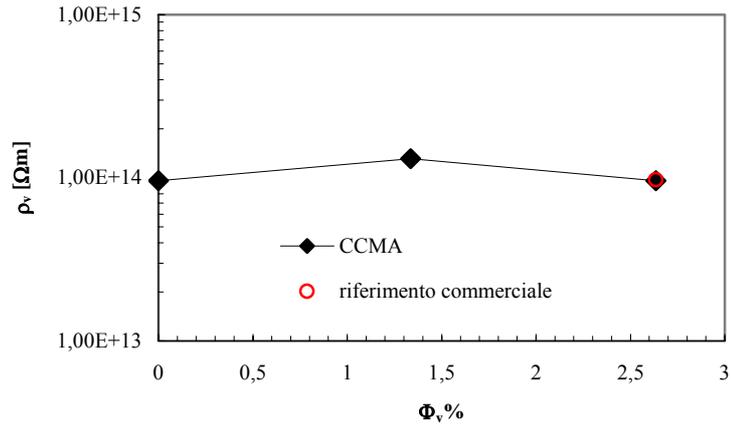


Fig. 6.3.1.1 – Andamento della resistività volumica dei sistemi CCMA con il contenuto di nanofiller.

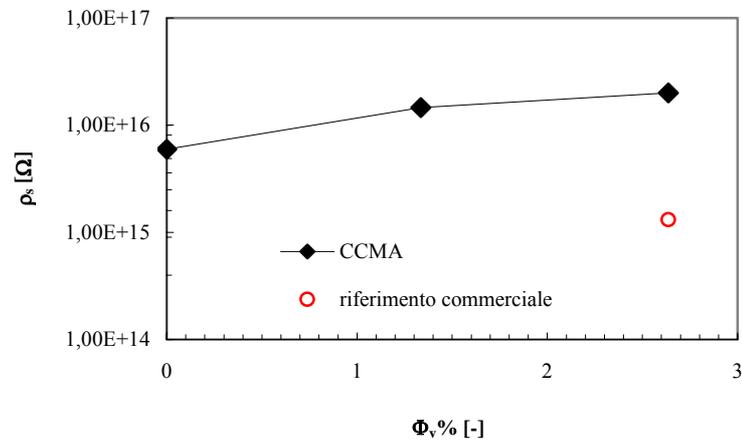


Fig. 6.3.1.2 – Andamento della resistività superficiale dei sistemi CCMA con il contenuto di nanofiller.

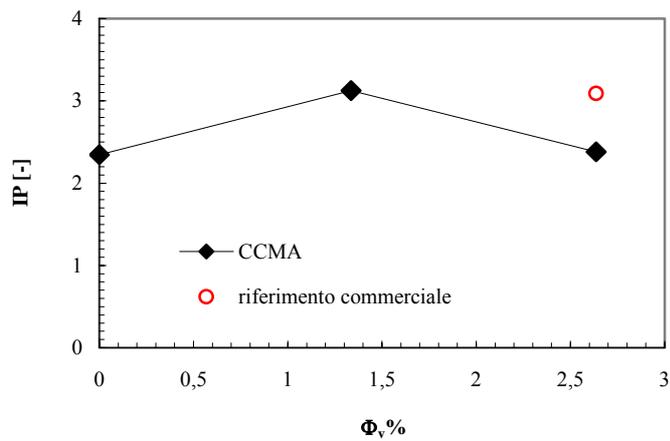


Fig. 6.3.1.3 – Andamento dell'indice di polarizzazione dei sistemi CCMA con il contenuto di nanofiller.

Si osserva una generale costanza dei valori registrati per la resistività volumica in figura 6.3.1.1, accanto ad un valore di resistività superficiale che invece aumenta con la concentrazione di nanofiller, attestandosi a valori considerevolmente superiori rispetto a quelli della formulazione commerciale, come da figura 6.3.1.2.

6.3.2. MISURE IN AC: EFFETTO DELLA TEMPERATURA

Le misure sono state effettuate con una tensione a 200V ed a frequenza industriale. La temperatura è stata variata nel range 25-90°C. I valori registrati per le permittività reale e complessa ed il fattore di dissipazione sono riportati nelle figure 6.3.2.1 - 6.3.2.3.

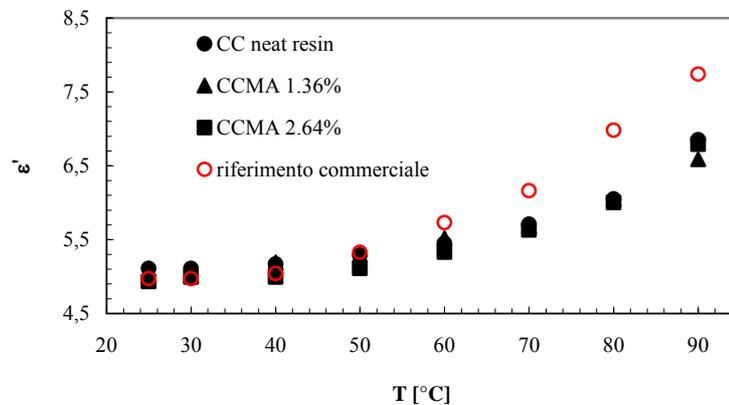


Fig. 6.3.2.1 – Valori di permittività reale a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi intercalati CCMA e per la matrice 7802/A al variare della temperatura.

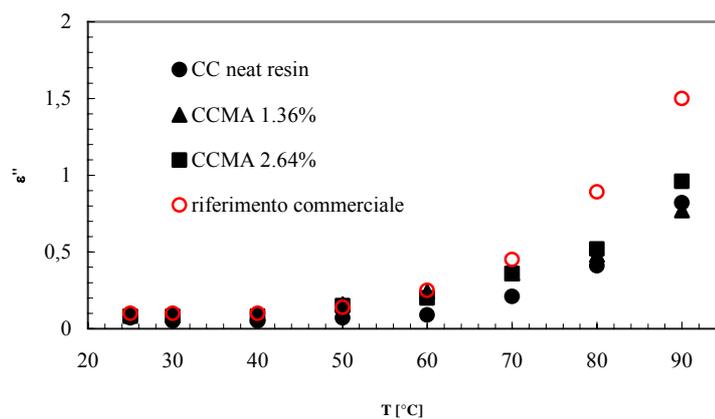


Fig. 6.3.2.2 – Valori di permittività complessa a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi intercalati CCMA e per la matrice 7802/A al variare della temperatura.

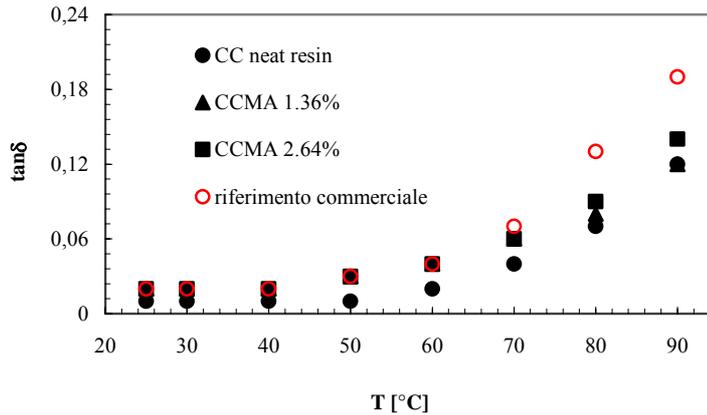


Fig. 6.3.2.3 – Valori del fattore di dissipazione a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi intercalati CCMA e per la matrice 7802/A al variare della temperatura.

Al contrario di quanto accade per i nanocompositi esfoliati, non vi è evidenza di flessi nel $\tan\delta$ ad indicare la presenza di una transizione di comportamento in temperatura ricollegabile alla presenza della temperatura di transizione vetrosa T_g . Le T_g sono state tuttavia misurate con il calorimetro a scansione differenziale e sono riportate nel successivo paragrafo 6.5. Esse si attestano per i nanocompositi oltre i 90°C , motivo per cui al di sotto non risultano rilevabili. Al contrario il riferimento commerciale ha una T_g di 74°C , che dovrebbe emergere dal grafico di figura 6.3.2.3 ma che non appare molto evidente.

La tendenza generale è comunque di una dissipazione inferiore di resina e nanocompositi rispetto al riferimento commerciale, con uno scarso effetto della concentrazione di nanofiller, che non pare influire in modo rilevante sui valori di permittività e fattore di dissipazione misurati.

All'aumentare della temperatura inoltre si rileva un generale aumento della componente di polarizzazione (ϵ') e di dissipazione (ϵ'') per tutti i materiali testati, confermando le già menzionate migliori prestazioni della resina e dei nanocompositi rispetto alla formulazione in commercio.

6.3.3. MISURE IN AC: EFFETTO DELLA TENSIONE

Le misure in tensione sono state condotte frequenza industriale e 25°C ed i dati ottenuti di termini di permittività reale e complessa sono riportati nelle figure 6.3.3.1 - 6.3.3.3.

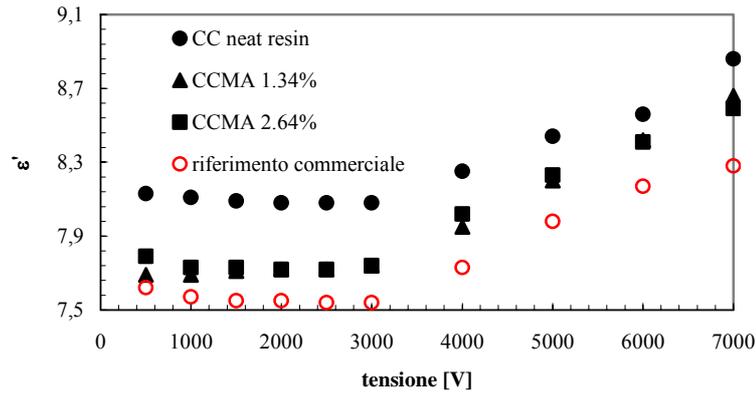


Fig. 6.3.3.1 – Valori di permittività reale a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi intercalati CCMA e per la matrice 7802/A al variare della tensione applicata.

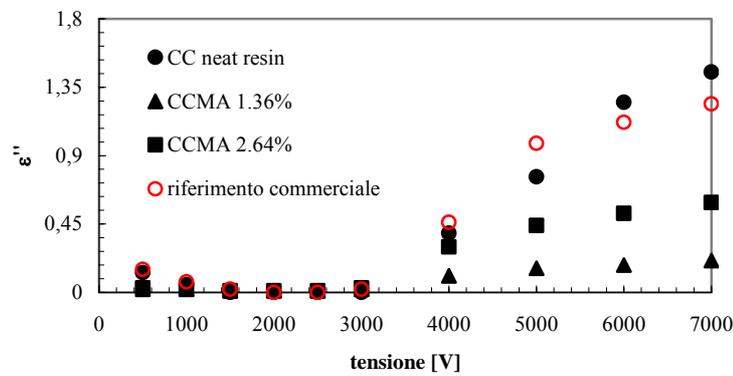


Fig. 6.3.3.2 – Valori di permittività complessa a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi intercalati CCMA e per la matrice 7802/A al variare della tensione applicata.

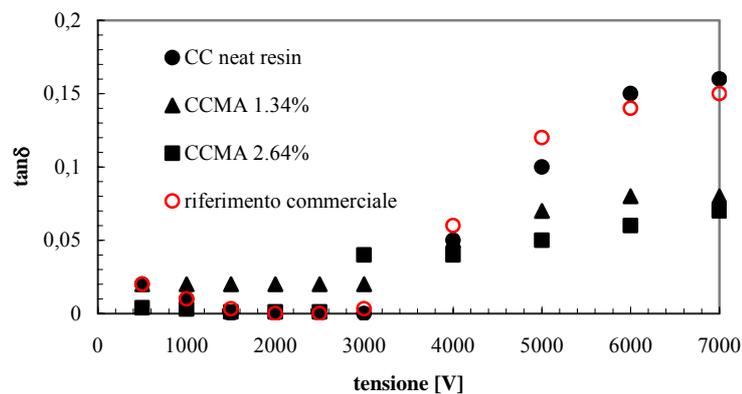


Fig. 6.3.3.3 – Valori del fattore di dissipazione a due valori diversi di concentrazione di nanofiller per i sistemi intercalati CCMA e per la matrice 7802/A al variare della tensione applicata.

Dai grafici 6.3.3.1-6.3.3.3 risulta che la tensione abbia ovviamente un effetto di indurre maggiore polarizzazione e perdite su tutti i campioni testati, ma emerge anche chiaramente l'effetto del contenuto di nanofiller che riduce in modo molto consistente le perdite, limitando forse l'insorgenza di scariche parziali associate al brusco incremento evidenziato per il riferimento commerciale tra i 3 ed i 4kV, analogamente a quanto già riscontrato per i campioni nanocompositi esfoliati e riportato in figura 6.2.3.3. L'incremento di $\tan\delta$ c'è anche per i nanocompositi, ma l'entità pare assolutamente limitata rispetto a quanto manifestato sia per la resina di base che per il riferimento commerciale. Invece un effetto di polarizzazione del nanocomposito superiore alla formulazione commerciale è individuabile dal grafico di ϵ' in figura 6.2.3.1, che però riduce in modo consistente quanto è osservabile sulla sola resina di partenza.

6. 4. CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA DEI NANOCOMPOSITI INTERCALATI A FORMULAZIONE COMPLETA

A partire dai dati promettenti illustrati nel paragrafo 6.3, che inducono a ritenere adatti i nanocompositi intercalati CCMA all'impiego come isolanti elettrici, si è provveduto a formulare un nanocomposito additivato con altri componenti in modo tale da ottenere un comportamento reologico adatto all'impiego tecnologico a cui sono rivolti, come illustrato nel Capitolo 4 ed in particolare mostrato in figura 4.2.30. Tale formulazione completa è stata nuovamente caratterizzata dal punto di vista elettrico per confrontare le prestazioni con la formulazione commerciale di impiego attuale. Nella preparazione della formulazione completa è stata usata l'agitazione sottovuoto, al contrario di tutte le altre preparazioni illustrate nella tesi, che sono state degasate in un secondo momento in stufa sottovuoto. La presenza di bolle indotte dalla maggiore viscosità della formulazione completa nel range dei bassi shear non avrebbe infatti permesso di eliminare efficacemente le bollicine d'aria usando l'estrazione sottovuoto in regime statico. D'altro canto la presenza di microbollicine avrebbe inficiato le prestazioni dielettriche, da cui l'esigenza di modificare il metodo di preparazione. Per iniziare dalle prove in corrente continua, per la formulazione completa di nanocomposito è stata misurata una resistività volumica di $2.24 \cdot 10^{15} \Omega\text{m}$ contro $1.18 \cdot 10^{15} \Omega\text{m}$ della formulazione commerciale essendo tali valori ottenuti come media dei valori a $10'$. Le resistività superficiali misurate nei due casi valgono $1.26 \cdot 10^{17} \Omega$ per il nanocomposito a formulazione completa, $2.98 \cdot 10^{16} \Omega$ per il riferimento commerciale.

La caratterizzazione in oscillatorio ha riguardato principalmente la dipendenza dalla temperatura e dalla tensione delle prestazioni dielettriche, evidenziando il confronto tra formulazioni nanocomposita completa e commerciale. Come si vede da figura 6.4.1 l'andamento del fattore di perdita è abbastanza analogo, con prestazioni migliori del nanocomposito nel range di temperature 25-50°C.

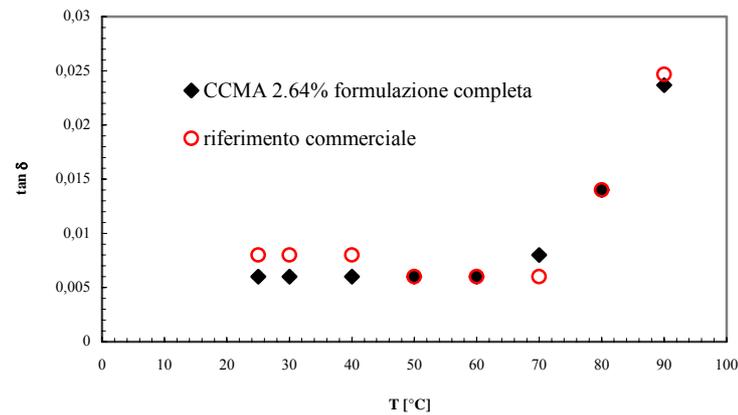


Fig. 6.4.1 – Valori del fattore di perdita in funzione di T per la formulazione nanocomposita completa ed il riferimento commerciale.

Dalla figura 6.4.2 invece si nota come non sia presente il fenomeno di innesco delle scariche parziali, probabilmente a causa del diverso metodo di preparazione dei provini che, come anticipato, comprende in questo caso uno step di agitazione sottovuoto, che ha contribuito a ridurre l'entità della presenza di inclusioni gassose e di impurezze.

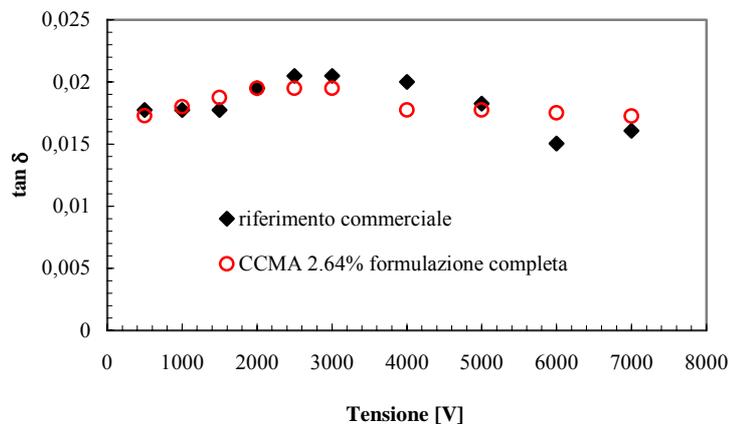


Fig. 6.4.2 – Valori del fattore di perdita in funzione di V per la formulazione nanocomposita completa ed il riferimento commerciale.

6. 5. CARATTERIZZAZIONE FISICO-MECCANICA DEI NANOCOMPOSITI INTERCALATI A BASE DI MICA

Secondo quanto già descritto nel Capitolo 2, vi sono numerosi esempi di miglioramenti di prestazioni termiche [17-19] e meccaniche [17, 20-25] ottenute per nanocompositi esfoliati ed intercalati: analogamente i nanocompositi a base di mica sono stati sottoposti ad una campagna di prove di questo tipo per indagarne il comportamento. Anche in questo caso è stato operato un confronto con il riferimento commerciale.

Iniziando dalle analisi calorimetriche, condotte come già descritto nel Capitolo 3, si danno i confronti tra le temperature di transizione vetrosa determinate per la resina base, i due nanocompositi ed il riferimento commerciale nel grafico di figura 6.5.1.

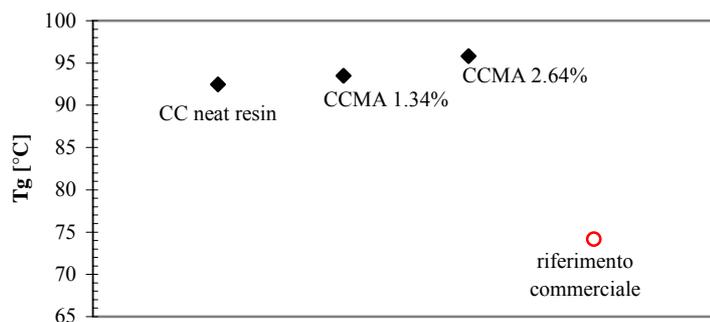


Fig. 6.5.1 – Temperature di transizione vetrosa dei 4 materiali esaminati.

Risulta evidente che il nanocomposito dimostra un incremento della transizione vetrosa rispetto alla resina base con valori di 93,5 (concentrazione dell'1.34% in volume) e 95,8 °C (concentrazione del 2.64% in volume) rispetto ai 92,5 °C registrati per la resina 7802/A, già superiore di 18,4° rispetto al riferimento commerciale. Dalle condizioni operative in cui lavorano questi isolanti, appartenenti alla classe di isolamento H, l'incremento osservato è senz'altro positivo e indice di una stabilità termica che si protrae su un range più ampio di temperature. Inoltre, dal momento che la resina base è la stessa per tutti i campioni confrontati, risulta evidente come nel campione commerciale vi sia la presenza di additivi con effetto plasticizzante sulla matrice, che ne hanno ridotto la temperatura di transizione vetrosa.

In base al miglioramento di durezza generalmente conferito dalla presenza di filler organici a matrici polimeriche, si sono operate delle prove di durezza Barcol su campioni di forma piana, secondo quanto descritto al Capitolo 3. I risultati sono mostrati nella figura 6.5.2.

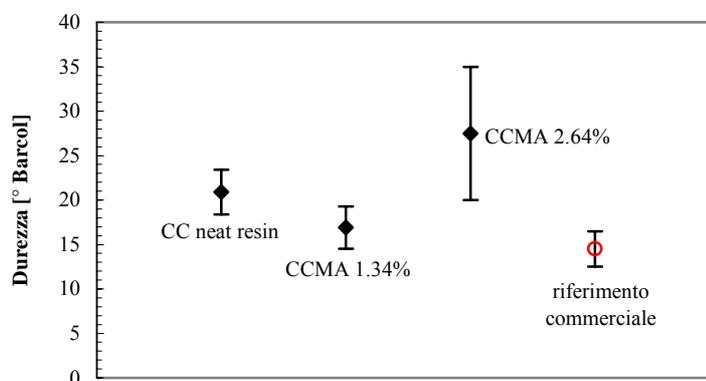


Fig. 6.5.2 – Durezza Barcol dei 4 materiali esaminati.

Il grafico riporta volutamente la barra di errore associata ai valori registrati nelle diverse misure, in modo da appurare se i risultati ottenuti possano effettivamente intendersi come diversi o se la variazione rientri nell'errore associato alla misura. Come si può notare sembra che i nanocompositi a concentrazione maggiore abbiano una durezza superiore al riferimento commerciale e, probabilmente, alla matrice di base. In quest'ultimo caso, però, l'ampia barra di errore non permette di affermare con certezza che statisticamente il nanocomposito a concentrazione del 2.64% in volume (4PHR) migliori la durezza della matrice polimerica di base.

Le prove meccaniche a flessione infine, condotte anch'esse sulle strumentazioni e secondo le modalità descritte nel Capitolo 3, sono riportate per brevità nei grafici dalla figura 6.5.3 alla 6.5.5 in termini di modulo elastico, allungamento a rottura e resistenza. Le stesse infatti sono state condotte su 5 provini per ogni campione, su un totale di 20 caratterizzazioni.

MODULO ELASTICO

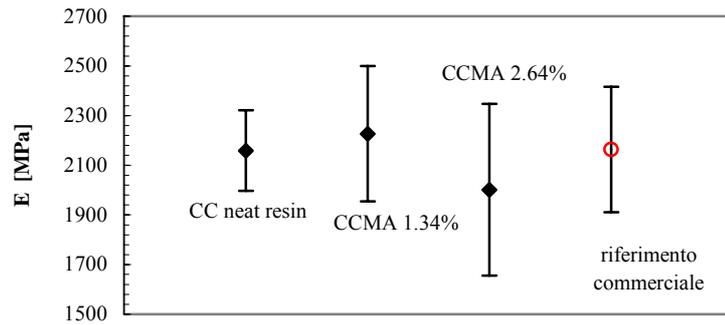


Fig. 6.5.3 – Modulo elastico a flessione dei 4 materiali esaminati.

ALLUNGAMENTO A ROTTURA

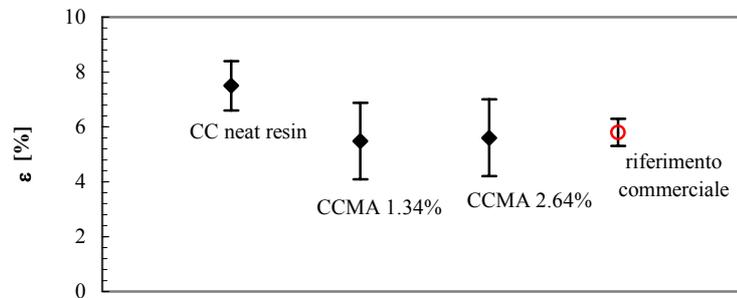


Fig. 6.5.4 – Allungamento a rottura a flessione dei 4 materiali esaminati.

RESISTENZA

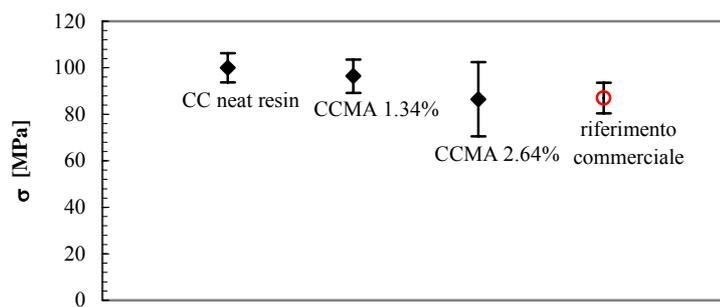


Fig. 6.5.5 – Resistenza a flessione dei 4 materiali esaminati.

I dati di caratterizzazione meccanica a flessione non rivelano evidenti effetti imputabili alla presenza del nanocomposito, in quanto non possono dirsi statisticamente significativi. Non si rileva nemmeno l'effetto, spesso riportato in letteratura, di irrigidimento del materiale con incremento del modulo elastico [17, 18, 20, 23, 24, 27-30]. Tuttavia, è largamente

riconosciuto che si ottengano incrementi di rigidità e resistenza più rilevanti caricando un polimero con nanofiller lamellari nel caso di matrici meno rigide, in particolare per quelle che presentano una transizione vetrosa al di sotto della temperatura ambiente [17, 28, 24, 26].

6. 6. CONCLUSIONI

Dalla caratterizzazione presentata emerge innanzitutto una sostanziale differenza di comportamento tra i nanocompositi esfoliati e quelli intercalati: sembrano peggiorare le prestazioni della matrice polimerica i primi, migliorarla i secondi. Quest'osservazione non dipende solo, per le strutture esfoliate, dal raggiungimento del valore critico di concentrazione che determina il formarsi di un network di percolazione, essendo stato riscontrato un peggioramento anche per concentrazioni inferiori. Certo la presenza di vacuoli e bollicine individuate con analisi al TEM nel campione esfoliato a viscosità maggiore peggiorano consistentemente le prestazioni ottenibili, ma le stesse non paiono promettenti neppure nel caso dei campioni a concentrazione inferiore, che allo stato fluido presentavano valori di viscosità inferiore, permettendo un degasaggio più efficace.

Sembra sia individuabile per i nanocompositi intercalati a base di mica, invece, un effetto di smorzamento sull'innescò delle scariche parziali, con valori di $\tan\delta$ che si attestano mediamente al di sotto di quelli della matrice polimerica ad elevati valori di tensione. La caratterizzazione in corrente continua, impiegata per determinare i valori di conducibilità volumica e superficiale, invece, ha mostrato una costanza di comportamento per praticamente tutti i campioni testati.

Come detto, le prestazioni promettenti dei nanocompositi intercalati a base di mica non erano in grado di soddisfare i requisiti di comportamento reologico necessari all'applicazione tecnologica per cui sono pensati. Per ovviare a quest'osservazione si è messa a punto una formulazione che prevede l'uso di ulteriori additivi, prevalentemente tissotropizzanti, disperdenti e disaeranti, le cui prestazioni sono state confrontate con la formulazione commerciale che si intende sostituire. In questo caso si sono registrati incrementi delle resistività volumica e superficiale, a fronte di un comportamento quasi equivalente del fattore di perdita sia in funzione della temperatura che della tensione, se non nel range 25-50°C in cui sembra che le dissipazioni che hanno luogo nel nanocomposito a formulazione completa

siano inferiori. Inoltre la diversa metodologia di preparazione ha causato la scomparsa dell'incremento di $\tan\delta$ con la tensione, imputabile all'insorgenza di scariche parziali.

Non è stato possibile invece procedere alla determinazione della rigidità dielettrica dei materiali nanocompositi esaminati, in quanto superando la tensione di 70 kV, la scarica avveniva sulla superficie dei provini cortocircuitando gli elettrodi (spark-over) e non interessava il volume del materiale. Si rimanda la questione ad un momento successivo, in cui dovranno essere messe a punto delle metodologie di preparazione di campioni con spessori inferiori, mantenendo la forma circolare, le facce piane e parallele e l'assenza di bolle richiesta per una caratterizzazione elettrica sufficientemente precisa.

Si ritiene utile inoltre procedere alla caratterizzazione delle formulazioni messe a punto con i nanocompositi a base di mica per quanto riguarda la resistenza al treeing elettrico ed all'insorgenza delle scariche parziali superficiali, proprietà dielettriche che potrebbero beneficiare più di altre dalla dispersione nanometrica di particelle organiche ad elevata rigidità dielettrica, agendo sull'aumento della tortuosità del cammino delle scariche a fronte di un'elevata omogeneità del materiale e dunque ad una riduzione degli accumuli di carica spaziale.

Infine la caratterizzazione termica e meccanica ha evidenziato delle modifiche nelle proprietà della matrice polimerica solo relativamente alla temperatura di transizione vetrosa, che nel caso del nanocomposito a maggiore concentrazione è di ben 20°C maggiore a quella del riferimento commerciale, su cui probabilmente agisce l'effetto plasticizzante di qualche additivo impiegato nella formulazione.

BIBLIOGRAFIA

1. Montanari G. C., Cavallini A., Guastavino F., Coletti G., Schifani R., Di Lorenzo Del Casale M., Camino G., Deorsola F., IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena 2004:318.
2. Ghione G., “*Dispositivi per la microelettronica*”, Ed. McGraw-Hill, 1998.
3. Watson W. K., IEEE Trans Electr Insul 1995; **2**(5):915.
4. Mazzanti G., Montanari G. C., Alison J. M., IEEE Trans Electr Insul 2003; **10**(2): 187.
5. Chen G., Tanaka Y., Takada T., Zhong L., IEEE Trans Electr Insul 2004; **11**(1):113.
6. Lewis T. J., IEEE Trans Electr Insul 2004; **11**(5):739.
7. O’Konski C. T., J Phys Chem 1960; **64**:605.
8. L. Simoni, “*Dielettrici*”, Ed. Clueb, 1974.
9. Hill N. E., Vaughan W. E., Price A. H., Davies M., “*Dielectric properties and molecular behaviour*”, Ed. Van Nostrand Company, 1969.
10. Casula I. “Indagine sulle proprietà dielettriche di un materiale nanocomposito a struttura esfoliata su matrice polimerica di tipo poliuretano”, Tesi di laurea in Ingegneria Elettrica, Università di Trieste, AA 2004-2004.
11. Lewis T. J., “*Interfacies and nanodielectrics are synonymous*”, International Conference on Solid Dielectrics, 2004.
12. Lewis T. J., IEEE Trans Electr Insul 2004;**11**(5):739.
13. Shimizu N., Laurent C., IEEE Trans Electr Insul 1998;5(5):651.
14. Zhao Y., Vaughan A. S., Champion J. V., Dodd S. J., Sutton S. J., “*The structure of electrical trees in semi-crystalline polymers*”, IEEE Conference Publication on Dielectric Materials, Measurements and Application, 2000.
15. Vogelsang R., Brutsch R., Farr T., Frohlich K., IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena 2002: 946.

16. Kozako M., Shibata K., Hirai N., Ohki Y., Okamoto T., Tanaka T., *IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2003:75.
17. M. Alexandre, P. Dubois, *Mater Sci Eng* 2000;**28**:1.
18. S. S. Ray, M. Okamoto, *Progr Polym Sci* 2003;**28**:1539.
19. Kim J. K., Hu C., Woo R.S.C., Sham M. L., *Comp Sci Tech* 2005;**65**:805.
20. J. W. Gilman, *Appl Clay Sci* 1999;**15**:31.
21. A. Oya, Y. Kurokawa, H. Yasuda, *J Mater Sci* 2000;**35**:1045.
22. J. S. Shelley, P. T. Mather, K. L. De Vries, *Polymer* 2001;**2**:5849.
23. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J Mater Res* 1993;**8**(5):1185.
24. Vaia R. A., Giannelis E. P., *Macromolecules* 1997;**30**:7990.
25. Z. Pu, J. E. Mark, J. M. Jethmalani, W. T. Ford, *Polym Bull* 1996;**57**:545.
26. Wang Z., Pinnavaia T. J., *Chem Mater* 1998;**10**:3769.
27. M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. H. Kim, T. Kotaka, H. Tateyama, *Polymer* 2000;**41**:3887.
28. Y. I. Tien, K. H. Waei, *Polymer* 2001;**42**:3213.
29. S. J. Dahman, *New Plastic Asia 2000*, 7th March 2000.
30. P. C. Le Baron, Z. Wang, T. J. Pinnavia, *Appl Clay Sci* 1999;**15**:11.

CAPITOLO 7

CONCLUSIONI

Il lavoro di tesi ha riguardato l'esame e la risoluzione dei diversi problemi connessi con la formulazione di nanocompositi a matrice epossidica, e, in misura ancor maggiore e significativa, la loro caratterizzazione, che è stata, principalmente, morfologica, reologica e dielettrica. Le prove di caratterizzazione morfologica sono state utilizzate anche per guidare e ottimizzare le procedure di preparazione, in quanto hanno consentito di riconoscere la formazione di strutture microcomposite, intercalate ed esfoliate, per le diverse combinazioni nanofiller-modificante organico-matrice. La scelta di focalizzare l'attenzione su dispersioni di nanofiller lamellari in matrici termoindurenti di tipo epossidico è stata dettata, oltre che dalle possibili applicazioni industriali che tali sistemi possono trovare, dall'esigenza di comporre un quadro organico di informazioni e dati sperimentali, capace di guidare all'individuazione delle possibili correlazioni tra morfologia e comportamento reologico. Le informazioni e gli esempi presenti in letteratura in merito alla reologia di dispersioni di nanofiller intercalati o esfoliati in prepolimeri epossidici sono, infatti, estremamente limitate e solitamente non correlate alla morfologia dei sistemi. La caratterizzazione dielettrica ha riguardato anch'essa l'influenza della struttura morfologica del sistema nanostrutturato, oltre a quella dei suoi componenti.

Per entrare nel dettaglio dei metodi di preparazione, sono state prese in considerazione diverse combinazioni sequenziali di fasi di agitazione a diverse temperature e di diversa intensità e/o durata, anche se i tentativi fatti di sottoporre la formulazione a più elevati sforzi di taglio, mediante l'impiego di dispositivi ad alta velocità quali l'Ultraturrax, si sono rivelati inefficaci in termini di intercalazione/esfoliazione del nanofiller, producendo, semmai, effetti negativi quali l'introduzione di un numero elevato di bolle difficilmente eliminabili, anche sottovuoto. Si è ricorso anche alla sonicazione, che è parsa efficace nel solo caso del sistema esfoliato ottenuto con la Cloisite 30 B. Negli altri casi non si sono osservate apprezzabili variazioni delle caratteristiche strutturali rispetto a quelle ottenibili con un'adeguata combinazione di condizioni di agitazione e di temperatura. Inoltre, l'ottimizzazione dei metodi di preparazione è stata svolta seguendo una procedura trial and error a partire dai metodi suggeriti in letteratura, relativamente ai soli sistemi con concentrazioni del 2%. E' probabilmente da connettersi a questa scelta l'osservazione che alcuni sistemi (ED, EH, DH), esfoliati a concentrazioni fino al 2-3%, diventano intercalati a concentrazioni superiori.

Sebbene si usino in più parti della tesi i termini ‘esfoliati’ e ‘intercalati’, le analisi condotte hanno rivelato che essi sono, di norma, impropri e dovrebbero essere preceduti dall’avverbio “prevalentemente”, quando nello stesso campione sono riconoscibili zone contenenti singole lamelle esfoliate accanto ad altre in cui sono presenti tattoidi costituiti da numerosi strati di silicato, semmai di distanza interplanare aumentata rispetto a quella del sistema non intercalato. Lo stesso sistema EB, ottenuto dalla Cloisite 30B esfoliata nella matrice Camattini EC 97, è stato considerato esfoliato e tutte le considerazioni svolte nella tesi partono da questa constatazione, sebbene dalle indagini al TEM sia emersa la presenza, sia pure in zone di dimensioni limitate, di residui di strati intercalati. Inoltre, è parso piuttosto sorprendente constatare, ancora dall’esame delle immagini TEM, come le particelle di mica intercalata debbano possedere una certa flessibilità, che è normalmente evidenziata a seguito dell’applicazione di un flusso, derivante ad esempio dalle modalità di preparazione dei campioni.

La scelta dei materiali con cui formulare e mettere a punto i nanocompositi è stata dettata dall’esigenza di comprendere l’influenza non solo dei metodi di preparazione, ma anche dell’affinità chimica tra nanofiller lamellare, modificante organico e matrice epossidica e delle caratteristiche della matrice, in termini di flessibilità della catena polimerica e di viscosità. Per quanto riguarda i nanofiller sono state studiate tre diverse categorie, e precisamente montmorillonite, idrotalcite e mica. Per la montmorillonite e la mica è stato possibile studiare anche l’effetto dei modificanti organici, mentre l’idrotalcite era disponibile solo nella forma non modificata e in quella modificata con amminobenzensolfonato. Minor attenzione è stata posta invece alla fase di reticolazione finale, per cui si sono impiegate delle Jeffammine in rapporto stechiometrico per le reazioni di addizione, condotte secondo le modalità suggerite dal fornitore, o un catalizzatore a base di tricloruro di boro per le reazioni di polimerizzazione radicalica.

Da questa indagine sono emerse alcune considerazioni fondamentali:

- La flessibilità della matrice gioca un ruolo fondamentale, e questo appare particolarmente evidente con il filler Cloisite 30B che, per la presenza di gruppi OH e la lunghezza del ditallow, dà origine più facilmente a nanocompositi, in particolare esfoliati o intercalati con distanze basali elevate; meno rilevante pare il ruolo della flessibilità della matrice nel caso dell’idrotalcite.
- La viscosità della matrice polimerica, invece, non è parsa influire in modo determinante sulla maggior o minor facilità di intercalazione tra le gallerie del nanofiller lamellare, evidenza emersa, in particolare, nel caso degli studi condotti con le varie miche testate.

- Come è prevedibile, la modifica organica gioca un ruolo fondamentale: nel caso delle montmorilloniti si sono ottenute strutture intercalate anche con altre modifiche chimiche, ma le distanze interplanari sono risultate inferiori e non si è raggiunta la soglia di percolazione, per lo meno alle concentrazioni che consentivano dispersioni nanostrutturate stabili; nel caso delle miche si sono ottenute strutture intercalate per due tipi (Somasif) organicamente modificati, mentre altre miche prese in considerazione per la formulazione sono risultate non modificate, nonostante le indicazioni date dal fornitore nel caso di una di queste, e in quanto tali non hanno consentito di ottenere dispersioni nanostrutturate nei prepolymeri epossidici, neppure forzando alcuni parametri della procedura di preparazione per favorire l'intercalazione.

Passando ora al comportamento reologico dei sistemi menzionati, è da rilevare innanzitutto una notevole differenza di comportamento tra due classi di strutture:

1. i nanocompositi esfoliati (sistemi EB) e quelli intercalati con ampie distanze basali e basso numero di strati per tattoide (sistemi DB), in altri termini ad elevato rapporto di forma, danno origine a forti deviazioni dal comportamento Newtoniano anche per piccole concentrazioni di fase dispersa, quando si supera un valore di soglia che è connesso al raggiungimento del limite di percolazione.
2. i nanocompositi a minore distanza interplanare, con un rapporto di forma inferiore, esibiscono un comportamento praticamente Newtoniano su un ampio range di valori dello sforzo di taglio o, corrispondentemente, della velocità di deformazione; il valore della viscosità corrispondente al plateau Newtoniano cresce generalmente con la concentrazione di nanofiller e si osserva, al più, un debole aumento della viscosità relativa all'aumentare della temperatura.

Se le risposte reologiche di questi ultimi sistemi sono semplici e non presentano aspetti scientifici rilevanti, per i nanocompositi appartenenti alla prima classe è stato necessario svolgere una campagna di prove molto più estesa per indagare sui diversi aspetti connessi alle caratteristiche tempo-dipendenti del loro comportamento reologico, agli effetti dei processi di orientazione ed allineamento delle particelle che sono indotti da condizioni di flusso a taglio di sufficiente intensità, alla transizione da liquid-like a solid-like che accompagna il superamento del limite di percolazione, e agli effetti non scontati della temperatura. Più nel dettaglio, è emerso quanto sia necessario raggiungere condizioni stazionarie nelle misure in flusso continuo per definire in maniera certa e riproducibile il comportamento viscoso, e, al tempo stesso, quanto questo sia più impegnativo per le misure condotte a basso shear, al fine di evitare o ridurre gli effetti tempo-

dependenti che in tali condizioni si manifestano in modo più evidente. Inoltre, confrontando le risposte ottenute dall'applicazione consecutiva di sequenze di sforzi crescenti e decrescenti, è emerso il carattere solo parzialmente reversibile del comportamento reologico dei sistemi aventi una concentrazione di nano filler superiore al limite di percolazione. Gli effetti osservati sono causati, con tutta probabilità, dall'allineamento delle particelle lamellari, indotto da condizioni di alto shear, e dalla scarsa tendenza che le particelle, una volta allineate nella direzione del flusso, mostrano di riassumere una distribuzione spaziale casuale (in termini di posizione e di orientazione) equivalente o simile a quella presente all'interno del sistema prima dell'applicazione di condizioni di flusso. Tale resistenza alla diffusione sia traslazionale che rotazionale può essere attribuita non tanto, o soltanto, alla viscosità della matrice, ma anche e soprattutto alla più alta densità numerica di particelle presenti nei sistemi a più alta concentrazione ed ai vincoli che al moto diffusionale di ogni particella sono imposti da quelle ad essa circostanti. Questo effetto strutturale si traduce in una forte riduzione dei valori di viscosità registrati nella sequenza di prova a sforzo decrescente, anche nel campo dei bassi shear, che si conserva nelle successive prove, ed è particolarmente evidente a più alta concentrazione di nanofiller.

A fronte della transizione di comportamento, da debolmente pseudoplastico ad apparentemente plastico, riscontrata in flusso continuo, dalle prove in regime oscillatorio si rileva una transizione sol-gel all'aumentare del contenuto di fase dispersa. Questo risulta particolarmente evidente dagli spettri meccanici dei sistemi esfoliati, che mostrano come, all'aumentare della concentrazione, il modulo elastico G' diventi superiore a quello viscoso G'' su un range di frequenze piuttosto esteso, tendendo ad un comportamento tipico dei gel, quando i due moduli diventano paralleli e debolmente dipendenti dalla frequenza, in particolare nella regione delle basse frequenze.

Infine, l'aumento della temperatura induce una maggiore strutturazione dei nanocompositi di questo tipo, per bassi valori dello sforzo, probabilmente a seguito della diminuzione di viscosità della matrice polimerica, che si traduce in una maggiore diffusività delle particelle inorganiche modificate e, dunque, in una maggiore interazione tra le particelle stesse. Lo stretto intervallo di sforzi entro il quale iniziano a manifestarsi condizioni di flusso apprezzabili, al contrario, si sposta verso valori via via decrescenti all'aumentare della temperatura.

I dati ottenuti dalla caratterizzazione reologica dei nanocompositi, in particolare quelli riguardanti la dipendenza della viscosità dallo sforzo di taglio o dalla velocità di deformazione, possono essere correlati con diversi modelli di differente complessità. Il diverso grado di approssimazione ottenuto nella descrizione del comportamento reologico si riflette sui risultati dei calcoli riguardanti la simulazione delle condizioni di flusso in condotti di sezione circolare o rettangolare (a fenditura

stretta) e la previsione dei parametri macroscopici connessi al trasporto e alle modalità d'impiego di questi fluidi complessi, per esempio quali coating da applicare ad alto spessore su un substrato. Ne è emerso come sia necessario disporre di dati reologici adeguati, distribuiti su un intervallo sufficientemente ampio di valori dello sforzo di taglio, al fine di effettuare simulazioni attendibili, come si dovrebbe nel caso vengano usate per la progettazione di piping per il trasporto.

Passando alla caratterizzazione dielettrica dei nanocompositi, va nuovamente distinta la situazione di nanocompositi esfoliati da quelli intercalati:

1. nel primo caso le prestazioni dielettriche peggiorano sia in termini di resistività volumica e superficiale derivanti da prove in corrente continua, che di maggiori effetti di polarizzazione e di perdite dielettriche evidenziabili con le prove condotte in corrente alternata, in funzione della temperatura, della tensione e della frequenza (spettroscopia dielettrica). Va notato come, a cavallo della transizione associata al raggiungimento della concentrazione di percolazione, la resistività volumica presenti un abbassamento molto brusco: esso è associabile sia a fenomeni conduttivi attraverso il doppio strato, formatosi per le elevate concentrazioni di filler raggiunte con i sistemi oltre alla soglia di percolazione, sia alla presenza di vuoli connessi alla difficoltà di degassare adeguatamente sistemi apparentemente plastici, con elevati valori di viscosità a zero shear η_0 .
2. Nel caso dei nanocompositi intercalati si sono ottenuti alcuni risultati promettenti in termini di minori perdite associabili ai valori di permittività immaginaria ϵ'' e di fattore di perdita $\tan\delta$ generalmente inferiori a quelli della resina, in particolare per elevati valori di tensione (>3500V), per cui nella matrice di base si evidenzia un brusco aumento di questi due parametri, associabile all'innesco delle scariche parziali.

Partendo dai risultati positivi registrati nel caso dei nanocompositi intercalati a base di mica, si è cercato di migliorare la formulazione dal punto di vista reologico, in quanto il comportamento è praticamente Newtoniano, anche per concentrazioni dell'ordine di quelle considerate per gli altri nanocompositi. L'applicazione tecnologica a cui è indirizzato questo nanocomposito, invece, prevede un comportamento di tipo pseudoplastico che sarebbe più facilmente ottenibile, come già è stato illustrato, per sistemi esfoliati, a scapito però di peggiorare le prestazioni dielettriche. Si è pensato, pertanto, di esplorare due strade: aumentare la concentrazione di mica organicamente modificata, ottimizzandone la preparazione, o, altrimenti, usare degli additivi adatti a conferire il comportamento desiderato al nanocomposito che ha fornito le prestazioni migliori al variare della tensione. La prima strada ha condotto alla messa a punto di nanocompositi intercalati e omogenei

fino a contenuti di mica molto elevati, pari all'8.65% in volume (14PHR), ma con un profilo della curva di flusso tale da non consentire un facile trasporto ed applicabilità del prodotto. Il ricorso ad una formulazione più complessa ha consentito di riprodurre in modo soddisfacente la curva di flusso del sistema di riferimento commerciale, avente la stessa matrice di base. Dalle prove di caratterizzazione dielettrica svolte su entrambi i sistemi sono emersi alcuni dati positivi, soprattutto in termini di miglioramento della resistività volumica e superficiale, che la formulazione messa a punto mostra rispetto al riferimento, e si pongono così le basi per un effettivo sfruttamento del lavoro svolto. A tal fine rimangono da indagare alcune caratteristiche dielettriche fondamentali, in primis la rigidità dielettrica e la resistenza al treeing elettrico, che forniranno le indicazioni fondamentali sull'effettiva efficacia dei nanocompositi sviluppati come isolanti elettrici.