

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

FACOLTÀ DI INGEGNERIA



Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione

DOTTORATO DI RICERCA IN

INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE STRUTTURE

XXIII CICLO

**NANOCOMPOSITI A MATRICE
TERMOINDURENTE CONTENENTI FILLER
CERAMICI PER L'ISOLAMENTO ELETTRICO**

Anna Maria Scamardella

Tutor: Egr. Dr. Eugenio Amendola
Coordinatore: Ch.mo Prof. Domenico Acerno

TRIENNIO 2007/2010

INDICE

INDICE	2
Introduzione	4
<i>Capitolo 1 – I Nanocompositi</i>	11
1.1 Nanocompositi	12
1.2 Matrici polimeriche e tipologie di filler	16
1.3 Principali metodi di preparazione	19
1.4 Proprietà dei nanocompositi ed applicazioni	24
1.5 Bibliografia	26
<i>Capitolo 2 – Resine termoindurenti</i>	30
2.1 Resine termoindurenti	31
2.2 Resine epossidiche	38
2.3 Reazioni di reticolazione (o curing)	42
2.3.1 Curing con ammine	43
2.3.2 Curing con anidridi	44
2.4 Proprietà ed applicazioni	48
2.5 Resine siliconiche	50
2.6 Proprietà ed applicazioni	51
2.7 Proprietà termiche dei polimeri	55
2.8 Proprietà elettriche dei polimeri	60
2.8.1 Conduzione elettronica e strutture a bande di energia	60
2.8.2 Proprietà elettriche	66
2.9 Bibliografia	70
<i>Capitolo 3- Materiali, tecniche di processo e di caratterizzazione</i>	72
3.1 Materiali utilizzati	73
3.1.3 Nanoparticelle	76
3.2 Preparazione dei nanocompositi	78
3.3 Funzionalizzazione delle nanoparticelle di allumina	82
3.4 Apparecchiature di caratterizzazione termo-meccanica	86
3.4.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	86
3.4.2 Analisi termogravimetrica (TGA)	89
3.4.3 Analisi calorimetrica (DSC)	90
3.4.4 Analisi dinamico-meccanica (DMA)	96
3.4.5 Analisi spettroscopica IR	98
3.5 Apparecchiature di caratterizzazione elettrica	101
3.5.1 Misure di resistività volumetrica	101
3.5.2 Misure di costante dielettrica relativa e fattore di dissipazione a frequenza industriale (50 Hz)	105
3.5.3 Spettroscopia dielettrica di ϵ_r e $\tan(\delta)$	109
3.5.4 Rigidità dielettrica	110

3.6 Bibliografia	111
<i>Capitolo 4- Caratterizzazione termo-meccanica dei nanocompositi</i>	112
4.1 Nanocompositi a matrice epossidica	113
4.1.1 Proprietà morfologiche	113
4.1.2 Proprietà termiche	117
4.1.3 Proprietà meccaniche	121
4.2 Nanocompositi a matrice epossidica contenenti nanoparticelle di Al ₂ O ₃ funzionalizzate	126
4.2.1 Caratterizzazione nanoparticelle - Analisi FTIR	126
4.2.2 Caratterizzazione nanoparticelle – Analisi TGA	128
4.2.3 Proprietà morfologiche dei nanocompositi	130
4.2.4 Proprietà termiche	132
4.2.5 Proprietà meccaniche	133
4.3 Nanocompositi a matrice siliconica	136
4.3.1 Proprietà morfologiche	136
4.3.2 Proprietà termiche	137
4.3.3 Proprietà meccaniche	139
<i>Capitolo 5- Caratterizzazione elettrica dei nanocompositi</i>	142
5.1 Nanocompositi a matrice epossidica	143
5.1.1 Misure di resistività volumetrica in DC	143
5.1.2 Misure di costante dielettrica e fattore di dissipazione a frequenza industriale (50Hz)	147
5.1.3 Misure in AC: effetto della temperatura	149
5.1.4 Misure in AC: effetto della frequenza-spettroscopia dielettrica	150
5.1.5 Misure in AC: Rigidità dielettrica	155
5.2 Nanocompositi a matrice epossidica contenenti nanoparticelle di Al ₂ O ₃ funzionalizzate	157
5.2.1 Misure di resistività volumetrica in DC	157
5.2.2 Misure in AC: effetto della frequenza-spettroscopia dielettrica	159
5.3 Nanocompositi a matrice siliconica	160
5.3.1 Misure di resistività volumetrica in DC	160
5.3.2 Misure di costante dielettrica e fattore di dissipazione a frequenza industriale (50Hz)	162
5.3.3 Misure in AC: effetto della temperatura	163
5.3.4 Misure in AC: effetto della frequenza-spettroscopia dielettrica	165
5.3.5 Misure in AC: Rigidità dielettrica	166
5.4 Bibliografia	169
<i>Capitolo 6 – Conclusioni</i>	170
6.1 Conclusioni	171

Introduzione

La richiesta sempre maggiore di materie plastiche nei più svariati campi di utilizzo, con l'avvento delle nanotecnologie, ha attirato l'attenzione di molti gruppi sia in ambito scientifico che industriale. Il termine "nanotecnologia" indica la capacità di assemblare e manipolare strutture complesse con dimensioni che spaziano dal nanometro al centinaio di nanometri.

La progettazione di nuovi materiali, l'utilizzo di additivi e nuove e sempre più raffinate metodologie di produzione hanno portato ad uno sviluppo delle caratteristiche e delle proprietà di questa classe di sostanze, tanto che in molti campi, hanno sostituito materiali metallici e ceramici, anche di uso comune (come nel settore automobilistico, ferroviario etc.) grazie alle buone proprietà meccaniche rapportate ad un minor peso e costi di produzione inferiori. I nanocompositi, in tal senso, sono una classe di polimeri innovativa, con prestazioni eccezionali, con proprietà meccaniche, termiche, ottiche, elettriche e chimico-fisiche notevolmente superiori rispetto ai microcompositi particellari tradizionali. Già a bassi contenuti di nanofiller (minori del 5% in peso), infatti, si osservano una notevole resistenza ai solventi, temperatura massima di utilizzo, stabilità termica e dimensionale, resistenza al calore ed alla fiamma e rigidità meccanica, minimizzando inoltre gli effetti indesiderati derivanti dall'aggiunta dei tradizionali additivi inorganici (aumento della densità, diminuzione della processabilità, alterazione della tenacità a frattura, opacità). Ciò che rende interessanti tali materiali è la miscelazione di polimeri e nanoparticelle inorganiche con formazione di un materiale all'interfaccia tra la fase organica ed inorganica con proprietà nuove, intermedie tra le due fasi, tanto da poter parlare di una vera e propria "interfase" dello spessore di alcuni nanometri. Quando le dimensioni della fase inorganica dispersa sono su scala nanometrica, il materiale all'interfase può rappresentare fino al 40-50% del volume dell'intero campione. Le

proprietà dell'interfase giocano, quindi, un ruolo determinante sulle proprietà finali del manufatto composito.

Sono quindi evidenti, da un lato il vantaggio di sviluppare e disporre di tali materiali, visto il largo uso e la grandissima diffusione dei polimeri, dall'altro il tentativo di aumentare le prestazioni per estenderne i settori applicativi. Sebbene nel corso degli ultimi anni siano stati fatti progressi significativi nello sviluppo di nanocompositi con diverse matrici polimeriche e diverse tipologie di filler inorganici, non è stata ancora raggiunta una piena comprensione di questa tecnologia e delle sue potenzialità. Il principale ostacolo allo sviluppo e diffusione massiva dei nanocompositi è rappresentato da problematiche ancora irrisolte riguardo la piena comprensione delle relazioni processo-struttura-proprietà. Come ogni composito, le proprietà finali dei nanocompositi dipendono fortemente dalla disposizione e dall'orientamento dei costituenti inorganici dispersi nella matrice e dalla conseguente sinergia che si realizza tra quest'ultima ed il rinforzo.

Da quanto detto emerge la necessità di una più approfondita comprensione delle relazioni che intercorrono tra tecniche di funzionalizzazione, processo di lavorazione e morfologia del sistema, allo scopo di giungere ad un controllo della struttura del materiale su scala nanometrica e di conseguenza delle proprietà funzionali del nanocomposito.

Questo lavoro di ricerca ha preso spunto dalla necessità di soddisfare i requisiti sempre più stringenti richiesti ai nuovi prodotti nel settore dei trasporti. In particolare nel settore ferroviario-ferrotranviario l'attenzione si è rivolta alla definizione di componenti multifunzionali in grado di soddisfare requisiti ottimali di comportamento strutturale, ottimizzazione delle proprietà estetiche, proprietà termiche, isolamento elettrico, sicurezza in condizioni critiche di temperatura ed impatto ambientale (infiammabilità, propagazione della fiamma, emissione fumi tossici), ottimizzazione dei costi in fase di investimento ed infine riduzione dei costi nell'intero ciclo di vita del manufatto (manutenzione, upgrading, revamping). Una risposta concreta a

queste problematiche possono fornirla i nanocompositi a matrice polimerica. Tali materiali, grazie alla loro particolare struttura, sono in grado di fornire proprietà meccaniche specifiche (rigidezza, resistenza) superiori rispetto alle più comuni leghe metalliche e perciò si presentano come eccellenti candidati nelle applicazioni high tech in ambito trasporti.

Obiettivo del presente progetto di ricerca è lo studio e la messa a punto di un sistema di isolamento per avvolgimenti di motori di grande potenza per la trazione elettrica, attraverso l'adozione di nanocompositi polimerici, a matrice termoindurente con elevata resistenza alla sollecitazione termica ed una buona tenuta dielettrica e rinforzi inorganici con elevata conducibilità termica, che mediante processi di impregnazione a vuoto e pressione concorrono a realizzare il sistema di isolamento desiderato. Il processo utilizzato per l'impregnazione di macchine elettriche rotanti, noto come V.P.I. (vacuum pressure impregnation) consiste nel sottoporre i particolari da impregnare in autoclave ad un vuoto spinto, nell'introdurre la resina sottovuoto e nell'esercitare, poi, la pressione sulla resina stessa mediante aria secca o gas inerti.

L'attenzione rivolta al sistema di isolamento, basato su resine di impregnazione, nasce dalla esigenza, sempre più sentita in campo internazionale, di costruire motori elettrici di grande potenza (intorno ai 140KW) in classe termica più elevata per il trasporto ferroviario; in particolare per quello metropolitano dove sono molto ambite le diminuzioni dei pesi e degli ingombri e la maggiore affidabilità che ne deriva. Il maggiore sfruttamento della potenza porta inevitabilmente ad incrementi di temperatura negli avvolgimenti a cui bisogna far fronte con sistemi di isolamento di classe termica più elevata; pertanto più elevato è il limite di funzionamento in temperatura della resina, più il motore può risultare compatto, riducendone peso ed ingombro.

L'impregnazione di motori elettrici per la trazione (figura I.1) mediante resine termoindurenti è una pratica consolidata per ottenere una protezione da

danneggiamenti meccanici e per preservare i componenti da ambienti di esercizio aggressivi.



Figura I.1 - Fase di impregnazione di statori di motori elettrici.

La scelta di utilizzare resine per l'impregnazione ha lo scopo di riempire tutti i vuoti presenti nei vari strati di isolamento, di aumentare il potere dielettrico e soprattutto di garantire una stabilità meccanica. Per una buona impregnazione è fondamentale che il sistema scelto soddisfi le seguenti caratteristiche:

- ✓ **Viscosità:** si preferisce una viscosità bassa in quanto più fluida è la resina e più facilmente penetra, ma è pur vero che più facilmente può fuoriuscire. Per una facile impregnazione, si considera un valore ottimale di viscosità pari a 400-600 cPs a 25°C;
- ✓ **Assenza di solventi:** è opportuno che la resina sia priva di solventi; qualora essi siano presenti è necessario che prendano parte alla reazione di reticolazione, al fine di evitare formazione di bolle e microcavità che potrebbero plasticizzare la matrice e ridurre di conseguenza la temperatura di transizione vetrosa T_g della resina;
- ✓ **Gel time:** si preferiscono tempi di gelazione bassi (tempo occorrente perchè la resina da fluida diventi gelatinosa) in modo che la resina non possa più sgocciolare durante l'indurimento.

Infatti, durante la polimerizzazione a caldo (150-210°C), nella fase iniziale la resina si riscalda, diventa molto fluida e manifesta la tendenza a sfuggire

dall'isolamento da tutte le possibili aperture creando vuoti dannosi per la tenuta dielettrica. Se il tempo di gelificazione è lungo la resina ha tutto il tempo di fuoriuscire, ma se è breve lo sgocciolamento viene impedito dalla consistenza gelatinosa che assume la resina. Valori ottimali sono: a 100°C 25-35min, a 120°C 20-30min, a 200°C 20-25min, a 180°C 35-40min;

- ✓ **Pot life:** ovvero un lungo tempo di utilizzo, durante il quale la resina catalizzata mantiene una viscosità abbastanza bassa da poter essere processata;
- ✓ **Ottime caratteristiche dielettriche;**
- ✓ **Ottima bagnabilità** e facilità di penetrazione, ovvero la tendenza della resina a penetrare negli isolamenti per capillarità. Questa caratteristica si determina misurando l'angolo che forma la goccia di resina a contatto con il materiale da impregnare; quanto più piccolo è l'angolo di contatto maggiore è la bagnabilità.

Tuttavia i materiali polimerici, pur esibendo buone prestazioni dal punto di vista termico e meccanico, hanno una bassa conducibilità termica, ossia scarsa abilità nel trasmettere il calore. Al fine di superare tale limite, l'utilizzo di nanoparticelle ceramiche con elevata conducibilità termica rende possibile l'allontanamento del calore generato durante l'esercizio delle macchine elettriche rotanti, come generatori, trasformatori, motori etc. Questo calore generato a seguito dell'effetto combinato di stress meccanici, termici ed elettrici, se non dissipato, potrebbe inficiare la struttura e l'integrità del manufatto finale. Pertanto l'effetto di miglioramento della conducibilità termica, con l'aggiunta dei nanofillers, e del mantenimento delle proprietà di isolamento elettrico, garantite dalla matrice termoindurente, è auspicabile con la messa a punto dei nanocompositi a matrice termoindurente e rinforzo inorganico.

Non sempre però la combinazione di nanocariche inorganiche disperse in matrici polimeriche garantisce la realizzazione di nanocompositi con proprietà interessanti. Nella prospettiva di sintetizzare un nanocomposito a partire da

componenti di diversa natura è necessario intervenire sulla compatibilità polimero-carica. Nel caso di particelle inorganiche, come silice (SiO_2), allumina (Al_2O_3) e biossido di titanio (TiO_2), ciò si traduce nel fornire un carattere organofilo alle particelle mediante una funzionalizzazione superficiale in grado di promuovere l'intima miscelazione con polimeri di natura idrofoba. Un trattamento superficiale delle particelle inorganiche è stato realizzato mediante l'utilizzo di "agenti di coupling", ovvero promotori di adesione tra il materiale organico, polimero, e le particelle inorganiche con reazioni di "silanizzazione" o condensazione tra i gruppi ossidrilici OH del substrato e del silano.

L'attività di ricerca è stata svolta in collaborazione con l'Istituto dei Materiali Compositi e Biomedici (IMCB) del CNR presso la sede di Portici, con l'azienda dei trasporti "Ansaldo Breda S.P.A." presso la sede di Napoli, con i laboratori del Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione e del Dipartimento di Ingegneria Elettrica dell'Università Federico II di Napoli.

Per quanto riguarda i materiali impiegati, come già accennato, si sono usate matrici polimeriche termoindurenti, epossidiche e siliconiche con caratteristiche tali da soddisfare i requisiti richiesti per l'impregnazione VPI di componenti di motori elettrici. L'impregnazione di motori elettrici mediante resine termoindurenti è una pratica consolidata per ottenere una protezione da danneggiamenti meccanici e per preservare i componenti da ambienti di esercizio aggressivi. Le nanocariche impiegate sono nanoparticelle ceramiche di allumina (Al_2O_3), biossido di titanio (TiO_2) e silice (SiO_2) con buone proprietà dielettriche e con buona conducibilità termica in modo da conferire ai compositi finali le desiderate prestazioni sia termiche che dielettriche.

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, che è contenuta nel Capitolo 1. Se ne introducono struttura, modalità di sintesi ed applicazioni di interesse industriale. A questo si descrive lo stato dell'arte delle proprietà tipiche dei nanocompositi riportate in letteratura, siano esse meccaniche, termiche, elettriche o altre proprietà fisiche. Nel Capitolo 2 seguirà una trattazione dei polimeri termoindurenti con le loro proprietà e le principali tecniche di polimerizzazione. Un riferimento particolare sarà rivolto alla classe delle resine epossidiche e silconiche, impiegate in questo lavoro di tesi. 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. La prima parte contiene una descrizione delle matrici termoindurenti e delle nanoparticelle utilizzate, con riferimento alla procedura di funzionalizzazione delle nanoparticelle. Segue la seconda parte con la descrizione dei 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. Infine l'ultima parte è dedicata alle apparecchiature e procedure sperimentali. La discussione dei risultati sperimentali sarà descritta nei due capitoli successivi. Nel capitolo 4 si descriverà la caratterizzazione termica e meccanica dei compositi, mentre nel capitolo 5 ci sarà una trattazione dei risultati ottenuti dalla caratterizzazione elettrica.

Nel capitolo 6 saranno infine riportate le conclusioni e gli sviluppi futuri dell'attività di ricerca.

Capitolo 1 – I Nanocompositi

In questo capitolo sarà presentata una breve trattazione dei nanocompositi, le loro proprietà, i processi di produzione e le applicazioni industriali, con particolare attenzione ai nanocompositi a matrice termoidurente.

1.1 Nanocompositi

Le nano-scienze e le nano-tecnologie costituiscono un nuovo approccio scientifico e tecnologico finalizzato a controllare la struttura e il comportamento fondamentale della materia a livello atomico e molecolare. Dal punto di vista concettuale, il termine nanotecnologie rimanda quasi alla scala degli atomi e delle molecole e alle nuove proprietà che possono essere comprese e controllate operando in questo campo. Tali proprietà possono essere utilizzate e sfruttate su scala microscopica, per sviluppare ad esempio materiali e dispositivi caratterizzati da nuove funzioni e prestazioni. Negli ultimi anni i nanomateriali sono stati oggetto di enorme interesse ed è comunemente diffusa l'idea che possano provocare una vera e propria rivoluzione tecnologica al pari dell'avvento dell'elettronica e dell'informatica. Per capire quanto concrete siano le aspettative, basti pensare che nel 1997 negli USA i finanziamenti per la ricerca e sviluppo di nuovi materiali ammontavano a 116 milioni di dollari e che nel giro di soli tre anni sono aumentati a 270 milioni di dollari e che tutt'ora sono in crescita. Cifre analoghe sono state investite in Europa e Giappone.

La varietà di nanomateriali e delle matrici in cui possono essere dispersi è elevata, per questo le potenziali applicazioni riguardano diversi settori di attività, dall'agroalimentare all'energia e ambiente, dai mezzi di trasporto alla farmaceutica e biomedicale, dalla meccanica ed elettromeccanica, al tessile e abbigliamento, dalla chimica e petrolchimica all'elettronica e alle tecnologie dell'informazione.

I nanocompositi a matrice polimerica (termoplastica o termoindurente) rappresentano una nuova classe di materiali, in qualche modo alternativa ai materiali compositi tradizionali, caratterizzati dall'aver almeno una delle dimensioni caratteristiche del rinforzo disperso dell'ordine del centinaio di nanometro ed un elevato rapporto tra area superficiale e volume, con conseguente prevalenza delle caratteristiche degli atomi di superficie su quelle degli atomi interni.

I materiali compositi particellari di tipo tradizionale, sono costituiti da particelle di rinforzo (filler) disperse in una matrice che può essere di diversa natura. Queste particelle vengono aggiunte al polimero liquido e disperse in maniera omogenea, ma presentano dimensioni che in genere sono comprese tra il micron e le decine di micron. Tali materiali, quindi, sono caratterizzati da un miglioramento delle caratteristiche meccaniche generalmente associato ad un aumento della densità del materiale e ad una complicazione delle fasi di lavorazione.

L'utilizzo di filler di dimensioni nanometriche (nanofiller) permette di raggiungere un elevato grado di dispersione del filler nella matrice e un elevatissimo rapporto volume/superficie del rinforzo; in questo modo si ottiene un consistente miglioramento delle proprietà mantenendo una lavorabilità del materiale simile a quello di partenza. Le proprietà a cui si fa riferimento includono:

- migliorate proprietà meccaniche quali resistenza, modulo, rigidità e stabilità dimensionale;
- diminuzione della permeabilità ai gas, all'acqua, al vapor d'acqua e agli idrocarburi;
- maggiore stabilità termica;
- ritardo di fiamma ed emissioni ridotte di fumo;
- resistenza chimica;
- aspetto superficiale e resistenza all'abrasione;

- modifica delle proprietà elettriche.

Uno degli aspetti sicuramente più interessanti dell'utilizzo di nanofiller è la possibilità di ridurre drasticamente la quantità da aggiungere al polimero, minimizzando gli effetti indesiderati determinati dall'aggiunta dei tradizionali additivi inorganici (aumento della densità, diminuzione della processabilità e modifica dell'aspetto superficiale del polimero). Per esempio, per garantire prestazioni comparabili di rinforzo, è sufficiente una carica del 5-6% in peso di nanofiller, contro percentuali maggiori del 20% in peso di un filler classico. Le "nanocariche" impiegate nei nanocompositi a matrice polimerica possono presentarsi come nanoparticelle lamellari se caratterizzati da una sola dimensione dell'ordine dei nanometri, nanoparticelle bidimensionali (nanotubi o whiskers) se due delle tre dimensioni sono nell'ordine dei nanometri, formando una struttura allungata, ed infine nanoparticelle isodimensionali se le tre dimensioni sono dell'ordine del nanometro. Esempi di quest'ultima categoria sono le nanoparticelle sferiche di silice SiO_2 , allumina Al_2O_3 , carbonato di calcio CaCO_3 , biossido di titanio TiO_2 etc.

Una caratteristica morfologica di fondamentale importanza nella comprensione della relazione che intercorre tra struttura e proprietà dei nanocompositi è il rapporto area superficiale/volume dei nanorinforzi (i cosiddetti nanofillers). Quando si passa da microfillers a nanofillers si registrano significativi cambiamenti nelle proprietà fisiche dei materiali, dal momento che cambia il rapporto area superficiale/volume dei filler utilizzati. A parità di composizione, un nanocomposito presenta sostanzialmente proprietà differenti da un composito convenzionale [1]. Nel caso di rinforzi quali particelle e fibre, l'area superficiale per unità di volume è inversamente proporzionale al diametro del materiale, così, più piccolo è il diametro più grande è l'area superficiale per unità di volume [2]. Come è illustrato nella figura 1.1, per i materiali rinforzati con fibre e lamelle, il rapporto S/V è dominato, in particolare per i nanomateriali, dal primo termine dell'equazione, mentre il secondo termine (2/l e 4/l) è trascurabile. Pertanto un cambiamento

nel diametro delle particelle, spessore delle lamelle o diametro del materiale fibroso dal range micrometrico a quello nanometrico, influenza il rapporto S/V di tre ordini di grandezza [3].

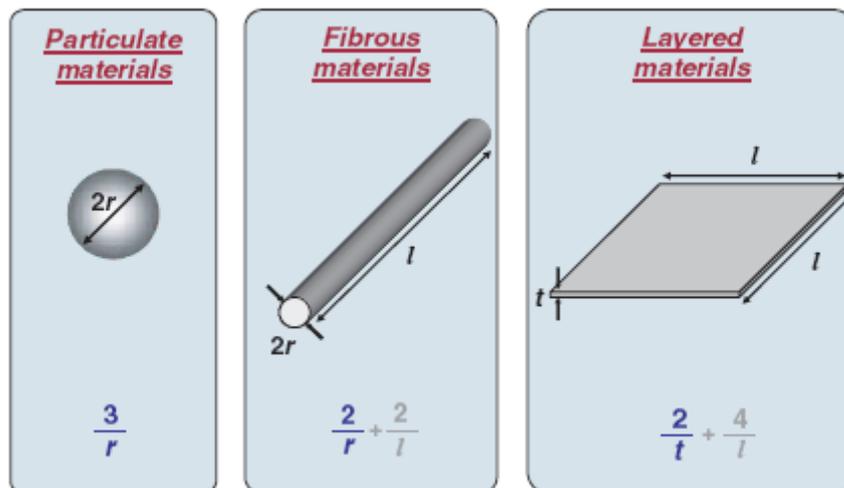


Figura 1.1– Rapporto superficie/volume per differenti geometrie dei rinforzi [3].

Le proprietà dei nanocompositi sono influenzate dalla dimensione della fase dispersa (rinforzo) e dal grado di miscelazione tra rinforzo e matrice polimerica. Significative differenze nelle proprietà dei nanocompositi possono essere ottenute a seconda della natura delle due fasi utilizzate (silicati lamellari o nanofibre e matrice polimerica) e del metodo di preparazione [4]. Per esempio, come si osserva nella figura 1.2, l'utilizzo di silicati lamellari come rinforzo porta alla formazione di tre tipi di strutture composite.

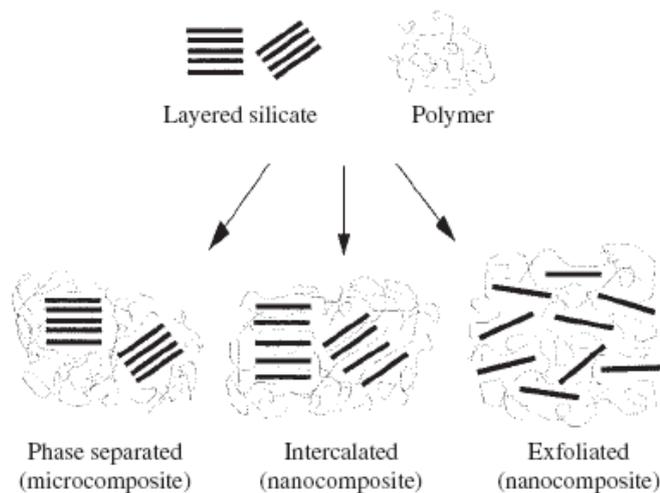


Figura 1.2 – Schema delle tre principali tipologie di composito polimero-silicato lamellare [5].

Quando il polimero non è 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, 6, 7, 2, 8, 9, 10-13, 14-16]. Quest'ultima configurazione è di particolare interesse in quanto massimizza le interazioni tra filler e polimero, con evidenti miglioramenti di molte proprietà fisico-meccaniche [6,7,17,2, 8,9,18,19, 10-13, 20, 14, 15]

1.2 Matrici polimeriche e tipologie di filler

Le matrici polimeriche utilizzate nella preparazione dei nanocompositi possono essere classificate come poliolefine, termoplastici polari, termoindurenti e copolimeri. Una lista dettagliata è riportata in tabella 1.1.

Tabella 1.1- Polimeri per la preparazione di nanocompositi.

Tipologia	Polimeri e riferimenti
Poliiolefine	Polietilene (PE) [6], polipropilene (PP) [7], polistirene (PS) [17], polivinilcloruro (PVC) [2], polimetilmetacrilato (PMMA) [3], poly-n-butilmetacrilato (PBMA) [22], poliammidi (PA66 ePA6) [4, 5]
Termoplastici polari	Policarbonato (PC) [8], poli-eter-eterchetone (PEEK) [9], polietilentereftalato (PET) [18], poli- ϵ -caprolattone (PCL) [23]
Termoindurenti	Poliesteri [19], epossidici [24], poliuretani (PU) [10], poliimmidi (PI) [11], polibutadiene [12], fenolici [13], gomme [20]
Copolimeri	Etilen-vinil alcol (EVA) [25]

Le tipologie di filler per la preparazione di nanocompositi sono raggruppabili in tre categorie (figura 1.3):

- Lamelle con una sola dimensione dell'ordine del nanometro. La famiglia dei fillosilicati lamellari (o clay) rappresenta il rinforzo maggiormente utilizzato, in particolare la montmorillonite (MMT) sia perché facilmente reperibile in natura a costo basso sia perché mostra una morfologia con un elevato rapporto di forma e quindi impartisce buona rigidità ai materiali compositi. Altre clays come ectorite e mica sono state introdotte nei polimeri [26, 27]. I clay mostrano elevati rapporti di forma e ogni strato ha uno spessore approssimativamente di 1 μm . Molti strati sono legati insieme da deboli forze di Van der Waals per formare le particelle di argilla.
- Nanotubi con due dimensioni nanometriche. I nanotubi di carbonio (CTNs) possono essere considerati come cilindri cavi ottenuti arrotolando su se stessi fogli di grafene dove gli atomi di carbonio formano un network esagonale con struttura a nido d'ape. Ci sono due tipi di nanotubi: a parete singola (SWCTN) o multipla (MWCNT). Grazie all'elevato

rapporto di forma, alle dimensioni nanometriche nel diametro e alle loro proprietà fisiche (elevata resistenza meccanica, buone proprietà termiche ed elettriche), i CTNs sono stati considerati importanti rinforzi per i nano compositi.

- Nanoparticelle con tutte e tre le dimensioni nanometriche. Le nanoparticelle sono state definite come particelle aventi diametro inferiore ai 100nm [28], ed includono metalli (Al, Fe, Au, Ag, etc.), ossidi metallici (ZnO [29], Al₂O₃ [30], CaCO₃ [7], TiO₂, etc.) ed infine ossidi non metallici come la silice SiO₂ [31]. A differenza dei nano compositi basati su clay e nanotubi, quelli con questo tipo di nano particelle sono isotropi e non hanno problemi connessi alla loro orientazione.

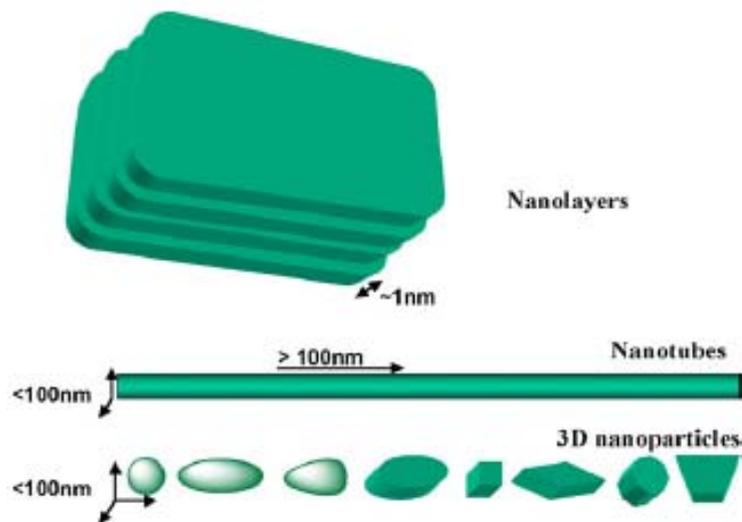


Figura 1.3 – *Differenti tipologie di nanorinforzi [67].*

Numerosi sono in letteratura i lavori relativi ai nanocompositi polimerici e le prime applicazioni commerciali degli stessi risalgono al 1991 con l'utilizzo del nylon 6/clay per la preparazione del nanocomposito per la Toyota nel settore automobilistico [32]. Anche se la maggior parte degli studi sui nanocompositi è stata concentrata su rinforzi lamellari tipo clay, poca ricerca è stata focalizzata sulle nanoparticelle come possibile rinforzo. Questo lavoro di tesi

concentra la sua attenzione sui nanocompositi a matrice termoindurente rinforzati con nanoparticelle sferiche.

1.3 Principali metodi di preparazione

La preparazione dei nanocompositi polimerici è resa complicata dall'enorme sviluppo superficiale delle nanocariche e quindi dalla loro spiccata attitudine ad aggregarsi, mediante forze interparticellari di Wan der Waals, forze capillari e di natura elettrostatica, per abbassare il proprio contenuto di energia libera di superficie. Il requisito fondamentale richiesto consiste nel fatto che le nanoparticelle devono essere singolarmente disperse nella matrice polimerica. Perciò l'aspetto preparativo è al centro dell'attività di ricerca in questo settore, in quanto soltanto pochi metodi sono attualmente disponibili per la preparazione dei nanocompositi polimerici e spesso anche piccole differenze preparative possono influenzare le proprietà del composito. In particolare nel campo dei termoindurenti è molto importante anche l'effetto della presenza di nanocarica e del suo trattamento superficiale sull'andamento della reazione di polimerizzazione.

La preparazione dei nanocompositi influenza la distribuzione e dispersione delle cariche. La distribuzione delle nanocariche descrive l'omogeneità in tutto il campione, la dispersione delle nanocariche, invece, descrive il livello di agglomerazione. La figura 1.4 illustra schematicamente gli stati di dispersione e distribuzione delle nanocariche: (a) buona distribuzione ma scarsa dispersione, (b) scarsa distribuzione e dispersione, (c) scarsa distribuzione ma buona dispersione e (d) buona distribuzione e dispersione. Senza un'adeguata dispersione e distribuzione di nanocariche, l'elevata area superficiale che è responsabile delle proprietà uniche dei nanofiller non è disponibile ed anche gli aggregati possono agire come difetti e deteriorare le proprietà del composito finale.

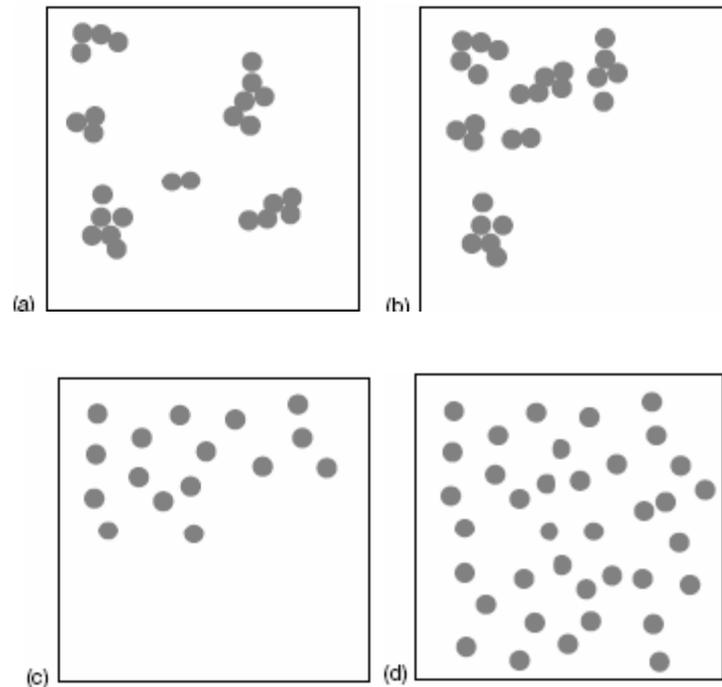


Figura 1.4 – *Illustrazione schematica degli stati di dispersione e distribuzione delle nanocariche [68].*

La qualità della dispersione delle nanocariche nella matrice polimerica determina l'efficacia nel miglioramento delle proprietà meccaniche, elettriche, termiche, di impermeabilità, etc [69].

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

- **Polimerizzazione in situ** [27, 33-40]: 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 1.5 rappresenta le varie fasi del processo [27]. Il primo step prevede che il filler venga addizionato al monomero, eventualmente utilizzando metodi di agitazione/sonicazione che ne favoriscano la dispersione fine e che venga lasciato 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.

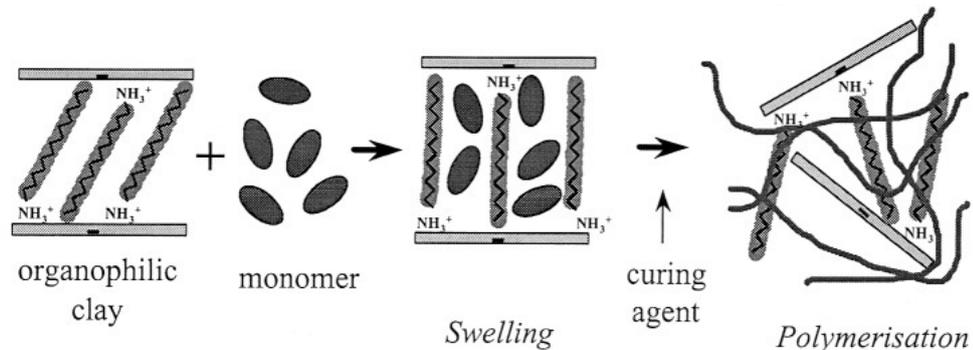


Figura 1.5 – Metodo di sintesi per polimerizzazione in situ [27].

La driving force di una sintesi di questo tipo è legata alla polarità del monomero: nel caso delle argille, l'elevata energia superficiale 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 polietilene tereftalato (PET).

- **Intercalazione del polimero in soluzione** [27, 33, 40, 41]: prevede l'uso di solventi polari, in grado di originare nanocompositi intercalati secondo lo schema in figura 1.6. Ad esempio, si disperde un'argilla modificata organicamente in un solvente come il toluene, la N,N-dimetilformamide. 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 si intercali tra le gallerie delle particelle d'argilla. Infine si rimuove il solvente, di norma sottovuoto.

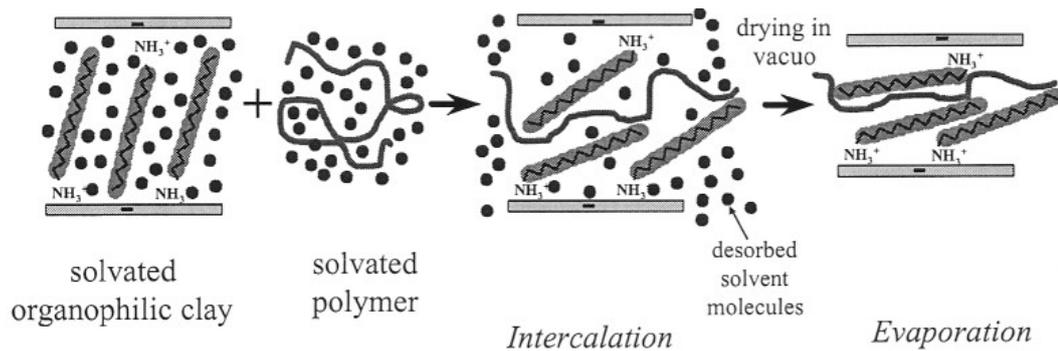


Figura 1.6 – Metodo di sintesi per intercalazione del polimero in soluzione [27].

Con tale metodo sono stati sintetizzati nanocompositi a base di polietilene ad alta densità (HDPE), polimmidi, resine epossidiche, cristalli liquidi polimerici nematici [33, 42, 43], 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.

- **Polimerizzazione per intercalazione diretta del polimero fuso** [27, 33, 35-37, 40, 41, 44]: 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 1.7. 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.

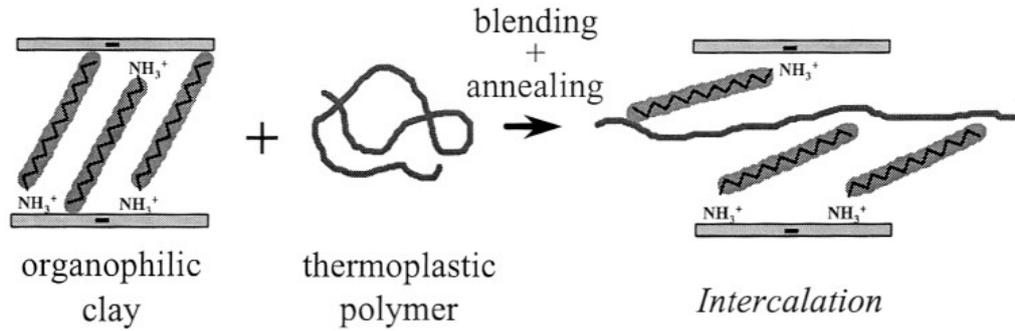


Figura 1.7 – Metodo di sintesi per intercalazione diretta del polimero fuso [27].

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.

Focalizzando l'attenzione sui polimeri termoindurenti, che riguardano il presente 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 come metodologia di polimerizzazione quella in situ. Li et al.[70] hanno utilizzato la polimerizzazione in-situ di un monomero in nanotubi di carbonio modificati per la produzione di nanocompositi polimerici.

Per la preparazione di nanocompositi particellari sono state utilizzate varie tecniche di dispersione sia singole che combinate: miscelazione meccanica [71-73] sonicazione [74,75] e miscelazione tramite solventi [73, 76]. Nel caso di nanoparticelle di silice la dispersione in resina epossidica è avvenuta mediante combinazione di miscelazione meccanica e sonicazione per la realizzazione di nanocompositi con migliorate proprietà termiche e meccaniche.

1.4 Proprietà dei nanocompositi ed applicazioni

Numerose sono le pubblicazioni in letteratura che descrivono i benefici prestazionali e le problematiche specifiche relative ai nanocompositi [45, 46].

La maggior parte delle ricerche è stata finora orientata a nanocompositi a matrice termoplastica. Questo è giustificabile sulla base della larga diffusione industriale dei polimeri termoplastici, ad esempio nel settore dei beni di consumo e automotive, ma anche per i notevoli incrementi prestazioni a costo relativamente basso ottenibili dalla nanomodificazione [27, 47, 48].

Recentemente la comunità scientifica ha comunque dedicato attenzione anche ai polimeri termoindurenti [49, 50, 51] in vista di un loro possibile utilizzo come matrici per laminati trifasici rinforzati con fibre [52, 53, 54]. L'introduzione della tecnologia delle nanoparticelle nel mondo dei polimeri termoindurenti, in primo luogo resine poliesteri insature e resine epossidiche, può portare a disporre di materiali con proprietà fisiche e meccaniche eccezionali. Tra le caratteristiche di questi materiali quella più attraente, da un punto di vista applicativo, è la trasparenza. Macro- e micro-compositi (dimensione media delle particelle di alcuni micron) sono opachi a causa dei fenomeni di diffusione della luce prodotti dalle particelle di rinforzo. E' possibile ovviare a tale inconveniente riducendo la dimensione della carica fino a valori nanometrici (inferiore a 50 nm). I nanocompositi rinforzati con silice risultano pertanto materiali trasparenti ed otticamente isotropi, ma dalle proprietà ottiche modificate rispetto a quelle del polimero non rinforzato.

Lo sviluppo di nuovi adesivi da impiegare in settori strategici quali l'aerospazio e l'automobilistico è un altro campo in cui è prevedibile un'importante utilizzo dei materiali nanostrutturati. Prepolimeri epossidici o acrilati possono, ad esempio, essere fortemente caricati con nanoparticelle, ottenendo bassa viscosità finale e maggiore efficienza del processi di impregnazione, quando si intenda utilizzare resine caricate.

È tuttavia importante sottolineare la pesante influenza che le condizioni di processo possono avere sulle caratteristiche dei nanocompositi. Infatti, per la loro elevata affinità, le nanoparticelle e i nanotubi tendono ad aggregarsi durante lo stampaggio peggiorando le proprietà della resina base invece di migliorarle. Per i nanoclay la situazione è diversa; essi infatti possono essere dispersi nella matrice polimerica ottenendo le tre forme: tattoidi, strati intercalati o strati sfogliati.

Come esempi significativi delle caratteristiche ottenibili attraverso la nanomodificazione di una matrice polimerica, si possono ricordare i risultati ottenuti da Becker et al. [55] che, additivando resina epossidica con percentuali di nanoclays inferiori al 10%, hanno ottenuto un aumento del modulo elastico di oltre il 20% e della tenacità a frattura di oltre il 100%. Wetzel et al. [56] hanno dimostrato i miglioramenti derivanti dalla modificazione di resina epossidica con nanoparticelle di allumina e microparticelle di silicato di calcio in termini di resistenza a flessione, modulo elastico, resistenza ad impatto e ad usura. Aumenti di oltre il 40% della tenacità a frattura sono stati riportati da Adebahr et al. [57] per effetto della dispersione di nanoparticelle di silice in resina epossidica e da Zhang et al. [58] con nanoparticelle di allumina in resina poliestere insatura. La dispersione di circa il 5% di nanoparticelle di carbonato di calcio in un matrice polipropilenica ha prodotto un aumento della resistenza ad impatto del 50% e del modulo elastico del 46% [59].

L'aggiunta di nanoparticelle ceramiche alle resine termoindurenti apporta incrementi prestazionali anche in termini di conducibilità termica [60], dal momento che le resine, come la maggior parte dei polimeri, sono cattivi conduttori di calore [61].

La silice e l'allumina sono nanoparticelle ampiamente utilizzate per le applicazioni elettriche grazie al miglioramento in termini di proprietà meccaniche, termiche ed elettriche che impartiscono ai compositi finali [62]. Singha et al [63] hanno studiato le proprietà elettriche dei nanocompositi

epossidici con nanoparticelle isolanti (Al_2O_3 , TiO_2 and ZnO) a bassi contenuti di carica. Gupta et al [64] hanno valutato la permittività complessa e riportato i risultati dell'analisi dinamico-meccanica per i nanocompositi epossidici con Al_2O_3 . Siegel et al. [65] hanno trovato che le nanoparticelle di TiO_2 omogeneamente disperse nella resina epossidica mediante ultrasuoni, apportano miglioramenti nelle proprietà meccaniche e di resistenza al graffio. Rong et al. [66] hanno dimostrato per i nanocompositi a base di TiO_2 che le performance dal punto di vista dell'usura dipendono significativamente dal grado di dispersione e dall'omogeneità micro strutturale dei fillers.

1.5 Bibliografia

- [1] RTO Lecture Series, EN-AVT-129, May 2005.
- [2] Luo, J.J. and Daniel, I.M.. *Compos. Sci. Technol.*, 63(11), 1607–1616, 2003.
- [3] Thostenson, E., Li, C. and Chou, T., *Journal of Composites Science & Technology*, 65, 491–516, 2005.
- [4] Park, C., Park, O., Lim, J. and Kim, H., *Polymer*, 42, 7465–7475, 2001.
- [5] Alexandre, M. and Dubois, P., *Mater. Sci. Eng. Rep.*, 28, 1–63, 2000.
- [6] Oriakhi, C.O. *Nano Sandwiches*, *Chem. Br.*, 34: 59–62, 1998.
- [7] Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.J., *Mater. Res.*, 8(5), 1174, 1993.
- [8] Gorga, R.E. and Cohen, R.E., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 42(14), 2690–2702, 2004.
- [9] Christopher, O.O. and Lerner, M., *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Vol. 10, 3rd edn., 2001, (Reproduced in part with permission from Elsevier _ 2006.).
- [10] Hussain F., Derrick, D., Haque, A. and Shamsuzzoha, A.M., *Journal of Advanced Materials*, 37(1), 16–27, 2005.
- [11] Chen, J. and Tanguay, M., *Internal Technical Paper for, AMTC, NRC*, 2004.
- [12] Mahfuz, H., Baseer, M.A. and Zeelani, S., *SAMPE Journal*, 41(2), 2005.
- [13] Meyyappan, M. (ed.), *Science and Application*, CRC. 2004, (Reproduced in part with permission from Taylor & Francis, USA _ 2006.)

- [14] Yano, K. and Usuki, A., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 31, 2493–2498, 1993.
- [15] Yano, K., Usuki, A., Okada, A. and Kurauchi, T., *Polymer Prep. (Jpn)*, 32(1), 65, 1991.
- [16] Park, J.H. and Jana, S., *Macromolecules*, 36, 2758–2768, 2003 (Reproduced in part with permission from American Chemical Society _ 2006)
- [17] <http://www.nano.gov/>
- [18] Mazumder, S.K. (ed.), CRC Taylor & Francis, ISBN0-8493-05853, (2002).
- [19] Oceau, M.A., Yousefpour, A. and Hojjati, M., LM-AMTC-0025, 2004.
- [20] Giannelis, E.P., *Adv. Mater.*, 8, 29–35, 1996.
- [22] Schmidt, D., Shah, D. and Giannelis, E.P., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(3), 205–212, 2002.
- [23] Roy, S., Hussain, F., Lu, H. and Narasimhan, K., In: *AIAA Conference Proceedings*, Texas, 2005.
- [24] Fielding, J.C., Chen, C. and Borges, J., In: *SAMPE Symposium & Exhibition*, Long beach, CA, 2004.
- [25] Reichert, P., Kressler, J., Thomann, R., Mulhaupt R. and Stoppelmann, G., *Acta Polymer*, 49(2– 3), 116–123, 1998.
- [26] S. C. Tjong, Y. Z. Meng, A. S. Hay, *Chem. Mater.*, 14, 44 , 2002.
- [27] M. Alexander, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, 28, 1-63, 2000.
28. *Nanoscience and Nanotechnologies*, The Royal Society & the Royal Academy of Engineering, 2004 (Reproduced in part with permission 2005).
- [29] J. Tanga, Y. Wamga, H. Liua, L. A. Belfiore, *Polymer*, 45, 2081, 2004.
- [30] B. J. Ash, R. W. Siegel, L. S. Schadler, *macromolecules*, 37, 1358, 2004.
- [31] C.L. Wu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, K. Friedrich, *Comp. Sci. Tech*, 62, 1327, 2002.
- [32] F.Gao, *Material Today*, 11, 50, 2004.
- [33] J. W. Gilman, *Appl Clay Sci*, 15, 31, 1999.
- [34] M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. H. Kim, T. Kotaka, H. Tateyama, *Polymer*, 41, 3887, 2000.
- [35] N. Ogata, S. Kawage, T. Ogihara, *Polymer*, 38(29), 5115, 1997.
- [36] S. W. Kim, W. H. Jo, M. S. Lee, M. B. Ko, J. Y. Jho, *Polymer*, 42, 9837, 2001.

- [37] D. J. Shu, Y. T. Lim, O. O. Park, *Polymer*, 41, 8557, 2000.
- [38] E. Duguet, *Introduction to Hybrid Organic-Inorganic Materials*, Chap. 6, University of Bordeaux, 2000.
- [39] E. P. Giannelis, *JOM* 28, 1992.
- [40] X. Kornmann, *Synthesis and characterisation of thermoset-clay nanocomposites*, PhD Thesis, Division of Polymer Engineering, Lulea University of Technology, Lulea, 2000.
- [41] S. J. Dahman, *New Plastic Asia 2000*, 7th March 2000.
- [42] X. Fu, S. Qutubuddin, *Polymer*, 42, 807, 2001.
- [43] K. Jordens, Chap. 6, 182, 1999.
- [44] A. Oya, Y. Kurokawa, H. Yasuda, *J Mater Sci.*, 35, 1045, 2000.
- [45] Ray S.S., Okamoto M., *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539-1641, 2003.
- [46] Ajayan P. M., Schadler L.S., Braun P.V., Wiley-VCH Verlag Weinheim German, 2003.
- [47] Kim J. H., Koo C. M., Choi Y. S., Wang K. H., Chung I. J., *Polymer*, 45, 7719-7727, 2004.
- [48] Xiong J., Liu Y., Yiang X., Wang X., *Polym Degrad Stabil*, 86, 549-555, 2004.
- [49] Adebahr T, Roscher C., Adam J., *European Coatings Journal*, n 4, 144-149, 2001.
- [50] Zhang M., Singh R.P., *Mater Lett*, 58, 408-412, 2004.
- [51] Lam C.K., Lau K.T., Cheung H.Y, Ling H.Y, *Mater Lett*, 59, 1369-1372, 2005.
- [52] Timmerman J. F., Hayes B. S., Seferis J. C., *Compos Sci Technol*, 62, 1249-1258, 2002.
- [53] Haque A., Shamsuzzoha M., Hussain F., Dean D., *J Compos Mater*, 37, 1821-1837, 2003.
- [54] Chisholm N., Mahfuz H., Rangari V. K., Ashfaq A., Jeelani S., *Compos Struct*, 67 115–124, 2005.
- [55] Becker O., Varley R., Simon G., *Polymer*, 43, 4365-4373, 2002.
- [56] Wetzel B., Hauptert F., Zhang M.Q., *Compos Sci Technol*, 63, 2055-2067, 2003.
- [57] Adebahr T, Roscher C., Adam J., *European Coatings Journal*, n 4, 144-149, 2001
- [58] Zhang M., Singh R.P., *Mater Lett*, 58, 408-412, 2004.

- [59] Chan C.M., Wu J., Li J.X., Chenung Y.K., *Polymer*, 43, 2981-2992, 2002.
- [60] L.Fan, B.Su, J.Qu, C.P. Wong, 9th Int'l Symposium on Advanced Packaging Materials, 193-199, 2004.
- [61] G. Lee, M. Park, J. Kim, J. Ik Lee, H. Yoon, *Composites A* 37, 727-734, 2006.
- [62] R. Kochetov, T. Andritsch, U. Lafont, P.H.F. Morshuis, J.J. Smit, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 523-526, 2009.
- [63] S.Singha, M. Joy Thomas, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 15, 12-23, 2008.
- [64] P. Maity, P.K. Poovamma, S. Bassu, V. Parameswaran, Nandini Gupta, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 16, 1481-1488, 2009.
- [65] Ng CB., Schadler LS., Siegel RW., *Nanostructured Materials*, 12, 507, 1999.
- [66] Rong MZ., Zhang MQ., Liu H., Zeng HM., Wetzal B., Friedrich K., *Ind. Lubric. Tribol.*, 53, 72, 2001.
- [67] *Progress in Polymer Science*, 34, 479–515, 2009.
- [68] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [69]. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature*, 442, 282-286, 2006.
- [70] Li, X.; Wu, B.; Li, H.; *Letter to the Editor/Carbon*, 411, 1645, 2002.
- [71] W.P. Liu, S.V. Hoa, and M. Pugh, *Comp. Sci. Techn.*, 65, 2364, 2005.
- [72] R. Velmurugan and T.P. Mohan, *J. Mater. Sci.*, 39, 7333, 2004.
- [73] W.P. Liu, S.V. Hoa, and M. Pugh, *Comp. Sci. Technol.*, 65, 307, 2005.
- [74] S. McIntyre, I. Kaltzakorta, J.J. Liggat, R.A. Penthrick, and I. Rhoney, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8573, 2005.
- [75] H. Miyagawa, R.J. Jurek, A.K. Mohanty, M. Misra, and L.T. Drzal, *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, 37, 54, 2006.
- [76] Q. Chen, R.W. Xu, J. Zhang, and D.S. Yu, *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 1878, 2005.

Capitolo 2 – Resine termoindurenti

In questo capitolo sarà presentata una descrizione dei polimeri termoindurenti, delle loro proprietà, dei meccanismi di polimerizzazione, con particolare interesse alla classe delle resine epossidiche e siliconiche, oggetto del lavoro di tesi in quanto ampiamente utilizzate in applicazioni elettriche come isolanti. Inoltre seguirà una trattazione sulle proprietà termiche ed elettriche dei polimeri in relazione alla propria struttura.

2.1 Resine termoindurenti

Le resine termoindurenti sono un'importante classe di polimeri che quando riscaldati diventano permanentemente ed irreversibilmente materiali rigidi che non rammoliscono a seguito di ulteriore riscaldamento [1]. L'energia termica favorisce la formazione di legami covalenti, chiamati cross-links, tra catena e catena dando origine a polimeri reticolati; questi legami tengono insieme le catene per resistere ai moti vibrazionali e rotazionali ad alta temperatura. Riscaldamenti a temperature elevate potrebbero causare la rottura dei cross-links e di conseguenza la degradazione del polimero. La reazione di reticolazione blocca irreversibilmente la mobilità molecolare e quindi, i polimeri termoindurenti una volta formati, non sono più suscettibili di modifiche. Sono generalmente materiali più duri e più resistenti dei termoplastici, con una maggiore stabilità dimensionale e sono più adatti per applicazioni ad alta temperatura. Essi sono generalmente costituiti da due componenti: un prepolimero e l'agente di cura o "hardener", usato come iniziatore delle reazioni chimiche di polimerizzazione in cui il prepolimero forma un network tridimensionale con un peso molecolare maggiore. In questa struttura finale le catene principali del prepolimero sono unite mediante crosslinks realizzati dall'agente di cura. Il processo di reticolazione o cura può essere attivato mediante calore, reazioni chimiche o irradiazione, a seconda della natura chimica dei reattivi. Per esempio nelle resine epossidiche il

prepolimero possiede un anello ossiranicico o epossidico, che è un gruppo funzionale fortemente reattivo e tipici agente di cura possono essere diammine alifatiche o aromatiche o anidridi ciclo alifatiche, etc. Le proprietà finali dei polimeri termoindurenti dipendono direttamente dalle condizioni con cui il monomero viene trasformato nel network tridimensionale finale. Molte tecniche differenti sono state sviluppate per la sintesi di vari tipi di polimeri termoindurenti disponibili sul mercato.

La classificazione tradizionale delle reazioni di polimerizzazione per i termoindurenti [2] prevede la distinzione in due categorie:

- Polimerizzazione a catena: si tratta di un processo veloce, che una volta attivato con la presenza di un iniziatore, continua per addizioni successive senza la formazione di sottoprodotti. Si possono avere due tipologie di polimerizzazione a catena: polimerizzazione radicalica e ionica a seconda della natura del gruppo reattivo che inizia la polimerizzazione. Può essere un radicale libero o uno ione.
- Polimerizzazione a stadi: è un processo che avviene mediante stadi in cui uno o più gruppi funzionali di ogni monomero, reagiscono insieme per costruire molecole con un elevato peso molecolare. In questo caso nessun iniziatore è necessario per la reazione, e tutti i monomeri possono reagire allo stesso tempo. Appartengono a questa categoria la policondensazione e la polimerizzazione con apertura dell'anello (*ring-opening polymerization*). Quest'ultima tecnica di polimerizzazione è di particolare interesse perché molti termoindurenti sono formulati a partire da essa; in particolare le resine epossidiche dove l'apertura dell'anello avviene o per omopolimerizzazione a temperature elevate, o per aggiunta di altri componenti reattivi come ammine, anidridi e acidi di Lewis [3].

La mobilità delle catene polimeriche nei termoindurenti è fortemente vincolata da un numero elevato di reticolazioni esistenti. Infatti durante il processo di produzione subiscono modifiche chimiche irreversibili associate alla creazione di legami covalenti trasversali tra le catene dei pre-polimeri di partenza. La

densità delle interconnessioni e la natura dipendono dalle condizioni di polimerizzazione e dalla natura dei precursori: generalmente essi sono sistemi liquidi, o facilmente liquefacibili a caldo, costituiti da composti organici a basso peso molecolare, spesso multifunzionali, chimicamente reattivi, a volte in presenza di iniziatori o catalizzatori. Nella maggior parte dei casi le resine termoindurenti subiscono una polimerizzazione in situ mediante reazioni di policondensazione e poliaddizione [2] che li trasformano in termoindurenti ovvero in complesse strutture reticolate tridimensionali vetrose, insolubili nei solventi più comuni, infusibili e degradabili se riscaldate ad altissime temperature. Molte formulazioni richiedono la presenza di un comonomero, definito generalmente agente indurente, dotato di due o più gruppi funzionali reattivi, e/o di calore e/o di radiazioni elettromagnetiche per reticolare.

La reazione di reticolazione o cura inizia con la formazione e la crescita lineare di catene polimeriche che presto iniziano a ramificare. Man mano che la cura procede il peso molecolare cresce rapidamente e le dimensioni molecolari aumentano perchè molte catene iniziano a legarsi covalentemente tra di loro creando un network di peso molecolare infinito. La trasformazione da un liquido viscoso ad un gel elastico, chiamata *gelificazione*, è improvvisa ed irreversibile e comporta la formazione della struttura originaria del network tridimensionale. Prima della gelificazione, in assenza di agente reticolante, le catene polimeriche sono separate tra di loro o interagiscono solo in virtù di deboli forze intermolecolari reversibili, forze di Van der Waals formando gel di valenza secondaria (figure 2.1 e 2.2). Quindi la resina è solubile in appropriati solventi.



Figura 2.1 - Le molecole sono separate **Figura 2.2** - Presenza di interazioni e tra loro per mancanza di interazione. *formazione di un insieme unico.*

Al progredire della reazione di reticolazione si formano legami covalenti intermolecolari, gel covalente, permanendo ancora le interazioni deboli (figura 2.3 e 2.4).

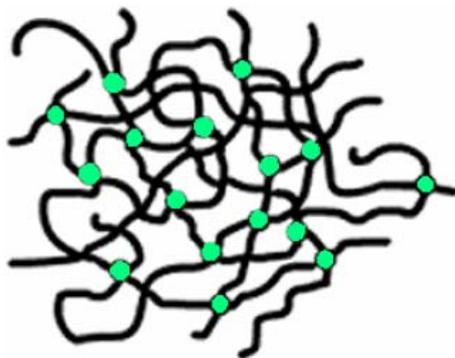


Figura 2.3 - legami intermolecolari (gel covalente).

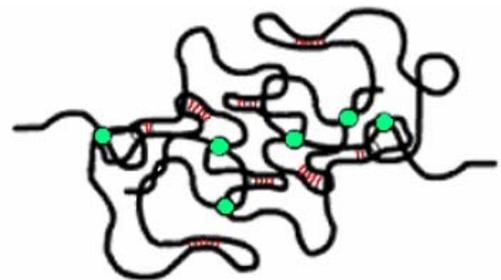


Figura 2.4 -legami inter e intramolecolari.

A differenza del gel di valenza secondaria che può essere rotto senza difficoltà, non esiste alcun solvente così energetico da causare la rottura dei legami covalenti. Quindi la struttura macromolecolare creata da questa

trasformazione non si scioglie completamente ma si rigonfia nel solvente perché contiene ancora tracce di monomero, libero o aggregato, e molecole ramificate solubili, presentandosi quindi sotto forma di un sistema bifasico sol-gel. E' questa la struttura originaria del network tridimensionale termoindurito. Un altro fenomeno che può verificarsi durante la reazione di cura è la *vetrificazione*, ovvero la trasformazione di un liquido viscoso o di un gel elastico in un solido vetroso, che segna una variazione nel controllo cinetico del meccanismo di reazione passando da uno di tipo chimico ad uno di tipo diffusivo. La velocità di reazione decade rapidamente sia perché la concentrazione di monomero reattivo è diminuita sia perché la sua diffusione verso i siti reattivi del bulk polimerico è rallentata dalla presenza dei cross-links tra le catene. Comunque il fatto che si riscontri un ulteriore aumento di densità testimonia che le reazioni chimiche continuano ad avvenire ma a velocità molto più basse.

Al fine di fornire una più semplice comprensione dei complessi fenomeni che accompagnano la reazione di cura di una resina termoindurente sono stati costruiti i cosiddetti “diagrammi TTT” [4] (diagrammi Tempo-Temperatura-Trasformazione), dei quali si riporta il grafico in figura 2.5.

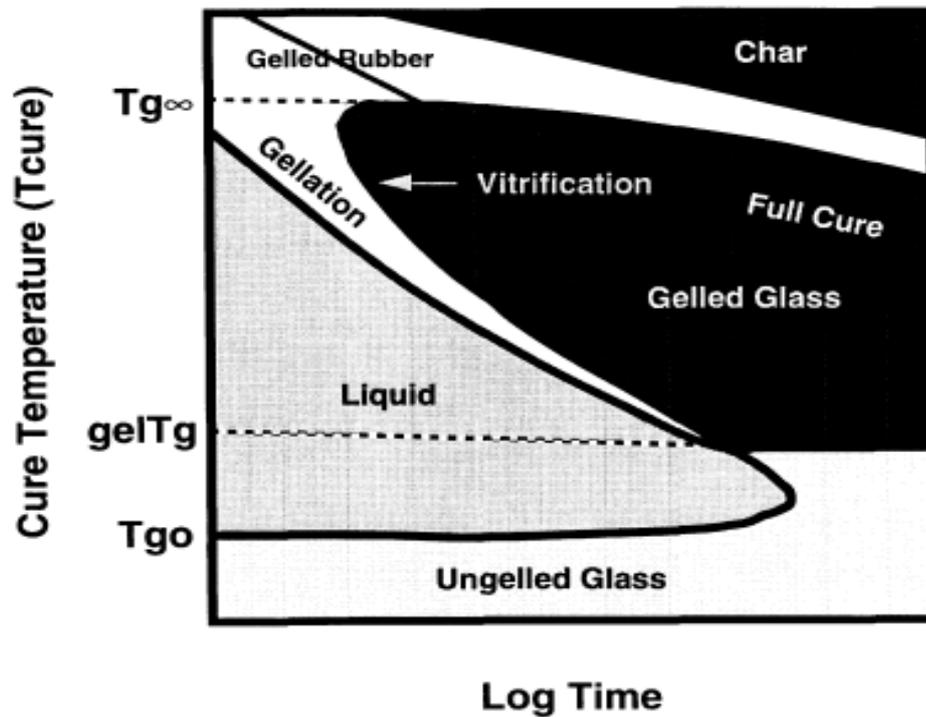


Figura 2.5 - Diagramma TTT di un processo di cura.

Nel grafico si riporta, durante una cura isoterma, il tempo sperimentale per raggiungere i vari eventi (gelificazione e vetrificazione) in funzione della temperatura di cura. È possibile distinguere i quattro stati del materiale: liquido, elastomero, vetro non gelificato e gelificato con l'individuazione di tre temperature critiche, T_{go} , T_{ggel} e $T_{g\infty}$ [5]:

- T_{go} è la temperatura al di sotto della quale non avviene reazione fra resina ed indurente e può essere considerata la temperatura di conservazione della miscela non curata;
- T_{ggel} è la temperatura alla quale la gelazione e la vetrificazione possono avvenire contemporaneamente;
- $T_{g\infty}$ è la temperatura di transizione vetrosa del sistema termoindurente completamente curato.

Tra T_{go} e T_{ggel} la resina liquida reagisce finché la sua temperatura di transizione vetrosa coincide con la temperatura di cura, punto in cui inizia la vetrificazione. Dopo la vetrificazione, la velocità di reazione viene

controllata dai processi diffusivi delle specie reagenti. Tra T_{ggel} e $T_{\text{g}\infty}$, la gelazione precede la vetrificazione. Se la temperatura di cura supera la temperatura di transizione vetrosa del materiale completamente curato, cioè $T_{\text{g}\infty}$, il materiale non può vetrificare a T_c per cui la reazione di cura può procedere fino a completamento. Il polimero termoindurito, se propriamente formulato e processato, risulta densamente reticolato formando un network tridimensionale dimensionalmente infinito che gli conferisce una buona stabilità dimensionale e termica, buona resistenza chimica, rilevanti proprietà elettriche.

Attualmente il consumo mondiale di resine termoindurenti nel settore industriale fa riferimento ad un ammontare pari a 21,6 milioni di tonnellate. Le applicazioni dei termoindurenti sono molteplici e svariate. Uno degli utilizzi primari è come matrice nei materiali compositi. I compositi sono attualmente utilizzati come materiali ad elevate prestazioni in molti settori come quello dell'automotive, aerospaziale, marino, ferroviario, etc. Sono realizzati utilizzando un ampio range di tecniche dallo stampaggio in autoclave al resin transfer moulding. Gli adesivi sono un'altra principale applicazione dei termoindurenti e progressi in tal senso sono stati molto rapidi. Per esempio, pochi anni fa gli adesivi erano utilizzati maggiormente in applicazioni con basse performance, mentre oggi la varietà di formulazioni ne rende possibile l'utilizzo in componenti per il settore automotive e aeromobile. Altre applicazioni dei termoindurenti includono il mercato delle costruzioni, l'industria delle vernici e rivestimenti. Negli ultimi anni numerosi cambiamenti sono stati apportati in termini di normative ambientali con limitazioni dal punto di vista delle emissioni di VOC, pertanto i produttori cercano di ridurre l'uso di solventi e mirano allo sviluppo di nuove formulazioni con reazioni di cura nel campo dell'ultravioletto. Un altro problema ambientale affrontato dai produttori è il riciclaggio. I materiali termoindurenti sono progettati con un tempo di vita lungo e possono perciò essere difficili da smaltire. Comunque sono disponibili metodi per il riutilizzo

ed il riciclaggio di termoindurenti. I termoindurenti includono un'ampia gamma di materiali:

- ❖ Acrilici;
- ❖ Alchidi;
- ❖ Amino-resine;
- ❖ Bismaleimmidi;
- ❖ Epossidi;
- ❖ Furani;
- ❖ Fenolici;
- ❖ Siliconi;
- ❖ Poliimmidi;
- ❖ Poliesteri insaturi;
- ❖ Poliuretani;
- ❖ Vinilesteri.

2.2 Resine epossidiche

Le resine epossidiche sono un'importante classe di materiali polimerici caratterizzate dalla presenza di due o più gruppi epossidi (o ossirani). Esse alla classe principale delle plastiche industriali e furono prima sintetizzate da Pierre Castan in Svizzera e poi da S. O. Greenlee negli Stati Uniti nel 1930 [6-8]. Insieme alle resine fenoliche e poliesteri, le resine epossidiche sono materiali termoindurenti che quando reagiscono con un agente di cura diventano sistemi duri ed infusibili, e si presentano come un network reticolato tridimensionale. Gli epossidi sono una delle classi di materiali polimerici termoindurenti tra i più versatili e trovano impiego come rivestimenti per metalli, semiconduttori, adesivi, circuiti stampati, incapsulamento di componenti elettrici, compositi strutturali e laminati. Negli ultimi anni sono stati impiegati nell'industria automobilistica come adesivi strutturali per

l'assemblaggio degli autoveicoli, ed è in via di sviluppo una nuova applicazione che include inchiostri litografici e fotopolimerizzabili per le industrie elettroniche.

Molte resine epossidiche reticolate danno origine a materiali termoindurenti amorfi che possiedono combinazioni di proprietà non esibite da altri materiali polimerici, come un'eccellente resistenza a sforzi meccanici, resistenza chimica alla corrosione e all'umidità e buone proprietà termiche, elettriche e di adesione. Le resine epossidiche commerciali possono essere formate da strutture alifatiche, cicloalifatiche o aromatiche e sono disponibili in un ampio intervallo di pesi molecolari, variabile da alcune centinaia a alcune decine di migliaia. I monomeri maggiormente utilizzati nelle resine epossidiche commerciali sono i derivati del glicidil etere del bisfenolo-A (DEGB-A). Nella tabella 2.1 vengono riportate le principali classi di resine con le rispettive applicazioni.

Tabella 2.1 - Classi di resine epossidiche con rispettive applicazioni.

Resina	Applicazioni
Resina epossidica liquida (diglicidil etere del bisfenol-A)	Rivestimenti, pavimentazioni, compositi, adesivi
Resina epossidica solida (SER)	Polvere per rivestimenti, esteri epossidici per rivestimenti
Epossido del bisfenol-F	Rivestimenti
Multifunzionali - epossidi fenol Novolacche - epossidi cresol Novolacche	Rivestimenti e laminati Materiali elettronici, rivestimenti in polvere, laminati
Altri epossidi multifunzionali	Compositi, adesivi, laminati, materiali per l'elettronica
Epossidi ciclo alifatici	Materiali per l'elettronica fotopolimerizzabili
Epossidi bromurati	Compositi, circuiti stampati resistenti alla fiamma
Epossivinil esteri	Compositi
Resine fenoliche	Rivestimenti, laminati

La maggior parte delle resine epossidiche commerciali sono prodotte dalla reazione di condensazione dell'epicloridrina con il bisfenolo-A (BPA) in presenza di una base come catalizzatore e vengono spesso definite come resine epossidiche liquide (LER).

La reazione di condensazione per la formazione del monomero di-epossidico, schematizzata in figura 2.6, avviene in tre stadi successivi:

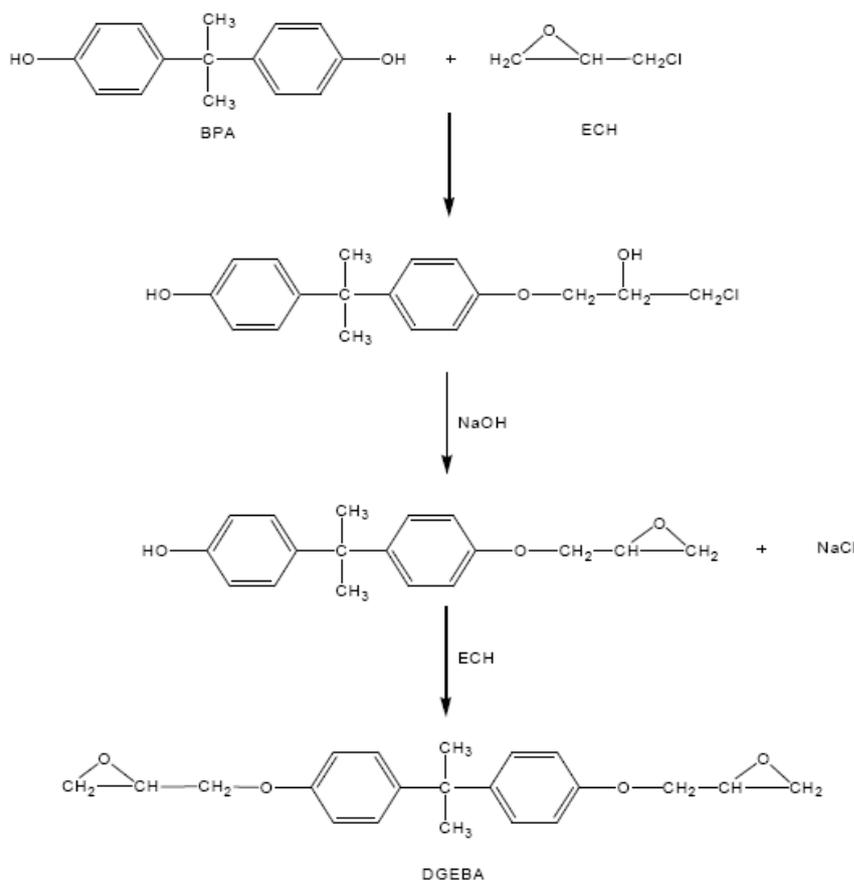


Figura 2.6 - Reazione di sintesi del DGEBA.

Inizialmente il bisfenol-A (BPA) reagendo con l'idrossido di sodio (NaOH) forma il fenato di sodio (figura 2.7) che reagisce prima con una molecola di epicloridrina e poi con un'altra molecola di BPA formando così una molecola di glicerol-cloridrina e rigenerando lo ione fenato.

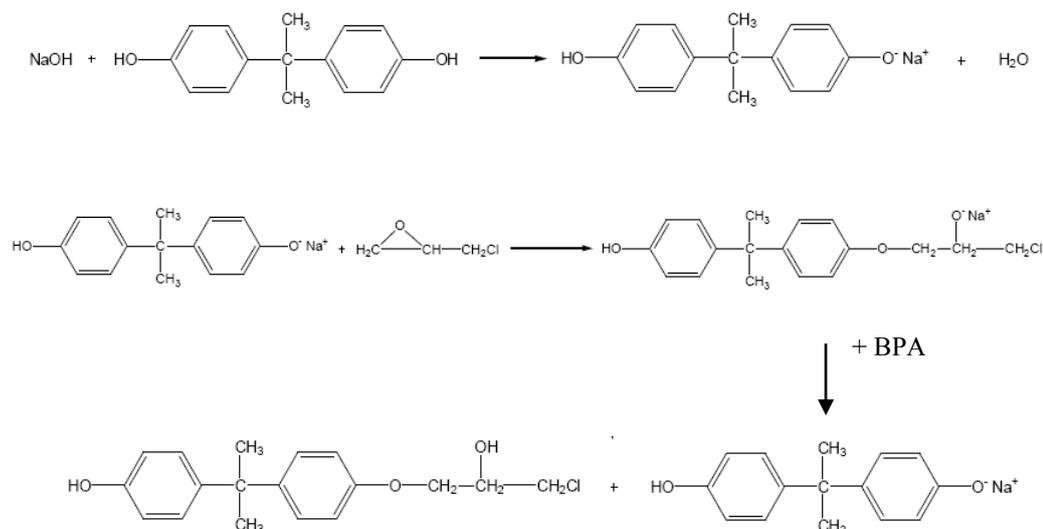


Figura 2.7 - Formazione anione fenato e successiva reazione con epicloridrina per la produzione di una molecola di glicerol-cloridrina.

La glicerol cloridrica è instabile in soluzione alcalina e si decompone rapidamente formando il cloruro di sodio ed un gruppo epossidico (figura 2.6) che reagendo con un'altra molecola di epicloridrina da origine al diglicidil etere del BPA (DGEBA), resina bifunzionale costituita da due gruppi epossidi terminali. La reazione con un eccesso di epicloridrina porta ad un oligomero lineare o ramificato a seconda del grado finale di polimerizzazione raggiunto. Il peso molecolare dell'oligomero (grado di polimerizzazione) può essere controllato dall'eccesso stechiometrico di epicloridrina utilizzato in modo da ottenere resine liquide/viscose o solide.

Il monomero diepossidico è in grado di legarsi chimicamente, grazie alle due funzionalità presenti alle sue estremità ad altre molecole, dando vita a lunghe catene macromolecolari. Gli anelli aromatici del bisfenolo-A conferiscono buone proprietà termiche, di resistenza meccanica e di durezza anche ad alte temperature, mentre i gruppi idrossilici e quelli alifatici in catena forniscono rispettivamente proprietà adesive e flessibilità. Grazie alla elevata reattività del gruppo epossidico le resine mostrano un grado di reticolazione molto alto che

conferisce loro ottime proprietà dielettriche, buona resistenza all'attacco chimico e ai solventi, e basso ritiro durante la fase di cura; di contro presentano tempi di cura molto lunghi e costi elevati.

2.3 Reazioni di reticolazione (o curing)

Tutte le resine epossidiche derivate dal bisfenolo-A sono spesso reticolate con composti chiamati indurenti o agenti di cura quali: le anidridi, le ammine alifatiche e aromatiche, i fenoli e poliammidi a seconda delle proprietà finali richieste. L'indurente influenza la viscosità, la reattività della miscela e il tipo di legami che si formano e portano a gradi elevati di reticolazione. Le resine epossidiche contengono due gruppi funzionali chimicamente reattivi: epossidi e idrossidi. Le reazioni di reticolazione [9] coinvolgono sia i gruppi epossidici sia i gruppi idrossilici secondari e possono essere di tre diversi tipi:

- reazione del gruppo epossido con un reticolante come ammine, anidridi o diacido carbossilici e poliammido-ammine;
- reazione del gruppo idrossilico con un reticolante come metiloli, fenoli o isocianati;
- reazione di copolimerizzazione con altri monomeri/oligomeri epossidici.

Gli agenti di cura possono essere suddivisi anche a seconda della loro temperatura di attivazione in:

- agenti attivabili a temperatura ambiente, come le ammine alifatiche, le poliammidi e le amido-ammine;
- agenti attivabili sia a temperatura ambiente che ad alte temperature, come BF₃ complesso e gli imidazoli;
- agenti attivabili a temperature elevate, come le anidridi e le ammine aromatiche.

2.3.1 Curing con ammine

Le ammine primarie, avendo due atomi di idrogeno attivi, possono reagire con due gruppi epossidici, mentre le ammine secondarie solamente con uno. Le ammine terziarie, invece, non avendo idrogeni attivi non sono in grado di reagire con il gruppo epossidico, ma possono agire come catalizzatori come spiegato in precedenza (Fig. 2.8).

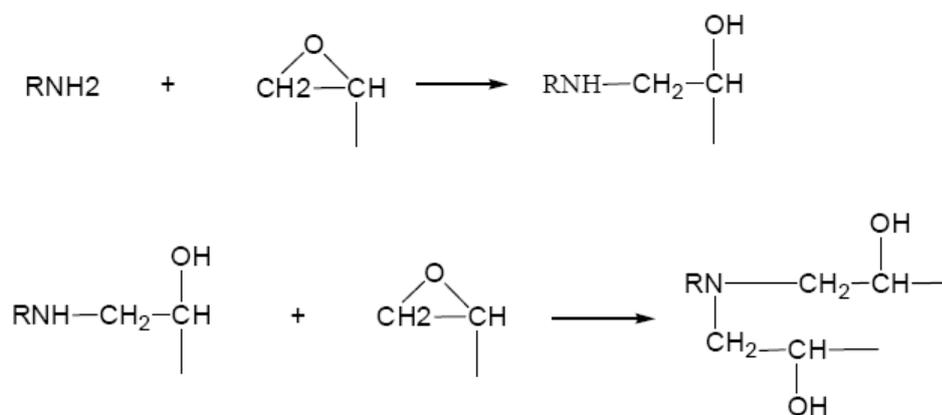


Figura 2.8 - Reazione delle ammine con gruppo epossido e gruppo idrossilico.

Le ammine primarie reagiscono più velocemente di quelle secondarie [10-12]. La reazione del gruppo epossidico con un'ammina primaria inizialmente produce un alcol secondario e un'ammina secondaria, che a sua volta è in grado di reagire con un altro gruppo epossidico per dare un'ammina terziaria e due gruppi idrossilici secondari. I composti idrossilici accelerano la reazione con le ammine. Infatti l'atomo di idrogeno del gruppo ossidrilico può formare un legame idrogeno con l'atomo di ossigeno dell'anello epossidico portando all'attivazione del metilene e ad un attacco nucleofilo da parte dell'ammina. Gli epossidi reticolati con le ammine aromatiche hanno una migliore resistenza chimica e termica rispetto a quelle trattate con ammine alifatiche o cicloalifatiche. Uno degli agenti di 'cura' maggiormente utilizzati sono le poliammidi, disponibili in una grande varietà di pesi molecolari e

composizioni. Le poliammidi reagiscono con il gruppo epossidico attraverso il gruppo amminico presente come terminale di catena. I gruppi ammidici (polari) della catena invece conferiscono buone proprietà meccaniche. La diciandiamide (DICY) è un induritore molto usato per le resine epossidiche e permette di ottenere dei materiali termoindurenti molto reticolati con buone proprietà meccaniche, termiche, buona resistenza chimica e eccellenti proprietà elettriche.

2.3.2 Curing con anidridi

Il meccanismo di reazione delle anidridi è complesso a causa della possibilità di molte reazioni competitive, come l'esterificazione e l'eterificazione [13]. Il gruppo idrossilico dell'eossido reagisce con l'anidride per dare un estere in grado di reagire con un altro gruppo epossidico formando un di-estere (figura 2.9).

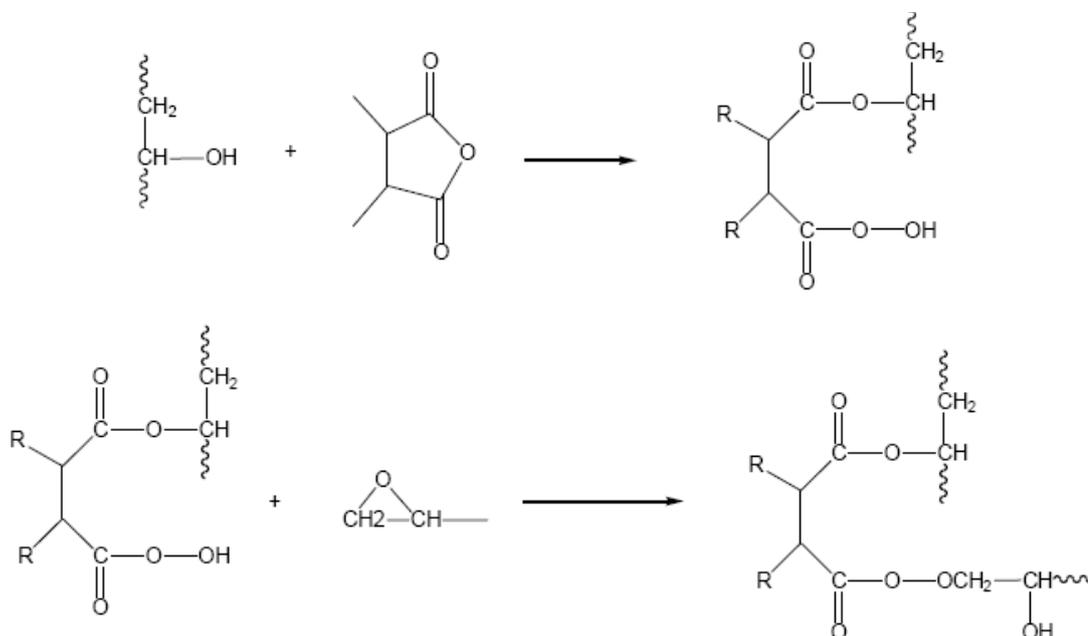


Figura 2.9 - Reazione esterificazione del gruppo idrossilico con l'anidride.

Una reazione competitiva è l'eterificazione dell'epossido con il gruppo idrossilico secondario, che si trova lungo la catena o con quello che si forma durante l'esterificazione, formando un β -idrossietere (figura 2.10).

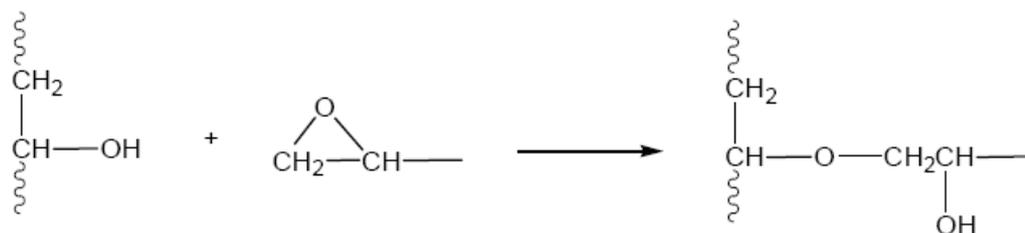


Figura 2.10 - Reazione di eterificazione del gruppo epossido con il gruppo idrossilico.

Per catalizzare la reazione tra epossidi e anidridi viene utilizzata una base di Lewis, come un'ammina terziaria, derivati dell'imidazolo e mercaptani. Il meccanismo di reazione [11] è costituito da uno stadio iniziale in cui il catalizzatore basico reagisce con l'anidride per formare un sale interno. Lo stadio di propagazione di reticolazione consiste nella reazione dell'anione carbossilato con il gruppo epossido per generare un alcossido. L'alcossido può reagire con un'altra anidride dando origine ad un altro carbossilato che è in grado di continuare la reazione di propagazione della reticolazione reagendo con un altro epossido (figura 2.11). Il risultato finale è la formazione di un poliestere reticolato. In pratica è stato osservato che le proprietà ottimali dei materiali reticolati si ottengono quando vengono utilizzate quantità stechiometriche degli equivalenti di gruppi epossidici e di anidride, in quanto con rapporti stechiometrici anidride/epossidi non corretti si possono generare materiali reticolati con scarse proprietà termo-meccaniche e di adesione.

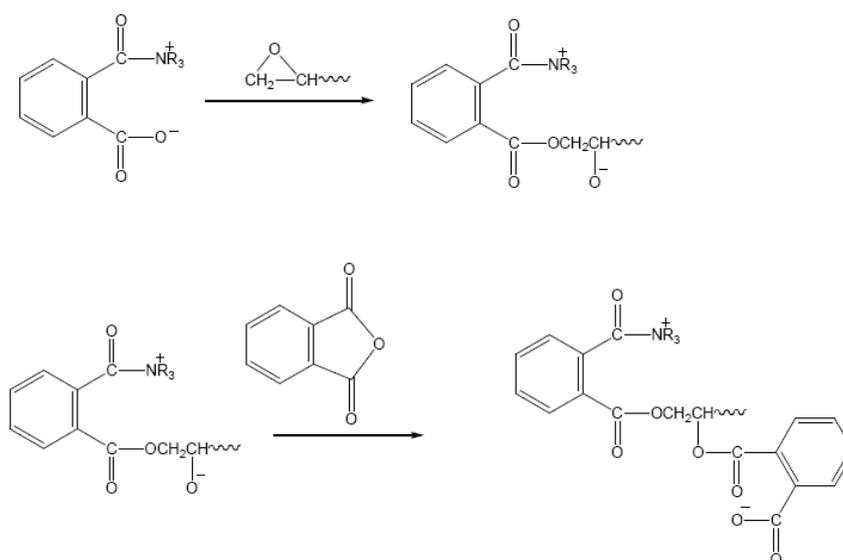


Figura 2.11 - Reazione dell'anione carbossilato con l'epossido.

Diverse anidridi vengono utilizzate come agenti indurenti per le resine epossidiche, ma la maggior parte sono liquide per la loro facilità formulativa. Tra le anidridi quella più usata è l'anidride ftalica, la cui reazione con i gruppi epossidici è schematizzata in figura 2.12:

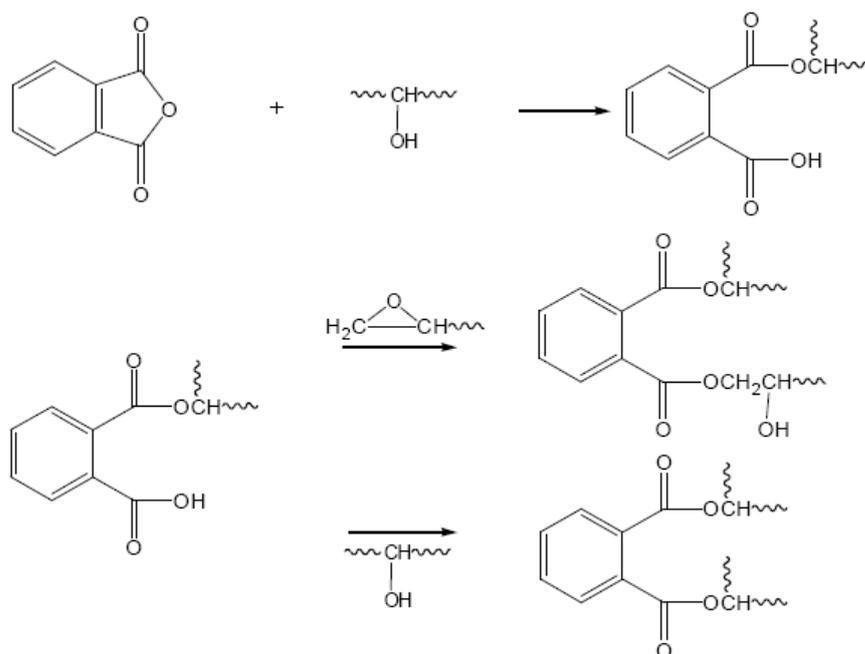
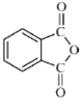
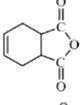
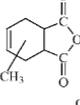
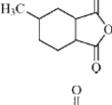
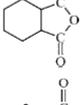
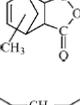
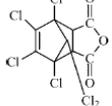


Figura 2.12 - Reazione dell'anidride italica con i gruppi epossido ed idrossido.

I sistemi epossidici reticolati con le anidridi esibiscono bassa viscosità e lunga pot life, basso calore di reazione e basso ritiro quando sono curati a temperature elevate. La generazione di quantità di calore relativamente basse, se confrontate con quelle derivanti dalle ammine, rende questi sistemi adatti ad applicazioni industriali in cui è coinvolta la cura di grossi ammontari di resina epossidica. È necessaria la post-cura per ottenere performances migliori. I sistemi curati con le anidridi mostrano anche eccellenti proprietà termiche, meccaniche ed elettriche e sono usati in applicazioni come il filament winding per produzione di tubi, in compositi polimerici e in applicazioni di casting ed incapsulamento elettrico. Numerosi sono gli agenti di cura a base di anidridi utilizzati per la polimerizzazione degli epossidi, ma i più utilizzati sono quelli liquidi per la loro facilità di lavorazione. In tabella 2.2 sono riportati alcuni esempi di anidridi commerciali.

Tabella 2.2 – Agenti di cura commerciali a base di anidridi.

Name	Structure
Phthalic anhydride (PA)	
Tetrahydrophthalic anhydride (THPA)	
Methyltetrahydrophthalic anhydride (MTHPA)	
Methyl hexahydrophthalic anhydride (MHHPA)	
Hexahydrophthalic anhydride (HHPA)	
Nadic methyl anhydride or methyl himic anhydride (MHA)	
Benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA)	
Tetrachlorophthalic anhydride (TCPA)	

2.4 Proprietà ed applicazioni

Le resine epossidiche possiedono caratteristiche peculiari da poter essere usate nella formulazione di adesivi, laminati, come materiali isolanti per macchine elettriche rotanti. Le proprietà più importanti sono:

- **Versatilità:** numerosi agenti di cura per resine epossidiche sono disponibili e gli epossidi sono compatibili con un'ampia varietà di modificanti. Quindi le proprietà dei sistemi epossidici curati possono essere progettate per molteplici applicazioni.
- **Buona capacità di manipolazione:** molti sistemi epossidici possono essere lavorati a temperatura ambiente oppure è necessario un apporto di calore durante la miscelazione. Prima dell'aggiunta dell'agente di cura, le resine epossidiche hanno un tempo di vita infinito (shelf life).
- **Reattività:** il ponte epossidico è uno dei gruppi più reattivi tanto che sono possibili cicli di applicazione anche a temperatura ambiente. I sostituenti elettrofilici incrementano la reattività verso i reticolanti nucleofili (ammine).
- **Flessibilità:** la distanza dei gruppi epossidici può essere variata variando quindi il peso molecolare, ottenendo sistemi reticolati tridimensionali a maglie più o meno larghe e quindi prodotti più o meno flessibili ed elastici.
- **Tenacità:** le resine epossidiche curate sono approssimativamente sette volte più tenaci delle resine fenoliche curate. La tenacità relativa è stata attribuita alla distanza tra punti reticolati e la presenza di catene alifatiche.
- **Resistenza chimica ed adesione:** i legami chimici predominanti sono carbonio-carbonio e carbonio-ossigeno, legami dotati di notevole inerzia chimica. Gli ossidrili sono secondari e quindi di bassa reattività. Alla polarità delle molecole ed agli ossidrili sono da attribuire le elevate forze di adesione ai substrati metallici.

- Stabilità termica: è legata alla densità di reticolazione, alla distanza tra i gruppi reattivi della resina e dell'indurente, al numero di gruppi reattivi. Questi parametri hanno anche una forte influenza sull'inerzia chimica. Le resine epossidiche curate sono chimicamente molto inerti. I gruppi eteri, gli anelli benzenici e, quando presenti, i gruppi idrossilici alifatici nel sistema epossidico curato sono virtualmente invulnerabili agli attacchi basici ed estremamente resistenti ad acidi.
- Basso ritiro: le resine epossidiche differiscono da molti composti termoindurenti dal fatto che non generano co-prodotti durante la reazione di cura, e nello stato liquido sono altamente associate. La reazione di cura avviene per addizione diretta e il ritiro è dell'ordine del 2% per un sistema non modificato, indicando che piccoli riarrangiamenti interni delle molecole sono necessari. La condensazione e il crosslinking delle resine fenoliche e poliesteri, dall'altro lato, rendono significativamente valori di ritiro più elevati.

Inoltre le resine epossidiche mostrano anche:

- eccellenti proprietà dielettriche;
- migliorata resistenza a basse temperature (sotto i -50°C);
- elevata resistenza all'acqua;
- bassa infiammabilità;
- buona tolleranza a varie condizioni ambientali.

I sistemi epossidici hanno assunto una grande importanza in quei settori tecnologici dove si richiedono elevate prestazioni alle sollecitazioni termiche, meccaniche, chimiche ed elettriche. Vengono impiegati nell'industria automobilistica, spaziale, aeronautica, navale, elettronica, impiantistica come componenti principali nelle vernici, adesivi, impermeabilizzanti, colate elettriche, materiali compositi e per circuiti stampati.

2.5 Resine silconiche

I siliconi sono polimeri contenenti silicio ed ossigeno alternati nella catena, essendo le due valenze libere del silicio legate a gruppi organici, di solito alchilici (es. metilici). Si tratta quindi di polimeri ibridi organico-inorganici, che hanno assunto grande importanza industriale. La maggior parte dei siliconi sono chimicamente molto inerti. Il più comune tra questi polimeri è il polidimetilsilossano, rappresentato in figura (2.13).

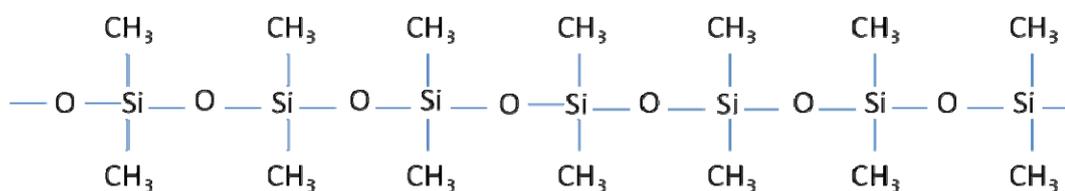


Figura 2.13 – *Struttura chimica del polidimetilsilossano.*

A seconda della lunghezza della catena silossanica, della sua ramificazione e dei gruppi funzionali presenti, si possono ottenere numerosi materiali dalle più varie caratteristiche. I siliconi possono essere suddivisi in varie classi di applicazione, come:

- liquidi;
- emulsioni;
- composti;
- lubrificanti;
- elastomeri;
- resine.

Le resine silconiche sono composti reticolati tridimensionalmente, ad alto peso molecolare, la cui struttura si compone di atomi di silicio ed ossigeno, come nel quarzo. Questa struttura, a differenza di quella presente nei polimeri che è composta da legami C-C, è responsabile delle loro buone proprietà termiche e di resistenza chimica.

Le resine siliconiche sono ottenute mediante un processo basato sulla idrolisi e condensazione di clorosilani, ad esempio dimetil-diclorosilano organici [14]. Questa idrolisi (figura 2.14) viene condotta con quantità limitate di acqua (o acqua/alcohol). Si svolge una reazione rapida ed esotermica che porta alla formazione di catene macromolecolari di silossani polimerici, fluidi e solidi, ancora solubili in solventi organici, cioè le cosiddette resine liquide e resine solide. Queste resine siliconiche – quasi esclusivamente metilsiliconiche – sono utilizzate come legante nelle pitture.

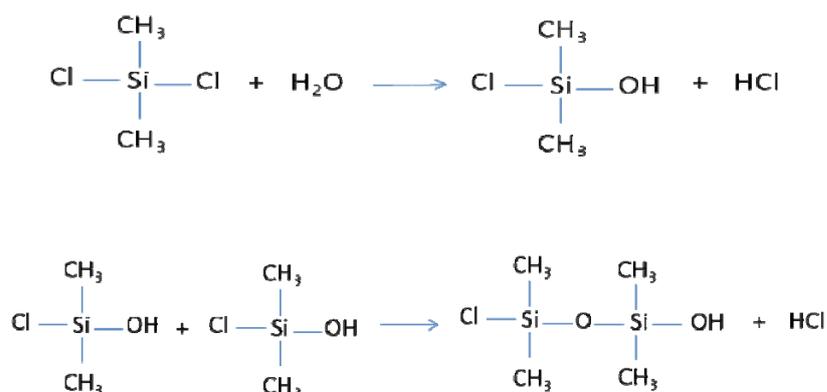


Figura 2.14 – Processo di idrolisi e condensazione di clorosilani.

2.6 Proprietà ed applicazioni

Con la scoperta dei siliconi, fabbricati industrialmente per la prima volta dalla Dow Corning Corporation, si può oggi disporre di una classe di isolanti che, pur resistendo al calore quasi come quelli inorganici, si presentano in forme tanto varie come quelli organici. Tutti hanno in comune alcune proprietà caratteristiche:

- possiedono una buona resistenza alle alte temperature (200°C) e scarsissima tendenza all'ossidazione;

- conservano quasi inalterate le caratteristiche di flessibilità, elasticità e viscosità, sia a temperature molto basse sia a temperature relativamente elevate;
- sono idrorepellenti, e perciò hanno la possibilità di impedire il deposito di umidità sulle superfici con essi trattate;
- sono chimicamente inerti, non si alterano per effetto della luce solare, dell'azoto, degli agenti atmosferici e non corrodono i metalli;
- hanno buone caratteristiche elettriche.

I siliconi liquidi sono stati i primi siliconi ad essere lanciati in commercio; essi sono prodotti inerti, inodori e incolori e possono essere utilizzati per temperature che variano da $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Una delle proprietà più interessanti dei siliconi liquidi consiste nel fatto che essi variano poco la loro viscosità al variare della temperatura. Possiedono ottime proprietà lubrificanti con viscosità variabile entro limiti estesi a seconda della composizione chimica, ma praticamente indipendente dalla temperatura, per cui, fra le altre applicazioni, sono utilizzati quali lubrificanti per motori e per macchine che devono funzionare a temperature molto basse o molto alte. Sono molto resistenti all'ossidazione, solo ad alta temperatura intorno ai $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'ossigeno dell'aria lentamente reagisce coi siliconi liquidi, provocando una ossidazione accompagnata da un aumento della viscosità. Alcuni materiali quali il piombo il selenio, il tellurio, il cadmio e lo zinco funzionano da catalizzatori e possono accelerare la reazione. Non intaccano i metalli e non sciolgono la gomma, né le sostanze plastiche, bruciano dando luogo a silice, anidride carbonica ed acqua, hanno una tensione superficiale molto bassa. I siliconi liquidi non sono solubili nell'acqua, non sono attaccati dagli acidi diluiti, sono invece solubili nella maggior parte dei solventi organici, escluso l'alcool e l'acetone. La loro costante dielettrica è di circa 2,7 - 2,8 a temperatura ordinaria e varia poco al variare della temperatura o della frequenza. Il valore del fattore di potenza è dell'ordine di 10^{-4} alle basse frequenze e alla temperatura ambiente, cresce con l'aumentare della temperatura e della frequenza, ma rimane sempre inferiore a

quello degli olii normali da trasformatore. La rigidità dielettrica è dell'ordine di 12 kV/mm però rispetto agli olii organici i siliconi presentano l'inconveniente che una scarica elettrica può stabilire un ponte tra gli elettrodi entro la massa del liquido. La resistenza di massa dopo un accurato essiccamento è dell'ordine di $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, alla temperatura ambiente, e alla temperatura di 200 °C non scende al di sotto di $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. I siliconi liquidi mostrano una buona compatibilità con le superfici dei vetri e delle sostanze ceramiche e lo strato adsorbito rende la superficie idrorepellente. Pertanto ne consegue che materiali isolanti trattati con i siliconi possono essere esposti ad elevate percentuali di umidità, senza che sulla loro superficie si depositi il minimo strato di acqua. I siliconi liquidi hanno anche la proprietà di evitare che le superfici si incollino insieme. Strati sottilissimi di siliconi liquidi o di grassi di siliconi applicati alle superfici di materiali diversi carta, gomma, metalli, materie sintetiche, evitano che per effetto della pressione o del calore aderiscano in modo da rendere difficile il loro distacco.

Mescolando ai siliconi liquidi determinati riempitivi si hanno delle sostanze simili ai grassi, con la consistenza della vaselina che si possono adoperare per temperature comprese tra -40 °C e +200°C ed anche oltre. Sono inerti, resistono al calore e all'ossidazione non sciolgono né la gomma né le resine artificiali, anzi evitano l'indurimento di tali materiali per azione del calore.

Per ottenere un composto che abbia le caratteristiche di elasticità proprie della gomma è necessario che le molecole dei monomeri polimerizzino in catene molto lunghe e che tali catene siano sostanzialmente lineari, cioè non abbiano ramificazioni. Col processo di vulcanizzazione si legano mediante legami chimici punti diversi di una stessa catena, distanti centinaia di monomeri, con punti di altre catene. In tal modo la sostanza da plastica si trasforma in elastica, le varie catene costituenti le molecole del polimero che, in condizioni di riposo, sono variamente e casualmente raggomitolate si distendono per effetto di una trazione, di tanto quanto è permesso dai legami che uniscono i vari punti delle catene. La forza necessaria per deformare la gomma dipende

dal lavoro che si deve spendere per distendere queste catene che agiscono come delle molle di dimensioni molecolari. Le forze intramolecolari che si oppongono alle deformazioni, da cui deriva lo scorrimento delle varie molecole le une sulle altre, si possono aumentare considerevolmente aggiungendo opportune sostanze finemente suddivise. Una differenza importante tra le gomme siliconiche e le altre gomme consiste nel fatto che nei siliconi le forze intramolecolari sono particolarmente poco sentite, per cui, essendo la forza di richiamo molto più debole, bisogna aumentarla mediante riempitivi.

A seconda dei gruppi (metilici, fenilici, etc.) che si introducono nelle molecole del monomero e a seconda dei riempitivi usati i siliconi hanno caratteristiche diverse, e possono assumere anche l'aspetto della gomma comune. Possono avere le stesse applicazioni delle gomme naturali o sintetiche, però, come tutti i siliconi, hanno una straordinaria resistenza al calore e conservano la loro elasticità a temperature elevate.

Le resine per vernici isolanti hanno una resistività di circa $4 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ a 40°C , con una umidità relativa del 90% e una rigidità dielettrica di circa 6 kV/mm. Il valore del fattore di perdita si aggira su $0,5 - 1 \cdot 10^{-2}$. Le resine di siliconi che possono essere elastiche e flessibili o dure e fragili, sono perfettamente adatte per essere impiegate insieme agli isolanti inorganici.

Prima della scoperta dei siliconi gli elettrotecnici, per impregnare gli isolanti inorganici, resistenti a temperature elevate non disponevano che di vernici organiche, il che limitava molto la temperatura massima di utilizzazione delle macchine. Se per certe applicazioni a temperature elevate era possibile usare le fibre di vetro o la mica, tuttavia in certe parti, ad esempio nei rotor dei motori è assolutamente necessario avere delle resine che resistano al calore, per riempire tutti gli spazi e per proteggere gli avvolgimenti dall'umidità.

Le resine siliconiche si adattano a tali scopi, esse sono utilizzate per unire i fili isolanti in fibra di vetro, per incollare fogli di mica a tessuti di vetro onde ottenere degli isolanti flessibili. Il principale vantaggio che hanno recato i

siliconi, usati come vernici isolanti, è quello di permettere nei casi in cui il fattore economico ha una importanza secondaria, un aumento considerevole della potenza dei motori, a parità di dimensioni, o una riduzione delle dimensioni di ingombro e nel peso del macchinario elettrico, a parità di potenza. Le vernici a base di siliconi si applicano come le vernici ordinarie, la sola differenza è che la temperatura di cottura è notevolmente più elevata. In genere un apparecchio elettrico, impregnato con tali vernici, viene riscaldato a 100-120 °C per eliminare il solvente, poi viene portato alla temperatura di 230-260 °C per realizzare la cottura della vernice. Le resine termoindurenti, a base di siliconi seguono gli stessi cicli di trasformazione delle resine fenoliche. Esse sono vendute in soluzioni di toluene, seccano all'aria dando una resina dura e fragile che fonde a 70 °C. Mantenendole a temperatura elevata esse diventano sempre più viscosi, poi si trasformano in una massa dura e insolubile. Servono per incollare la mica, le fibre di vetro e si possono cuocere in presse normali alla temperatura di 175 - 200 °C.

2.7 Proprietà termiche dei polimeri

I materiali polimerici sono molto sensibili alle variazioni termiche sia subendo la variazione di proprietà che non implicano alterazioni della struttura del materiale (effetti reversibili), sia mostrando un'accentuata propensione a subire alterazioni di struttura chimica (effetti irreversibili). Ciò pone notevoli limitazioni alle escursioni termiche accettabili per questi materiali. Le variazioni strutturali e le temperature limite rappresentano gli aspetti più appariscenti e peculiari del comportamento termico dei polimeri, ma una trattazione completa dell'argomento deve includere anche le proprietà termiche fondamentali, quali il calore specifico, la dilatazione termica e la conducibilità termica. Il calore specifico rappresenta la capacità termica per unità di massa, ovvero indica l'abilità di un materiale ad assorbire calore dall'ambiente esterno. Per la maggior parte dei materiali il modo principale di

assorbire energia termica è quello di aumentare l'energia di vibrazione degli atomi, che sono costantemente in vibrazione a frequenza molto elevata e con ampiezza relativamente piccola. Gli atomi non vibrano in modo indipendente l'uno dall'altro, ma vibrano insieme a quelli adiacenti in virtù del legame atomico. Queste vibrazioni sono collegate in modo che danno origine ad onde che attraversano il reticolo; si tratta di onde elastiche o onde sonore che si propagano attraverso il cristallo alla velocità del suono. L'energia termica vibrazionale di un materiale è formata da una serie di queste onde elastiche, distribuite su un certo livello di frequenza. Sono consentiti solo certi valori di energia ed un singolo quanto di energia vibrazionale è definito fonone. Le onde vibrazionali sono denominate fononi. La dispersione termica degli elettroni liberi durante la conduzione elettronica è dovuta ad onde vibrazionali e queste onde elastiche partecipano al trasporto di energia durante la conduzione termica. Infatti in un solido il calore viene trasportato sia dai fononi che dagli elettroni liberi. Associata a ciascuno di questi meccanismi vi è una conduttività termica, ovvero la capacità di un materiale a trasferire calore. La conduttività totale è la somma dei due contributi:

$$k = k_f + k_e \quad (1)$$

dove k_f e k_e rappresentano, rispettivamente, le conduttività dovute alla vibrazione del reticolo ed agli elettroni. L'energia termica associata con i fononi viene trasportata nella direzione del loro movimento. In un corpo, il contributo k_f proviene dal movimento di fononi dalle zone di alta temperatura a quelle a bassa tra cui esiste un gradiente di temperatura. Gli elettroni liberi o conduttivi partecipano nella conduzione termica elettronica. In una regione calda del materiale gli elettroni possiedono maggiore energia cinetica, quindi migrano verso le zone più fredde, dove parte di questa energia cinetica è trasferita ad altri atomi a seguito delle collisioni con i fononi o con altre imperfezioni nel cristallo. Il contributo relativo di k_e alla conduttività termica totale cresce al crescere della concentrazione di elettroni liberi, in quanto più

elettroni si possono rendere disponibili per questo processo di trasferimento di calore. Per i materiali polimerici il trasferimento di energia è legato alle vibrazioni ed alla rotazione delle catene molecolari. Il valore della conducibilità termica dipende dal grado di cristallinità; un polimero altamente cristallino e con struttura ordinata avrà una conducibilità termica più alta rispetto ad un materiale equivalente amorfo. Questo è dovuto alla più efficace vibrazione coordinata delle catene molecolari per lo stato cristallino.

Il trasporto di energia può essere pensato come conseguenza di una serie di collisioni tra fononi. A seguito di successive collisioni, l'energia è trasferita tra fononi mediante cambiamenti della frequenza delle vibrazioni. Il libero cammino è la distanza percorsa da un fonone tra due collisioni. La nozione di libero cammino medio l è così definita dalla media algebrica di questi percorsi liberi. Questa nozione è strettamente correlata alla conducibilità termica del materiale mediante l'equazione di Debye:

$$\lambda = \frac{1}{3} * c_v * u * l \quad (2)$$

dove λ è la conducibilità termica, c_v è la capacità termica per unità di volume, u è la velocità del suono e l è il libero cammino medio di un fonone. Più lungo è il libero cammino medio più veloce l'energia può essere trasmessa così più grande è la conducibilità termica. Sebbene c_v è principalmente determinata dalla natura della resina come la densità, il valore l è determinato dalla cristallinità e direzione di orientazione della resina, che è il grado di dispersione (scattering) dei fononi. La resistenza termica è causata da vari tipologie di processi di scattering dei fononi, come scattering fonone-fonone, all'interfaccia e per presenza di difetti o impurezze. Allo scopo di massimizzare la conduttività termica, questi processi di scattering dei fononi devono essere minimizzati.

I metalli conducono mediante gli elettroni dal momento che dispongono di elettroni liberi. Il diamante conduce mediante fononi perché non ha elettroni

liberi disponibili, e il basso peso atomico del carbonio intensifica le vibrazioni del reticolo. Di solito, gli elettroni forniscono il migliore trasferimento di calore mediante conduzione e perciò normalmente buoni conduttori termici sono anche buoni conduttori elettrici. Per esempio, valori tipici di conducibilità termica nei metalli sono 100 volte più alti di quelli in altri solidi o liquidi o gas. Il diamante è il materiale con la più alta conducibilità termica, eccezione fatta per i nanotubi. Al contrario, i polimeri sono cattivi conduttori di calore perché gli elettroni liberi non sono disponibili per il processo di conduzione ed il debole legame tra le molecole mediante forze di Van der Waals rende difficile ai fononi il salto da una molecola all'altra. La conduttività termica per la maggior parte dei polimeri è dell'ordine di 0.1-0.3 W/mK.

Per quanto riguarda la variazione di lunghezza che subiscono i materiali solidi per effetto della temperatura si parla di coefficiente lineare di espansione termica. Si tratta di una proprietà indicativa di quanto si espande per riscaldamento un materiale. Da un punto di vista atomico l'espansione termica è espressione dell'aumento della distanza media tra gli atomi. Questo fenomeno può essere meglio illustrato considerando la curva dell'energia potenziale in funzione della distanza interatomica per un materiale solido, riportata in figura 2.15. La curva presenta la forma di una depressione di energia potenziale e la distanza interatomica di equilibrio a 0 K, r_0 , corrisponde al minimo della depressione. Aumentando la temperatura ($T_1 > T_2 > T_3$, etc) aumenta l'energia vibrazionale da E_1 a E_2 a E_3 , ecc. L'ampiezza vibrazionale media di un atomo corrisponde, ad ogni temperatura, alla larghezza della depressione e la distanza interatomica media è rappresentata dalla posizione media, che va aumentando, con la temperatura, da r_0 a r_1 a r_2 , ecc. L'espansione termica è in realtà dovuta alla asimmetria della depressione di energia potenziale, piuttosto che alle ampiezze delle vibrazioni atomiche, aumentate al crescere della temperatura. Se la curva di energia potenziale fosse simmetrica (fig. 2.15b), non ci sarebbe variazione

della distanza interatomica, e di conseguenza, non ci sarebbe espansione termica.

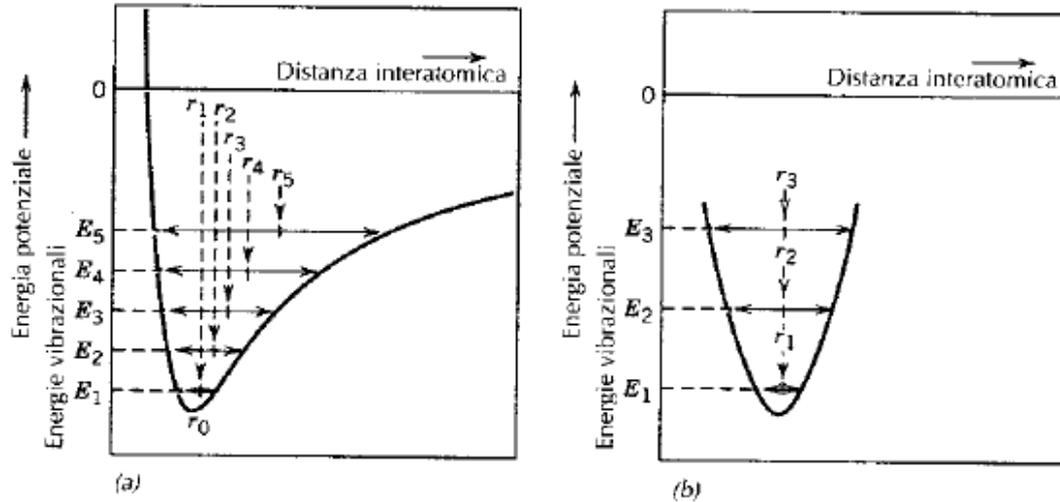


Figura 2.15 – (a) Energia potenziale in funzione della distanza interatomica. (b) Per una curva energia potenziale-distanza interatomica simmetrica [17].

Per ogni classe di materiali maggiore è l'energia di legame degli atomi, più profonda e stretta è questa depressione di energia potenziale. Ne risulta che la crescita della distanza interatomica, per un dato aumento di temperatura, sarà inferiore ed il valore di α_1 sarà più piccolo.

Alcuni materiali polimerici presentano, per riscaldamento, espansione termica molto elevata, come indicato dai coefficienti che variano fra circa $50 \cdot 10^{-6}$ e $400 \cdot 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$. I valori più alti si riscontrano nei polimeri lineari e ramificati poiché i legami secondari intermolecolari sono deboli ed i legami incrociati sono minimi. Con l'aumentare dei legami incrociati, il valore del coefficiente di espansione termica diminuisce, i coefficienti più bassi si rilevano nei polimeri termoindurenti reticolati in cui il legame è covalente.

2.8 Proprietà elettriche dei polimeri

2.8.1 Conduzione elettronica e strutture a bande di energia

La maggior parte dei materiali polimerici e ceramici sono cattivi conduttori di elettricità, ovvero si presentano come isolanti perché privi di elettroni liberi disponibili per il processo di conduzione. Per comprendere i meccanismi che sono alla base della conduzione elettrica è necessario fare qualche breve richiamo alla struttura a bande degli atomi e ai relativi livelli energetici.

La corrente elettrica è generata dal moto di particelle elettricamente cariche, a seguito dell'applicazione di un campo elettrico esterno. Nella maggior parte dei materiali solidi, la corrente scaturisce dal fluire degli elettroni e si parla, quindi, di conduzione elettronica. Il numero di elettroni disponibili per la conduzione elettrica in un materiale è correlato con la disposizione degli stati o livelli elettronici in base alla loro energia ed anche alla maniera con la quale questi livelli sono occupati dagli elettroni. Come è ben noto, in ogni atomo sono presenti livelli energetici discreti che, possono essere occupati dagli elettroni, e si suddividono, a loro volta, in gusci e sottogusci elettronici. Gli elettroni presenti negli atomi si dispongono in maniera da riempire esattamente i livelli ad energia inferiore, occupando ogni livello con due elettroni di spin opposto, in accordo con il principio di Pauli [1]. La configurazione elettronica di un atomo isolato rappresenta appunto la disposizione degli elettroni nei livelli energetici consentiti che corrispondono agli orbitali nel modello di Bohr. Un solido può essere visto come un insieme di un grande numero N di atomi inizialmente separati, i quali vengono successivamente posti a contatto l'un l'altro fino a formare legami atomici e dare vita ad una configurazione atomica ordinata e ripetitiva. Quando un atomo è isolato, posto a grandi distanze dagli altri atomi, è indipendente e presenta livelli energetici interni e la configurazione elettronica propria del singolo atomo. Tuttavia quando la distanza di separazione tra gli atomi

diminuisce, gli elettroni degli atomi vengono perturbati dalla presenza degli altri elettroni e dai nuclei degli atomi adiacenti. L'interazione che ne deriva porta alla suddivisione di ciascun livello atomico in una molteplicità di livelli elettronici molto ravvicinati fra loro contenuti nel solido, i quali danno vita ad una *banda di energia*. L'estensione di questa banda dipende dalla distanza di separazione interatomica (figura 2.16), in particolare, la sovrapposizione dei livelli inizia da quelli più esterni, che sono i primi ad interagire e subire gli effetti della perturbazione per effetto degli atomi vicini.

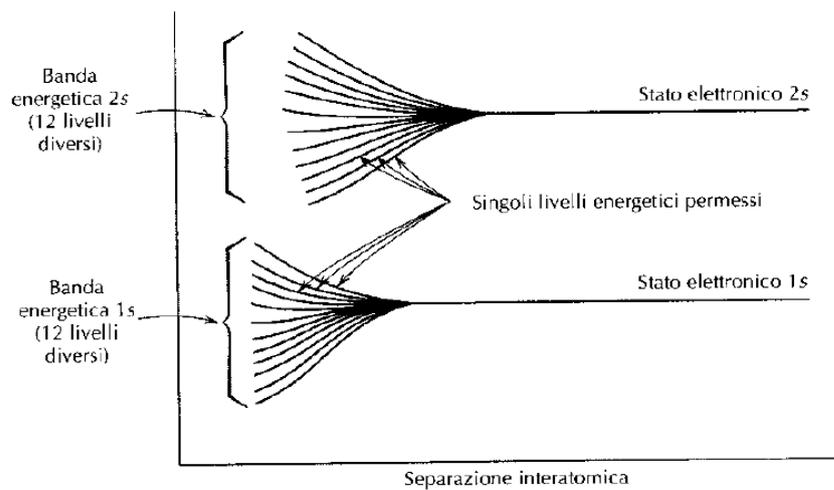


Figura 2.16– Rappresentazione schematica dei livelli energetici rispetto alla distanza di separazione interatomica.

La rappresentazione convenzionale delle strutture a bande presenti nei solidi è riportata nella figura 2.17. Il numero dei livelli atomici presenti all'interno di ciascuna banda energetica è sempre pari alla somma del numero dei livelli messi in gioco dagli N atomi.

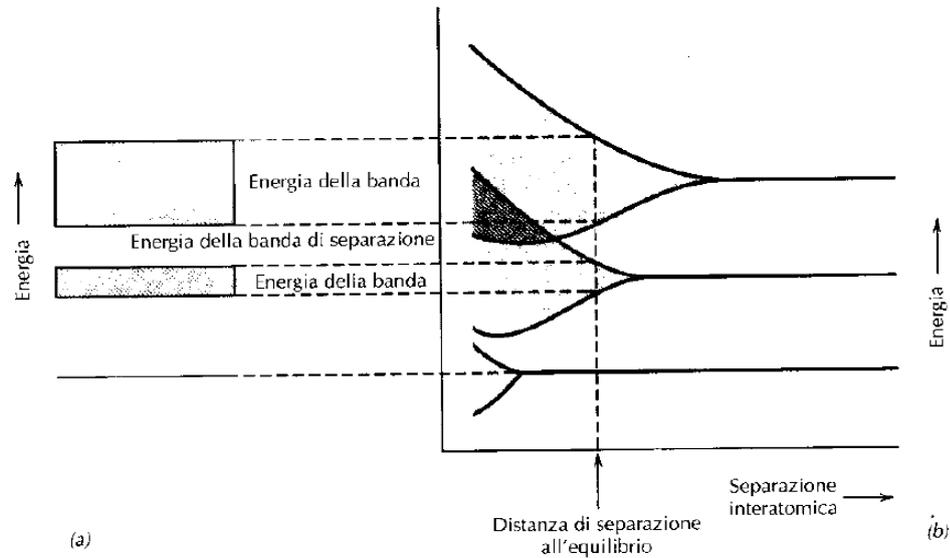


Figura 2.17 – (a) Rappresentazione della struttura a bande nei solidi alla distanza interatomica di equilibrio, (b) e dell'energia elettronica.

Le proprietà elettriche dei solidi sono la conseguenza della loro struttura a bande, ovvero della configurazione delle bande elettroniche più esterne e della modalità con la quale esse sono riempite dagli elettroni.

A 0 K sono possibili quattro diversi tipi di strutture a bande che sono raffigurate in figura 2.18. Nella prima (fig. 2.18a) la banda elettronica più esterna è solo parzialmente riempita dagli elettroni. L'energia corrispondente a 0 K allo stato riempito più esterno è chiamata *energia di Fermi* E_f . Questa struttura è caratteristica di alcuni metalli, come il rame, che hanno un singolo elettrone di valenza nella banda s.

Nel secondo tipo di struttura a bande, tipica di metalli come il magnesio, è presente una sovrapposizione tra una banda piena ed una vuota.

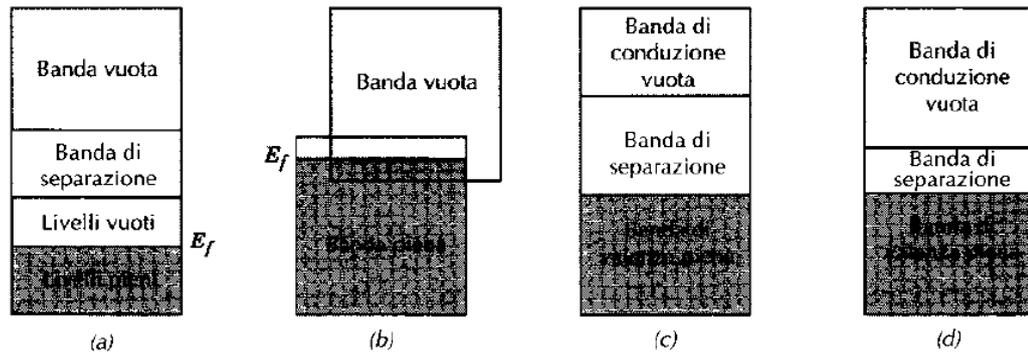


Figura 2.18– Possibili strutture a bande presenti nei solidi: (a) metalli in cui ci sono livelli energetici disponibili adiacenti a quelli pieni; (b) metalli in cui è presente sovrapposizione tra bande vuote e piene; (c) isolanti dove la banda di valenza completamente riempita è separata dalla banda di conduzione vuota da una banda larga ($> 2eV$); (d) semiconduttori dove il gap energetico è di minore entità ($< 2eV$).

Le restanti due strutture sono simili, la banda di valenza è completamente riempita dagli elettroni ed è separata dalla banda vuota detta di conduzione. Tra le due bande è presente una banda di separazione energetica. La principale differenza tra queste due strutture è nell'ampiezza del valore della banda di separazione; per gli isolanti è ampia (fig. 2.20c), mentre per i semiconduttori è abbastanza stretta (fig. 2.20d).

Soltanto gli elettroni con energie superiori all'energia di Fermi possono essere attivati ed accelerati in presenza di un campo elettrico e sono chiamati elettroni liberi che prendono parte al processo di conduzione.

La struttura a bande di energia degli elettroni presente nei polimeri è simile a quella degli isolanti: una banda di valenza piena è separata da una banda di conduzione vuota da un dislivello energetico grande di circa 2 eV. Il meccanismo con cui all'interno dei polimeri viene generato un gran numero di elettroni liberi e lacune è complesso ed ancora non ben noto. In altre parole sembra che gli atomi droganti portino alla formazione di nuove bande di energia che si sovrappongono alle bande di valenza e di conduzione del

polimero dando luogo ad una banda parzialmente riempita e quindi alla produzione di un'alta concentrazione di elettroni liberi. Se durante il processo di sintesi si fanno orientare le catene del polimero si ottiene un materiale altamente anisotropo con un massimo di conduttività lungo la direzione di orientazione.

La struttura chimica delle molecole organiche è caratterizzata essenzialmente dalla presenza di legami σ tra gli atomi di carbonio, ottenuti dalla sovrapposizione degli orbitali relativi agli elettroni condivisi da ciascun atomo. Nel caso di legame singolo C-C, i quattro elettroni di valenza di ciascun atomo formano quattro orbitali ibridizzati sp^3 , disposti tetraedricamente e ottenuti dalla combinazione dell'orbitale sferico s e dei tre orbitali bimodali p. Poiché la direzione di massima densità elettronica coincide con l'asse di congiunzione dei nuclei, gli elettroni condivisi in questo legame sono fortemente localizzati tra i due atomi, per cui le molecole caratterizzate esclusivamente da legami σ , a causa di questa immobilità elettronica, presentano proprietà isolanti.

Gli atomi di carbonio possono subire anche altre forme di ibridazione degli orbitali, ad es. quando si forma un doppio legame C=C, un legame può essere di tipo σ e l'altro di

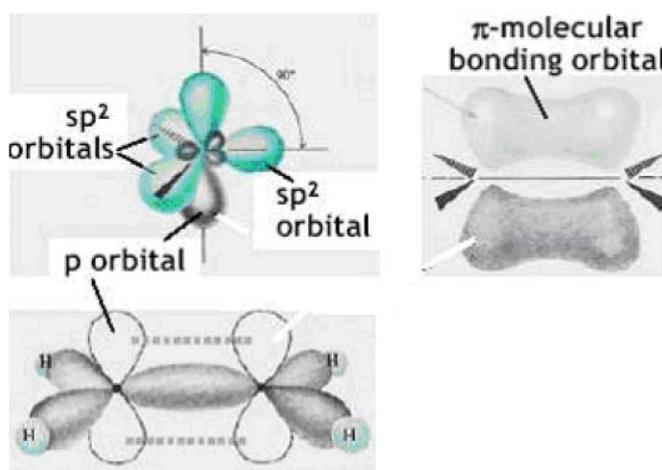


Figura 2.19 - Formazione del doppio legame C=C tramite un legame σ ed uno π .

La cosiddetta ibridazione sp^2 , produce tre orbitali planari sp^2 e lascia invariato l'orbitale bimodale p_z , perpendicolare a tale piano: la sovrapposizione laterale di questi orbitali p_z produce il legame π con un orbitale molecolare nettamente diverso da quello di un legame σ . Esso ha infatti un piano nodale passante per i due nuclei, per cui gli elettroni del legame π sono meno localizzati rendendolo più debole rispetto ad un legame σ . Quando una molecola organica presenta catene o anelli di carbonio, in cui legami singoli e doppi si alternano, si parla di sistemi coniugati, i quali sono caratterizzati dal fatto che gli orbitali dei legami π producono una sorta di orbitale π continuo in tutta la molecola. Questa continuità porta ad una significativa delocalizzazione degli elettroni dei legami π . A differenza degli elettroni del legame σ , che sono intrappolati tra gli atomi di carbonio, gli elettroni del legame π hanno una certa mobilità, quindi affinché un materiale organico presenti una certa conducibilità elettrica, è necessario che sia caratterizzato da un'estesa coniugazione π .

I polimeri sono costituiti da una successione di unità elementari (monomeri) legate tra loro mediante legami covalenti, le cui caratteristiche chimiche determinano le proprietà del materiale; come esempio si consideri il polietilene che è costituito dalla successione di monomeri $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ e presenta alcune buone caratteristiche meccaniche, ma non elettriche.

La formazione di un legame covalente comporta la sovrapposizione di un orbitale di un atomo con quello di un altro atomo che partecipa al legame, con condivisione di una coppia di elettroni.

Altri materiali organici come l'acetilene, hanno invece una buona capacità di conduzione ($\approx 10^5$ S/cm), da attribuirsi agli orbitali π posti all'interno della catena $-\text{CH}=\text{CH}-$, che garantiscono agli elettroni la possibilità di movimento. Si tratta di polimeri coniugati, ovvero macromolecole lineari in cui si ha, lungo la catena principale, alternanza di legami singoli e doppi.

La conduzione elettrica è legata alla natura dei legami chimici in quanto è determinata dalla presenza di portatori di carica liberi, ovvero elettroni

delocalizzati sull'intera struttura polimerica. Anche impurezze possono influenzare i meccanismi di conduzione all'interno di materiali polimerici.

2.8.2 Proprietà elettriche

Le principali proprietà elettriche dei polimeri, che rappresentano una guida nella scelta del materiale più idoneo per una specifica applicazione, sono di seguito elencate:

- Resistività;
- Costante dielettrica;
- Rigidità dielettrica;
- Fattore di dissipazione.

Se un materiale deve essere usato come isolante la sua resistività deve essere alta così come la rigidità dielettrica mentre il fattore di dissipazione deve essere basso, la costante dielettrica dovrà essere bassa o alta a seconda delle applicazioni. La distinzione principale riguarda la polarità del polimero, ossia la presenza di momenti dipolari elettrici permanenti lungo la molecola. I polimeri apolari presentano alte resistività, bassa costante dielettrica e basso fattore di dissipazione, sono scarsamente influenzati dalla temperatura. I polimeri polari presentano invece resistività più basse, costante dielettrica e fattore di dissipazione più alti e sono più sensibili alla temperatura, all'umidità e alla frequenza del campo elettrico.

La resistività è la misura della capacità di un materiale di opporsi al flusso di corrente sulla sua superficie (resistività di superficie) o attraverso il bulk (resistività volumetrica). In generale essa è molto alta purchè si abbia cura di limitare il contenuto di impurezze ioniche nel polimero provenienti, ad esempio dal processo di polimerizzazione.

La rigidità dielettrica rappresenta la massima tensione che un materiale dielettrico può sostenere senza essere perforato dalla scarica. Sotto l'azione di alte differenze di potenziale si ha la scarica con conseguente rottura del

dielettrico. Le prove di rigidità dielettrica, analogamente alle prove meccaniche, risentono di molte altre variabili in aggiunta alla struttura molecolare del materiale, ad esempio è importante una caratteristica macroscopica come la forma geometrica del materiale. Diversi fattori influenzano i valori di rigidità dielettrica come lo spessore omogeneità e contenuto di umidità del campione, temperatura, pressione ed umidità dell'ambiente, etc.

La costante dielettrica dipende dalla polarizzabilità del materiale sotto l'azione di un campo elettrico esterno. La polarizzazione, che consiste nell'allineamento di dipoli atomici o molecolari permanenti od indotti con un campo elettrico applicato all'esterno, può originarsi con diversi meccanismi (figura 2.20): polarizzazione *elettronica*, *atomica*, *dipolare* ed una *interfacciale*. Questi meccanismi dipendono dal tipo di polimero, dalla sua struttura e vengono attivati separatamente al variare della frequenza del campo elettrico così che la costante dielettrica globale cambia con la frequenza.

La polarizzazione elettronica è dovuta alla distorsione della densità elettronica attorno agli atomi ed è quindi comune ad ogni materiale; in condizioni imperturbato il baricentro delle cariche negative e quello delle cariche positive di un atomo coincidono. In presenza di un campo elettrico esterno i due baricentri non coincidono più e sull'atomo si origina un momento dipolare elettrico. Gli elettroni hanno una massa molto piccola e quindi il loro moto può seguire campi elettrici variabili fino a frequenze molto alte, di conseguenza questa polarizzazione è indipendente dalla frequenza del campo elettrico fino a $\sim 10^{16}$ Hz, ossia fino a frequenze dell'ordine di quelle associate alla luce ultravioletta.

La polarizzazione atomica risulta dallo spostamento relativo di atomi con carica opposta. Questo tipo di movimenti avviene in tempi dell'ordine di 10^{-13} s e quindi questo tipo di polarizzazione è indipendente dalla frequenza fino a $\sim 10^{13}$ Hz ed è praticamente indipendente dalla temperatura.

La polarizzazione dipolare deriva dal progressivo allineamento dei dipoli permanenti, associati ai legami chimici tra atomi di diversa elettronegatività, con il campo elettrico esterno; l'allineamento è contrastato dai moti browniani e quindi questo tipo di polarizzazione dipende dalla temperatura. Per quanto riguarda i tempi caratteristici di questi moti, essi sono molto variabili, si va infatti da tempi piuttosto rapidi dell'ordine di 10^{-9} s in condizioni fluide sopra la T_g , a tempi dell'ordine dei secondi, ore o anche giorni in condizioni vetrose. Da quanto detto emerge che lo studio di questo tipo di polarizzazione in funzione della temperatura consente di trarre informazioni sulla mobilità molecolare nel materiale. In particolare la T_g viene messa in evidenza a causa dell'attivazione di moti che, a temperatura inferiore, sono congelati. Questo tipo di polarizzazione è presente a frequenze dell'ordine di 10^{11} - 10^{12} Hz.

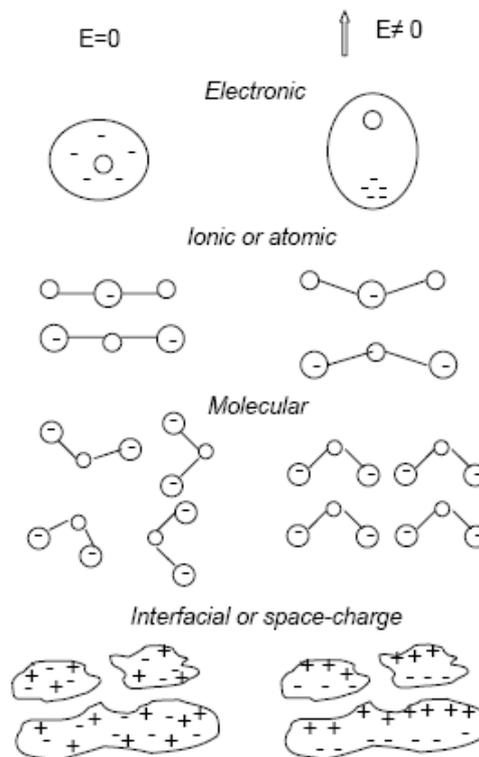


Figura 2.20 – Schematizzazione dei quattro principali meccanismi di polarizzazione.

La polarizzazione interfacciale deriva da movimenti macroscopici di ioni (impurezze) dentro il materiale. Se quest'ultimo è caratterizzato da una certa eterogeneità dovuta a cause varie come la presenza di una fase cristallina ed una amorfa, oppure alla presenza di particelle di rinforzo, allora gli ioni tendono ad accumularsi alle interfacce tra le varie fasi presenti assumendo una configurazione tale da minimizzare l'energia elettrostatica e quindi contribuendo all'aumento della costante dielettrica. Tali movimenti sono dell'ordine di $10^{-2} - 10^{-3}$ s e quindi questo tipo di polarizzazione rimane attivo solo per frequenze basse del campo elettrico, fino a frequenze inferiori a 10^3 Hz. Il fattore di dissipazione è una misura della perdita di energia nel dielettrico sottoforma di calore. In pratica il fattore di perdita presenta un massimo ogni volta che la frequenza del campo elettrico applicato si avvicina all'inverso del tempo di rilassamento tipico di un dato meccanismo di polarizzazione. Ciò può essere spiegato considerando che frequenze troppo basse hanno effetto trascurabile sui moti veloci in quanto il campo elettrico esterno appare, istante per istante, costante rispetto ai tempi rapidi del moto. Solo per frequenze vicine all'inverso dei tempi caratteristici di un dato moto il campo esterno esercita un'influenza sensibile su quel meccanismo di polarizzazione e parte dell'energia viene dispersa nel dielettrico sottoforma di calore. Se riportiamo in grafico la costante dielettrica ϵ ed il fattore di dissipazione $\text{tg}\delta$ di un materiale polimerico in funzione della frequenza del campo elettrico applicato otteniamo un andamento mostrato in figura 2.21.

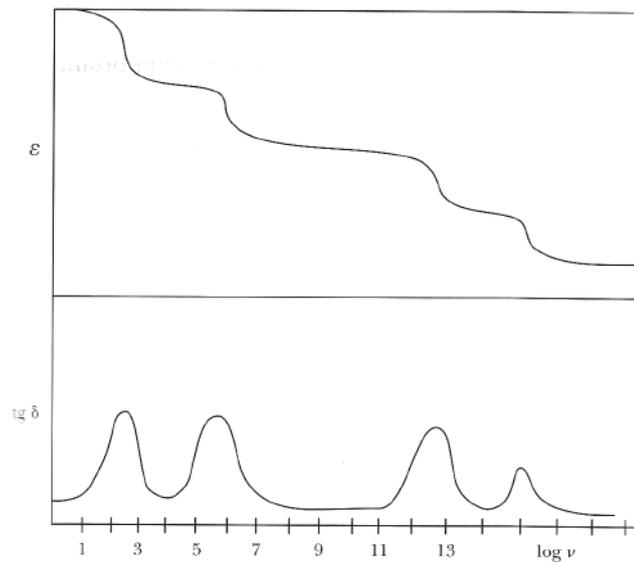


Figura 2.21 – Andamento della costante dielettrica ϵ e del fattore di dissipazione $\text{tg} \delta$ in funzione della frequenza del campo elettrico applicato[15].

Si osserva la progressiva caduta della ϵ al crescere della frequenza man mano che si congelano i differenti meccanismi di polarizzazione del materiale. A frequenze basse ($\sim 10^2$ Hz) si congelano i meccanismi della polarizzazione interfacciale il cui tempo di rilassamento è rilevato con particolare efficacia dal massimo della funzione $\text{tg} \delta$. Poi via via si congelano i meccanismi della polarizzazione dipolare, atomica ed elettronica.

2.9 Bibliografia

- [1] W. Callister, “Materials Science and Engineering: An Introduction”, *Fifth Ed.*-
New York, s.e., 1999.
- [2] P. J. Flory, Principles of Polymer Science, Cornell University Press, Ithaca, NY,
1953.
- [3] H. Lee and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York,
1982.
- [4] S. L. Simon and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, 709, 1994.

- [5] J. B. Enns and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2567±2591, 1983.
- [6] Ger. Pat. 676, 117 and U.S. Pat. 2,136, 928, P. Schlack, 1938.
- [7] U.S. Pat. 2,324,483, P. Castan (to Ciba-Geigy Corp.), 1943.
- [8] U.S. Pat. 2,456,408 S. O. Greenlee (to DeVoe & Reynolds), 1948.
- [9] J. March, “Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure”, 4^o Ed.-New York: John Wiley & Sons, 1992.
- [10] N. G. Rondan, M. J. Marks, S. Hoyles, and H. Pham, paper presented at the 225th ACS National Meeting, New Orleans, La., March 2003.
- [11] L. Shechter, J. Wynstra, and R. P. Kurkijy, *Ind. Eng. Chem.* 48, 94, 1956.
- [12] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, and H. Kambe, *J. Polym. Sci., A-1* 8, 1357, 1970.
- [13] L. Matejka, J. Lovy, S. Pokorny, K. Bouchal, and K. Dusek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 21, 2873, 1983.
- [14] Fink, Johannes Karl, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, 2005.
- [15] S. Bruckner, G. Allegra, M. Pegoraro, *Scienza e tecnologia dei materiali polimerici*, Edises, 2001.
- [16] M.R.Rose, L.A.Shepard, J. Wulff, *the Structure and Properties of Materials*, Vol. 4, Electronic Properties, 1996.

***Capitolo 3- Materiali, tecniche di processo e di
caratterizzazione***

In questo capitolo, sono descritti i materiali utilizzati nel lavoro di dottorato e le tecniche di processo e di caratterizzazione adottate per la preparazione dei sistemi nanocompositi. Nel seguente paragrafo è presente una descrizione dettagliata delle matrici e dei filler utilizzati. Nel paragrafo 3.2 è descritto in maniera più dettagliata il metodo scelto per la preparazione dei nanocompositi. Il terzo paragrafo è dedicato alle metodologie adottate per la funzionalizzazione delle nanoparticelle di allumina e la preparazione dei sistemi ibridi. Infine, nell'ultimo paragrafo, sono esposte le tecniche impiegate per la caratterizzazione, descrivendo gli apparati ed i parametri di misura adottati.

3.1 Materiali utilizzati

3.1.1 Resina epossidica

La matrice epossidica utilizzata per la preparazione dei nanocompositi è un sistema epossidico a tre componenti fornito dalla “*Elantas Camattini S.p.A.*” costituito da:

- *EC01*, un prepolimero a base di DGEB-A (fig. 3.1);
- *IG850*, agente di cura a base di anidridi cicloalifatiche, ovvero anidride tetraidrometilftalica MTHPA (fig. 3.2);
- *IG847*, catalizzatore a base di ammine eterocicliche/cicloalifatiche, 1-metilimidazolo (fig. 3.3).

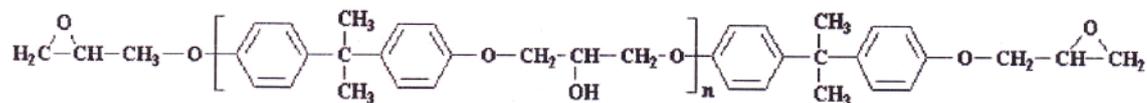


Figura 3.1 - Struttura del DGEBA.

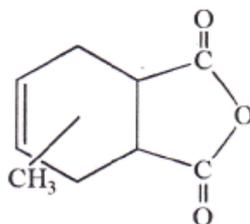


Figura 3.2 - Struttura dell'anidride tetraidrometilftalica (MTHPA).

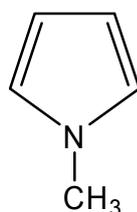


Figura 3.3 - Struttura dell'1-metilimidazolo.

Le caratteristiche del sistema epossidico, prima del processo di cura, come riportate nella scheda tecnica sono mostrate in tabella 3.1:

Tabella 3.1 - Caratteristiche sistema epossidico.

Proprietà	Note	Valore
Colore EC01	---	Paglierino
Colore IG850	---	Paglierino
Colore IG847	---	Ambra
Equivalente epossidico	---	184-190 g/equiv.
Rapporto in peso	Per 100 g resina	100:90:0,25
Densità a 25°C di EC01	ASTM D 1475	1,15-1,17 g/ml
Densità a 25°C di IG850	ASTM D 1475	1,18-1,22 g/ml
Densità a 25°C di IG847	ASTM D 1475	1,03-1,05 g/ml
Viscosità a 25°C	---	500-900 mPas
Ciclo di cura	---	4h 80°C+3h 100°C+4h 140°C

3.1.2 Resina siliconica

La resina siliconica utilizzata per la preparazione dei nanocompositi è una resina liquida monocomponente senza solventi a base di metil-fenil-vinil-idrogeno polisilossano, prodotta dalla “Wacker-Chemie”. Si tratta di una resina con bassa viscosità, adatta per processi di impregnazione con vuoto e pressione, curata mediante adduzione di calore, le cui caratteristiche sono riportate nella tabella 3.2.

Tabella 3.2 - Caratteristiche sistema siliconico.

Proprietà	Note	Valore
Colore	---	giallastro
Densità a 23°C	ASTM D 1475	1,13 g/cm ³
Shelf life a 23°C	---	9 mesi
Viscosità a 23°C	DIN 51562	15,8 mPas
Ciclo di cura	---	16 h a 150°C

3.1.3 Nanoparticelle

Le nanocariche utilizzate sono particelle inorganiche con geometria sferica appartenenti alla famiglia degli ossidi, quali l'allumina (Al_2O_3), il biossido di titanio (TiO_2) e la silice (SiO_2) le cui caratteristiche sono riportate nella tabella 3.3. L'allumina è presente in diverse forme allotropiche, la più comune è l' α -allumina detta anche corindone. Essa si ottiene per riscaldamento di $\text{Al}(\text{OH})_3$ o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al di sopra dei 1000 °C.

Tabella 3.3 - Particelle inorganiche utilizzate.

Particelle inorganiche	Nome commerciale	Diametro medio (nm)	Area superficiale (m^2/g)
Allumina	Al_2O_3	40-47	35-43
Silice	SiO_2	12	200
Biossido di titanio	TiO_2	21	50-70

Il corindone è molto duro e a causa della sua elevata durezza ed alto punto di fusione (2045 °C), assenza di volatilità, ottima inerzia chimica (resiste all'attacco degli acidi e non si idrata), buona conducibilità termica e buone proprietà isolanti trova molte applicazioni negli abrasivi nei refrattari e nelle ceramiche.

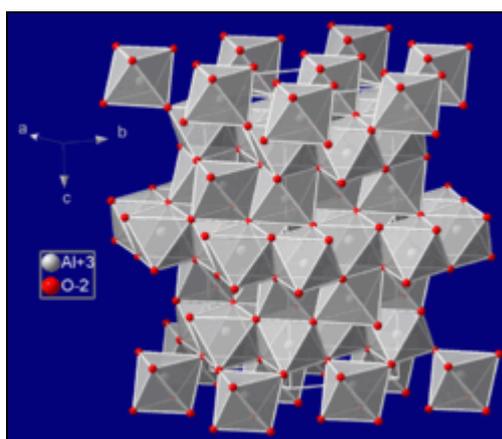


Figura 3.4 – Struttura cristallina dell' α -allumina o corindone.

Nella struttura del corindone Al_2O_3 gli ioni di ossigeno sono nelle posizioni reticolari di una cella elementare esagonale compatta, come mostrato in figura 3.4. Nella struttura cristallina HCP (exagonal closed packing) come nella struttura CFC, ci sono tante posizioni interstiziali ottaedriche quanti sono gli atomi nella cella elementare. Tuttavia, poichè l'alluminio ha una valenza di +3 e l'ossigeno una valenza di -2, ci possono essere solo due ioni Al^{3+} ogni tre ioni O^{2-} per mantenere la neutralità elettrica. Quindi gli ioni di alluminio possono occupare solo due terzi delle posizioni ottaedriche del reticolo HCP, e questo porta a una certa distorsione della struttura. Ogni ione Al^{3+} è al centro di un ottaedro. Le nanoparticelle di allumina usate in questo lavoro sono fornite dalla "Sigma Aldrich" con dimensione media inferiore ai 50 nm.

Il biossido di silicio SiO_2 puro (*silice*) si trova in natura in due forme cristalline: quarzo e cristobalite. E' un solido a reticolo tridimensionale esteso di enorme stabilità. Il silicio è sempre tetraedricamente legato a quattro atomi di ossigeno ma i legami hanno considerevole carattere ionico. Nella cristobalite gli atomi di silicio sono disposti nella stessa maniera in cui sono disposti gli atomi di carbonio nel diamante (figura 3.5). La silice è utilizzata in molte applicazioni grazie alle sue proprietà di inerzia chimica, resistenza termica, biocompatibilità, trasparenza, etc. Le nanoparticelle di silice sono state fornite dalla "Degussa" con diametro medio di 12 nm.

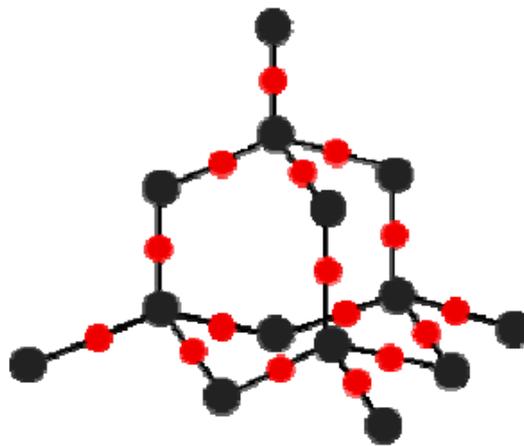


Figura 3.5 – *Struttura cristallina cubica a facce centrate nella cristobalite.*

Il *biossido di titanio* TiO_2 si presenta come polvere incolore, tendente al bianco. E' presente in natura in tre forme cristalline diverse, il rutilio, l'antasio e la brokite, colorate a causa di impurezze presenti nel cristallo. La forma cristallografica più comune è il rutilo nel quale ciascun atomo di titanio è circondato ottaedricamente da sei atomi di ossigeno. Le altre strutture sono degli arrangiamenti ottaedrici distorti. Il biossido di titanio è usato principalmente come pigmento bianco sia nelle vernici sia nelle materie plastiche ma anche nei cementi e nei derivati. Le vernici fatte con il biossido di titanio sono eccellenti riflettrici della radiazione infrarossa e sono quindi usate estensivamente dagli astronomi. Un'importante proprietà dell'ossido di titanio è di essere una sostanza altamente reattiva quando colpito da raggi UV presenti nella normale radiazione solare. Le nano particelle di titania sono state fornite dalla "Degussa" con diametro medio di 21 nm.

L'utilizzo di nanocariche, particelle di dimensioni nanometriche caratterizzate da una sviluppata interfase, contribuisce a determinare nuove proprietà nel materiale rispetto ai microcompositi tradizionali. Incrementi della stabilità termica, nonché la resistenza alla sollecitazione termica, della capacità di dissipare il calore anche a temperature elevate, quindi elevate conducibilità termiche, sono auspicabili con l'aggiunta di queste nanocariche ceramiche al fine di soddisfare le specifiche richieste. Miglioramenti delle proprietà elettriche, in termini di resistività volumetrica, costante dielettrica e fattore di perdita sono attesi a seguito della nano-modifica della matrice termoindurente.

3.2 Preparazione dei nanocompositi

I nanocompositi sono stati ottenuti additivando alla matrice epossidica *EC01/IG850/IG847* il rinforzo inorganico costituito da nanoparticelle di TiO_2 ,

di Al_2O_3 e di SiO_2 . Il contenuto di filler varia dall'1% al 7% in peso rispetto al sistema finale.

La preparazione dei nanocompositi polimerici è resa complicata dall'enorme sviluppo superficiale delle nanocariche e quindi dalla loro spiccata attitudine ad aggregarsi per abbassare il proprio contenuto di energia libera di superficie. Le particelle sono tenute insieme da forze attrattive di varia natura chimica e fisica, incluse le forze di Van der Waals e la tensione superficiale del liquido.

Il requisito fondamentale richiesto consiste nel fatto che le nanoparticelle devono essere singolarmente disperse nella matrice polimerica. Perciò l'aspetto preparativo è al centro dell'attività di ricerca, in quanto soltanto pochi metodi sono attualmente disponibili per la preparazione dei nanocompositi polimerici e spesso anche piccole differenze preparative possono ridurre le proprietà del composito. Pertanto, al fine di garantire una dispersione uniforme, le nanoparticelle sono state additivate alla matrice termoindurente mediante una combinazione di due differenti tecniche di processo: miscelazione meccanica e ultrasonificazione.

La miscelazione meccanica produce un moto turbolento del fluido in cui elevate forze di shear tendono a disperdere le nanoparticelle evitandone l'aggregazione. L'azione degli ultrasuoni che si propagano nel mezzo fluido, invece, genera gradienti di pressione puntuali alternando cicli di alta pressione (compressione) e bassa pressione (espansione) con velocità che dipendono dalla frequenza. Durante il ciclo di bassa pressione, onde ultrasoniche di alta intensità creano piccole bolle o vuoti nel liquido, che quando raggiungono un volume tale da non assorbire più energia esse collassano violentemente durante il ciclo ad alta pressione. Questo fenomeno è noto come "cavitazione". L'implosione delle bolle risulta in micro-turbolenze e micro-vortici che producono riscaldamenti locali molto elevati (~ 5000 K) ed alte pressioni (~ 1000 atm).

La preparazione dei nanocompositi prevede due fasi: nella prima fase le nanoparticelle sono miscelate meccanicamente con l'agente di cura *IG850* in

un omogenizzatore Turrax T25 (fig. 3.6) a 9500rpm per 10 min; poi la miscela così ottenuta è sonicata per 30 min mediante un sonicatore della “Hielscher- Ultrasound Technology” modello UP 200S (fig. 3.7), utilizzando un amplitudine pari al 20% di quella massima (175µm). Durante la sonicazione la miscela è immersa in un bagno d’acqua e ghiaccio per evitare incrementi di temperatura.

Per l’eliminazione delle bolle d’aria, la miscela sonicata è stata degasata mediante l’utilizzo del “Thinky Planetary Vacuum Mixer” impostando i seguenti parametri operativi:

- speed: 800 rpm;
- vacuum: 0,2 kPa;
- time: 2 min

Successivamente è stata aggiunta la resina epossidica (EC01) ed il catalizzatore (IG847) secondo i rapporti consigliati da scheda tecnica. Il materiale è stato ulteriormente degasato e poi miscelato col miscelatore “Thinky” secondo la procedura:

Degasing: - speed: 800 rpm;
 - vacuum: 0,2 kPa;
 - time: 2 min

Mixing: - speed: 2000 rpm;
 - time: 2 min

Il materiale è stato versato nello stampo e sottoposto al processo di cura.



Figura 3.6 - Omogenizzatore Turrax T25



Figura 3.7 - "Hielscher-Ultrasound Technology".

I nanocompositi a matrice siliconica sono stati preparati con la stessa procedura, mediante miscelazione meccanica e successiva sonicazione, con l'attenzione che durante la fase di sonicazione la temperatura non superasse i 40°C.

La tabella 3.4 riporta le sigle che verranno utilizzate per identificare i vari nanocompositi preparati, in base all'accoppiata matrice-nanofiller.

Tabella 3.4 – Nanocompositi preparati ed abbreviazioni identificative.

Matrice polimerica	Nanofiller		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
Epossidica	EA	ES	ET
Siliconica	SA		

Le caselle in grigio indicano la non disponibilità dei dati.

Al variare del contenuto di carica, accanto al nome identificativo compare un numero che identifica la percentuale in peso di filler presente nel nanocomposito. La tabella 3.5 riporta le abbreviazioni per i nanocompositi a base di Al₂O₃; la stessa nomenclatura è adottata per le altre due tipologie di

nanofiller. Ad esempio il nanocomposito a matrice epossidica contenente il 3% in peso di Al_2O_3 è identificato con la sigla EA_3.

Tabella 3.5 – *Abbreviazioni identificative per nanocompositi a base di Al_2O_3 a differente contenuto in peso.*

Contenuto di filler [%wt]	Matrice polimerica	
0	E	S
1	EA_1	SA_1
3	EA_3	SA_3
5	EA_5	SA_5
7	EA_7	SA_7

3.3 Funzionalizzazione delle nanoparticelle di allumina

Le nanoparticelle di allumina non modificate hanno un comportamento idrofilico. Ciò è dovuto al fatto che la loro superficie è costituita da gruppi OH i quali, tramite legame idrogeno, legano facilmente con le molecole d'acqua. Pertanto esse sono state sottoposte a trattamenti superficiali per migliorare la dispersione all'interno della matrice polimerica e quindi aumentare la compatibilità tra matrice polimerica organica e rinforzo inorganico al fine di un miglioramento delle prestazioni desiderate.

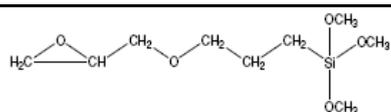
Finalità principale dei trattamenti superficiali è trasformare le nanoparticelle da idrofiliche a idrofobiche. La presenza del gruppo idrossilico sulla superficie delle particelle non modificate oltre ad indurre un comportamento idrofilico causa anche elevate forze di attrazione tra le particelle stesse, tramite legame idrogeno. Per effetto di queste azioni interparticellari, in una sospensione di resina additivata si possono costituire veri e propri network tridimensionali di nanoparticelle, con una ovvia, pesante influenza sulla viscosità della soluzione, che aumenta in maniera significativa. I trattamenti superficiali,

promuovendo la formazione di legami covalenti tra particelle e matrice, dovrebbero ridurre le interazioni interparticellari, limitando l'agglomerazione e quindi riducendo sensibilmente la viscosità.

Il trattamento superficiale è stato realizzato mediante l'utilizzo di silani, detti anche *coupling agent*, ovvero promotori di adesione tra materiale organico (polimero) ed inorganico (nanoparticelle). Il silano utilizzato nel presente lavoro è un epossilano, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPS) fornito dalla "Sigma Aldrich", le cui proprietà sono riportate in tabella 3.6.

Si tratta di un silano bifunzionale che presenta alla due estremità un gruppo idrolizzabile ($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) ed un gruppo epossidico. Il primo gruppo funzionale può essere idrolizzato e può legarsi chimicamente alla superficie delle nanoparticelle, mentre il gruppo epossidico può partecipare al processo di polimerizzazione formando cross-linking con l'anidride del sistema epossidico. Pertanto con l'aggiunta del silano si creano ponti di congiunzione nel sistema binario polimero-inorganico migliorando la compatibilità tra le due fasi.

Tabella 3.6 - Caratteristiche del 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPS).

Properties	
Chemical structure	
Density at 25°C	1,07 g/cm ³
Specific wetting surface, sws	330 m ² /g
Molecular weight	236,34 g/mol

La procedura di funzionalizzazione delle nanoparticelle di allumina col silano GPS è stata condotta seguendo il metodo di deposizione da soluzione acqua/alcool [1, 2]. Si tratta di un metodo comunemente utilizzato per preparare superfici silanizzate. Una soluzione al 95% di etanolo e 5% di acqua deionizzata è portata ad un valore di pH pari a 4.5 – 5.5 mediante aggiunta di acido acetico. La soluzione è mantenuta in agitazione magnetica su apposita piastra e l'ammontare relativo di silano GPS è aggiunto goccia a goccia alla soluzione, sempre mantenendo costante l'agitazione. La quantità richiesta di silano (AGPS) da aggiungere per ottenere uno strato minimo uniforme che ricopre le nanoparticelle è stata valutata secondo la formula: [3]

$$AGPS = \frac{AF * saf}{sws}$$

dove *saf* è l'area superficiale delle particelle in m²/g;

sws è il valore della bagnabilità superficiale del silano;

AF sono i grammi di nanoparticelle da trattare.

In tabella 3.7 sono riportati i rapporti in peso utilizzati per la funzionalizzazione di 15 g di particelle con GPS.

Tabella 3.7 – *Quantità in peso utilizzate per la funzionalizzazione.*

Al ₂ O ₃ [g]	15
Et-OH [g]	34,82
H ₂ O [g]	2,32
GPS [g]	1,95

Successivamente la soluzione contenente GPS è stata sonicata per 20 min con un'ampiezza pari al 50% della potenza totale (400 W), per ottenere la

completa idrolisi del GPS e la formazione del silanolo, come mostrato in figura 3.8.

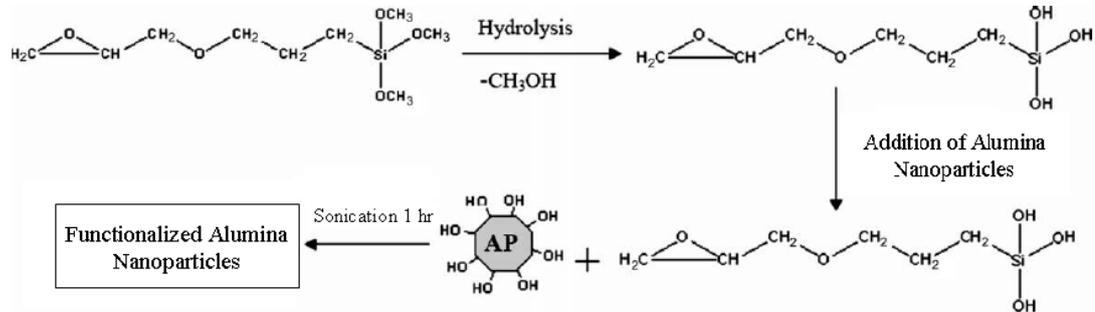


Figura 3.8 – *Differenti stadi nel processo di funzionalizzazione dell'Al₂O₃ con GPS.*

L'allontanamento del solvente di reazione è stato realizzato mediante centrifugazione, dove le particelle funzionalizzate sono state recuperate e lavate due volte con esano per la completa rimozione del silano in eccesso. Infine le particelle sono state recuperate mediante centrifuga ed essiccate in stufa sottovuoto a 90°C per 12 hr.

Le nanoparticelle funzionalizzate sono state aggiunte alla matrice epossidica per la preparazione di nanocompositi, indicati con EAF_%, dove la percentuale indica la quantità in peso di filler funzionalizzato. La procedura utilizzata ha previsto l'utilizzo di un solvente come mezzo di dispersione delle nanoparticelle nella resina epossidica ; si è scelto il tetraidrofurano in quanto basso bollente (T_{eb} ~ 66°C) e quindi facilmente estraibile dalla miscela.

La procedura è di seguito descritta:

- le nanoparticelle Al₂O₃-GPS sono state disperse in tetraidrofurano a mezzo di sonicazione per 5 min;
- la miscela è stata aggiunta alla giusta quantità di prepolimero epossidico (EC01), miscelata su piastra per 10 min e successivamente sonicata secondo quanto descritto nel paragrafo 3.2;

- il solvente è stato poi rimosso mediante rotavapor alla temperatura di 50°C sottovuoto per 2 hr;
- l'agente di cura (IG850) ed il catalizzatore (IG847) sono stati aggiunti e la miscelazione è avvenuta con il "Thinky" (paragrafo 3.2).

Il materiale è stato versato nello stampo e sottoposto al processo di cura per l'ottenimento dei nanocompositi funzionalizzati a matrice epossidica.

3.4 Apparecchiature di caratterizzazione termomeccanica

3.4.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio a scansione elettronica utilizza un fascio di elettroni per produrre informazioni sulla morfologia dei campioni analizzati. Si fa uso di elettroni in quanto particelle cariche facilmente ottenibili da vari materiali tramite diverse tecniche di emissione, in grado di essere deflesse tramite campi o lenti magnetiche e di essere rese visibili facilmente attraverso l'uso di uno schermo fluorescente.

Inoltre la piccola massa degli elettroni permette loro, da un lato, di non causare danni ai campioni, dall'altro, di risentire considerevolmente dell'interazione con le particelle che incontrano.

Generalmente la fonte di elettroni consiste in un filo di tungsteno o esaboruro di lantanio, riscaldati fino a permetterne l'emissione per effetto termoionico. Gli elettroni, emessi con energie comprese tra poche centinaia di eV e 100 KeV, vengono fatti convergere tramite l'uso di lenti magnetiche, in un sottilissimo fascio la cui sezione varia tra 0.4 nm e 5 nm.

Il fascio, opportunamente deflesso da bobine di scansione, viene indirizzato sulla superficie del campione. L'interazione con gli atomi della superficie

provoca lo scattering degli elettroni del fascio, che comporta una modifica della loro traiettoria e, in alcuni casi, perdita di energia. In figura 3.9 è riportata la schematizzazione dei diversi componenti del microscopio elettronico a scansione.

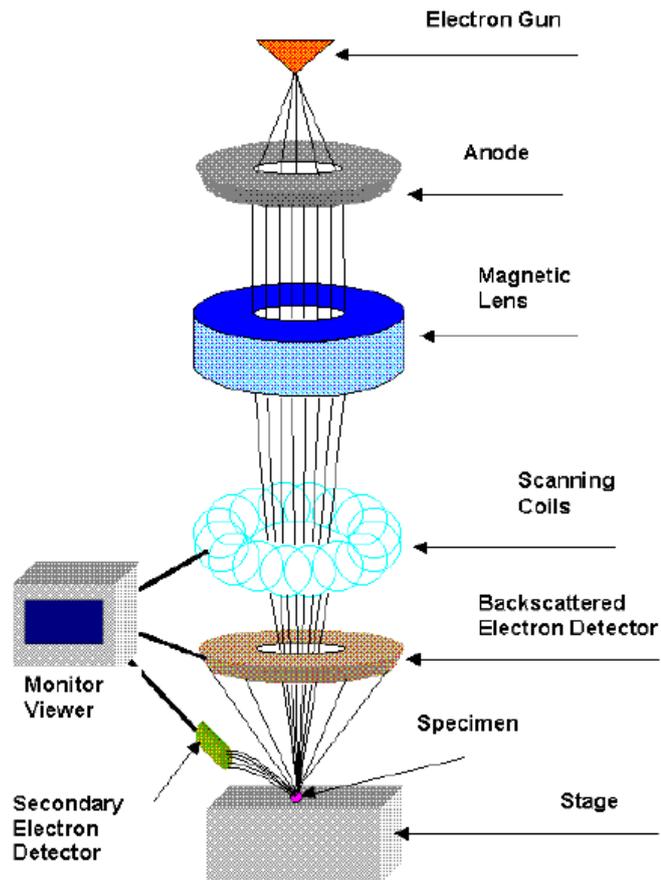


Figura 3.9 – Rappresentazione schematica dei diversi componenti presenti in un microscopio elettrico a scansione (SEM).

Distinguiamo, infatti, due tipi di scattering: elastico e anelastico.

Lo scattering elastico si verifica quando l'elettrone interagisce con il nucleo atomico: la sostanziale differenza di massa tra i due produce un trasferimento di energia pressoché nullo. Quello anelastico, invece, è accompagnato da perdita di energia dell'elettrone incidente, trasferita agli elettroni dell'atomo coinvolto, con conseguente eccitazione di essi.

Tali interazioni danno vita a differenti processi che costituiscono l'oggetto di analisi:

- *elettroni secondari*: quando l'energia trasferita in uno scattering inelastico, tra elettrone primario e elettrone di valenza dell'atomo investito dal fascio, è sufficiente, dalla superficie del campione vengono estratti ed emessi elettroni con energia minore di 50 eV;
- *elettroni retrodiffusi*: si tratta degli elettroni del fascio primario che vengono scatterati all'indietro per interazione elastica con i nuclei degli atomi del campione, mantenendo, pertanto, l'energia di partenza;
- *raggi-x*: essi vengono emessi quando un elettrone dopo aver acquistato energia, in una collisione con il fascio primario, la rilascia ricadendo nello stato iniziale.

Ognuno di questi tre processi fondamentali gioca un ruolo essenziale nell'analisi del campione: gli elettroni secondari forniscono informazioni sulla morfologia e la topologia del materiale analizzato, la retrodiffusione dipende fortemente dal numero atomico e contiene, quindi, le informazioni sul numero atomico medio e sulla struttura cristallina; i raggi-x rivelano la composizione elementare del campione.

Tutte queste informazioni si ottengono raccogliendo i prodotti delle interazioni tramite opportuni rivelatori che trasformano il segnale fornendo l'immagine ingrandita dell'oggetto analizzato.

La risoluzione spaziale di un SEM, tipicamente di 2-5 nm, dipende dal diametro del fascio, a sua volta determinato dal sistema ottico costituito da lenti e bobine. Le dimensioni del fascio risultano generalmente maggiori della distanza interatomica, pertanto il potere risolutivo del SEM non consente di ottenere l'immagine dei singoli atomi, come è invece possibile tramite l'uso del TEM.

3.4.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (*ThermoGravimetric Analysis, TGA*) è una tecnica che permette di monitorare in continuo la massa di un campione sottoposto ad un incremento di temperatura programmato, in atmosfera controllata. In genere, un apparato per misure di questo tipo consiste in una elettrobilancia munita di controller, una camera di riscaldamento dotata di un sensore di temperatura ed un elaboratore con relativo sistema di visualizzazione ed acquisizione dati; l'apparecchiatura è progettata in maniera da effettuare misure molto precise, registrando la continua perdita di peso del campione. Operando in atmosfera controllata, si evitano gli effetti di rumore nella misura dovuti ai moti convettivi che si generano nel forno ed i conseguenti effetti di galleggiamento: questi sono causati dalla variazione di densità delle sostanze gassose che si separano dal campione a seguito della sua degradazione; inoltre, particolare attenzione deve essere rivolta alla composizione della fase gassosa, al fine di evitare la presenza di sostanze che possono influenzare il processo di degradazione. Infine, bisogna garantire che le sostanze volatili, che inizialmente sono rilasciate dal campione, non condensino sulla bilancia portacampioni.

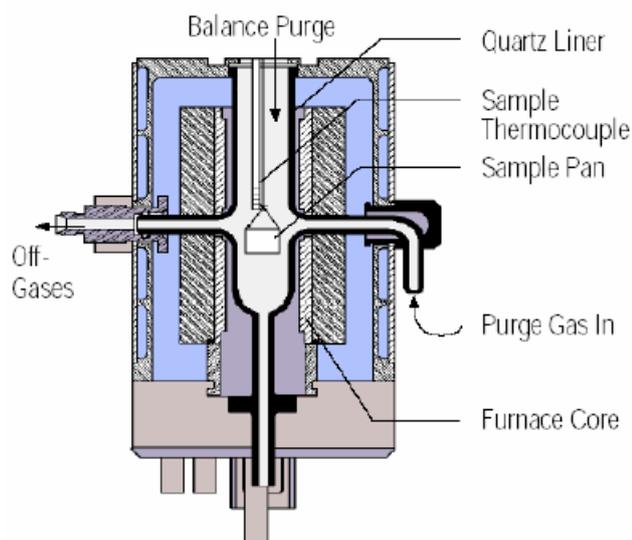


Figura 3.10 – Rappresentazione schematica della TGA.

Lo schema di funzionamento della TGA è proposto nella figura 3.10. Questo tipo di analisi sono, di solito, condotte o in atmosfera di azoto, per creare un ambiente inerte, o in aria, per realizzare un ambiente reattivo.

L'analisi termogravimetrica effettuata in questo lavoro di ricerca è stata realizzata mediante il modello *TGA Q 5000* della *TA Instruments*.

3.4.3 Analisi calorimetrica (DSC)

La tecnica della calorimetria a scansione differenziale, comunemente indicata con l'acronimo *DSC* (*Differential Scanning Calorimetry*), è la più utilizzata per la valutazione delle temperature caratteristiche di un polimero (transizione vetrosa, fusione, cristallizzazione), dei rapporti tra le fasi cristallina ed amorfa, e della presenza di fasi indesiderate all'interno di un sistema polimerico; in figura 3.11 è illustrato il suo principio di funzionamento.

Tali informazioni sono ottenute misurando la deviazione tra il flusso di calore fornito al campione da analizzare e quello fornito ad un campione di riferimento, che si registra nel corso della storia di temperatura programmata.

Gli apparati DSC possono avvalersi di due differenti tecnologie: a flusso di calore o a compensazione di calore.

Negli strumenti a flusso di calore, *heat flow DSC*, un crogiolino contenente il campione C e uno crogiolino vuoto di riferimento R vengono posti all'interno della camera di misura, su una lastra sensibile caratterizzata da una resistenza nota. Questa lastra determina il flusso di calore dalla parete ai crogiolini con C e R. Si instaura una differenza di temperatura ΔT fra i due crogiolini dovuta alle differenti capacità e conducibilità termiche di C e R.

Negli strumenti a compensazione di calore, *power compensation DSC*, i crogiolini con C e R sono isolati; ciascuno di essi ha il proprio elemento riscaldante e sensore di temperatura, vengono riscaldati in modo differenziato e la differenza di temperatura ΔT è uguale a zero.

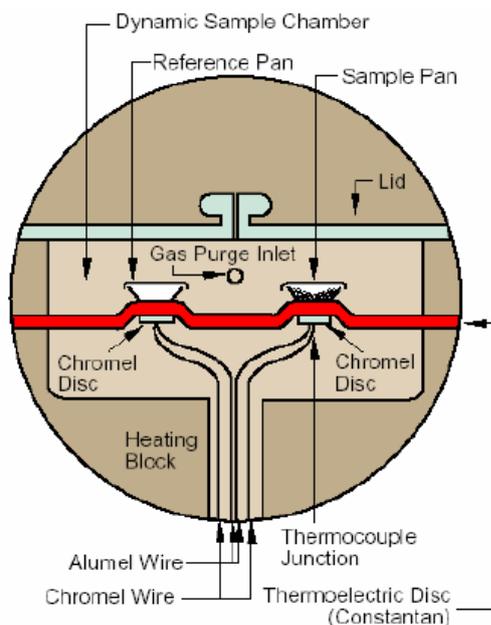


Figura 3.11 - Schema di funzionamento del DSC.

L'apparecchiatura utilizzata in questa attività di ricerca si avvale della tecnologia a compensazione di calore.

Il campione da studiare (3-10 mg) viene introdotto in un piccolo contenitore in alluminio, mentre un secondo contenitore vuoto funge da riferimento.

Entrambi i contenitori vengono inseriti in una cella calorimetrica dotata di controllo di temperatura. Un controllore di temperatura gestisce la cella, secondo un programma preselezionato dall'operatore.

La temperatura del campione e del riferimento vengono misurate mediante termocoppie e lo strumento provvede a calcolarne la differenza ΔH (salto entalpico). In assenza di transizione (cambiamenti termici) o reazioni da parte del campione il valore del flusso termico rimane costante durante il riscaldamento; quando invece nel campione si hanno transizioni si registra una variazione del ΔH che avrà segno positivo o negativo a seconda che si verifichi un evento esotermico (cristallizzazione) o endotermico (fusione) come mostrato nella seguente figura 3.12.

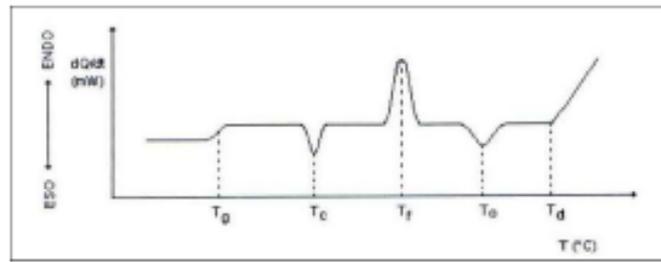


Figura 3.12 - Principali transizioni termiche dei materiali polimerici.

Un tracciato DSC schematizzato nella figura di cui sopra riporta:

- T_g : temperatura di transizione vetrosa;
- T_c : temperatura di cristallizzazione;
- T_m : temperatura di fusione
- T_o : temperatura di ossidazione
- T_d : temperatura di decomposizione alla quale si ha la rottura dei legami covalenti tra gli atomi del polimero.

La differenza di temperatura misurata viene automaticamente convertita in differenza di flusso di calore ΔQ .

Il calcolo viene effettuato in base ai parametri intrinseci dello strumento quali capacità termica, resistenza termica etc. I grafici ricavati riportano l'andamento del flusso di calore in funzione della temperatura; la successiva elaborazione dei dati ottenuti viene effettuata da un software per l'elaborazione di dati interfacciato con il calorimetro. Il risultato finale è costituito da una curva sperimentale che mostra la dipendenza del flusso di calore dalla temperatura. Quando si verificano transizioni del primo ordine le curve calorimetriche presentano un picco endo-esotermico dalla cui area si può risalire al calore ΔQ [J/g] associato alla transizione, nota la costante di calibrazione dello strumento ed il peso del campione.

Essendo poi il calore di fusione direttamente correlato alla percentuale di sostanza coinvolta nella transizione, il valore del ΔQ crescerà al crescere della percentuale di cristallinità del campione.

I limiti del DSC sono attribuibili alla difficoltà di interpretare i flussi di calore in esperimenti nei quali diversi tipi di transizioni si sovrappongono nello stesso range di temperatura, ad esempio la fusione e ricristallizzazione in un materiale semicristallino. Questo limite è stato superato con l'introduzione della calorimetria differenziale a scansione modulata (MDSC)[4] in cui al profilo lineare della temperatura viene sovrapposta una modulazione sinusoidale.

Il risultato della modulazione della temperatura è che la velocità di riscaldamento non è più costante ma varia in modo periodico permettendo, in tal modo, di distinguere tra fenomeni che avvengono in condizioni di equilibrio termodinamico da quelli che invece avvengono in condizioni di non-equilibrio. Per effettuare le prove di calorimetria a scansione differenziale è stato utilizzato lo strumento DSC TA Q1000 che consente di effettuare un'analisi calorimetrica su diversi campioni polimerici. È possibile eseguire misure in atmosfera inerte grazie al collegamento alla camera portacampioni di una corrente di azoto gassoso nonché in aria o ossigeno, valutando così fenomeni di ossidazione dei materiali. Il collegamento all'azoto liquido, inoltre, consente un approfondito studio delle proprietà fisiche del materiale anche a bassissime temperature (fino a -100°C). La modalità modulata del DSC è stata utilizzata nel presente lavoro per la valutazione della conducibilità termica dei nanocompositi.

La conducibilità termica rappresenta l'attitudine di un materiale a trasmettere calore, ed il trasferimento di calore è dovuto al solo gradiente di temperatura; si tratta di una proprietà intrinseca del materiale. Il metodo utilizzato (MDSC) sottopone il materiale ad un riscaldamento lineare programmato (analogo al DSC convenzionale) a cui si sovrappone un'oscillazione sinusoidale della temperatura. L'analisi del profilo del flusso di calore risultante permette di valutare non solo il flusso di calore totale, equivalente a quello di un DSC convenzionale, ma anche di separare tale flusso in due componenti: una "*reversing*" legata al calore specifico, e l'altra "non-reversing" legata ai

fenomeni cinetici. Fenomeni come la transizione vetrosa e la fusione sono prevalentemente reversibili in MDSC, mentre la cristallizzazione è irreversibile. Quindi la separazione nel flusso totale di calore nelle sue componenti reversibile ed irreversibile separa gli effetti termici che altrimenti sarebbero destinati a sovrapporsi. Pertanto la possibilità di misurare direttamente il calore specifico con l'MDSC, ha permesso la misura della conducibilità termica di materiali isolanti come polimeri, ceramici e vetri. Con questo metodo che si basa sul lavoro di Marcus e Blaine [5], il valore di conducibilità viene derivato da una misura del calore specifico e della capacità termica apparente di due campioni di geometria differente, secondo quanto descritto nella normativa ASTM E 1952 [6]. Nella prima misura (calore specifico) un campione sottile ($d=6.3\text{mm}$, $s=0.4\text{mm}$), racchiuso in una capsulina di alluminio non ermetica, viene sottoposto ad oscillazioni di temperatura sinusoidali di lungo periodo. È stato provato che in queste condizioni il campione raggiunge una distribuzione di temperature uniforme lungo tutto il volume. Nella seconda misura (capacità termica apparente) un campione più spesso ($d=6.3\text{mm}$, $s=3.5\text{mm}$) alloggiato su di un sottile disco di alluminio, viene sottoposto allo stesso programma termico. In queste condizioni poiché solo una faccia del provino è sottoposta al flusso di calore, non viene raggiunto l'equilibrio termico lungo tutto il campione. Assumendo nullo il flusso di calore tra le due facce e lungo le superfici laterali del provino, la trasmissione di calore tra una faccia e l'altra è dovuta esclusivamente al meccanismo di conduzione. In questa modalità la misura fornisce perciò risultati sulla conducibilità termica del materiale in esame.

I campioni sono stati preparati tagliando dei cilindretti di diametro pari a 6.3 ± 0.2 mm e dello spessore richiesto mediante l'ausilio della cut machine della "Buehler", modello *ISOMET 1000*.

Le misure sono state effettuate mediante il calorimetro a scansione differenziale della "TA Instruments" modello *Q1000* e sono state precedute da una fase di calibrazione dello strumento che ha permesso di ricavare il

coefficiente di calibrazione D della conducibilità termica alla temperatura di interesse. Il materiale di riferimento scelto è stato polistirene con geometria nota secondo quanto previsto dalla norma ASTM E 1952. La procedura per il calcolo del calore specifico e della capacità termica del polistirene ha previsto uno step di equilibrate alla temperatura di interesse, 30°C, seguito da uno step di modulazione con ampiezza pari a $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ed un periodo di 80s e poi una isotema alla temperatura di 30°C per 20 min.

L'uso di un lungo periodo di oscillazione (80s) è raccomandato dalla norma in quanto fornisce un tempo sufficiente per raggiungere condizioni di equilibrio dinamico nel campione.

Il valore del coefficiente di calibrazione D è ricavato dall'equazione 1:

$$D = \sqrt{\lambda_0 * \lambda_r} - \lambda_r \quad (1)$$

dove:

λ_0 è la conducibilità termica osservata;

λ_r è la conducibilità termica del polistirene alla temperatura desiderata, ed è tabellata nella norma ASTM E 1952.

Il valore di λ_0 è dato dalla seguente equazione:

$$\lambda_0 = \frac{8 * L * C^2}{C_p * m * d^2 * P} \quad (2)$$

dove:

L , d , m sono rispettivamente l'altezza (in mm), il diametro (in mm) e la massa (in grammi) del campione di polistirene spesso;

C è la capacità termica apparente del polistirene, misurata in $\text{mJ}/^\circ\text{K}$;

C_p è il calore specifico del polistirene, misurato in $\text{J}/\text{g}^\circ\text{K}$;

P è il periodo dell'oscillazione, in secondi.

Successivamente è stato calcolato il valore di λ_0 dall'equazione (2) e nota la costante D precedentemente valutata con lo standard in polistirene, è stata calcolata la conducibilità termica dei materiali λ secondo l'equazione (3):

$$\lambda = \frac{\left(\lambda_0 - 2D + \sqrt{(\lambda_0^2 - 4 * D * \lambda_0)}\right)}{2} \quad (3)$$

3.4.4 Analisi dinamico-meccanica (DMA)

L'analisi DMA consente di valutare la risposta offerta dal campione ad una sollecitazione meccanica di natura dinamica (flessionale, torsionale, elongazionale) applicata su una sua porzione in funzione della temperatura. Nei solidi elastici lo sforzo è proporzionale alla deformazione (legge di Hooke), mentre nei fluidi viscosi è proporzionale alla velocità di deformazione (legge di Newton). Nei materiali viscoelastici, tra i cui i più importanti sono proprio i polimeri, la relazione tra sforzo e deformazione è intermedia tra i due casi limite riportati in precedenza.

Nelle misure dinamico-meccaniche il campione è soggetto ad una sollecitazione sinusoidale e la deformazione risultante è anch'essa sinusoidale, con la stessa frequenza, ma con un ritardo di fase che è espresso da un angolo (δ). Il modulo E è il rapporto tra sforzo e deformazione e per un materiale viscoelastico tale modulo è rappresentato da una quantità complessa:

$$E = E' + iE'' \quad (4)$$

dove E' è la componente in fase, mentre E'' è la componente fuori fase. Il rapporto E''/E' è uguale alla tangente dell'angolo di fase δ .

Nel termogramma risultante sono riportati gli andamenti del modulo elastico (storage modulus o E'), del modulo viscoso (loss modulus o E'') e della tangente dell'angolo δ ($\tan\delta = E''/E'$).

Lo strumento in dotazione in laboratorio è la *DMA TAQ800* che è in grado di effettuare un'analisi dinamo-meccanica in intervallo di temperatura compreso tra -150°C e 600°C per frequenze di carico comprese tra 0.01 e 200 Hz.

E' possibile condurre prove in diverse modalità e utilizzando diverse tipologie di clamp (tensioning e non tensioning) da scegliere a seconda della tipologia di materiale da testare e delle informazioni che si vuole raccogliere dall'esperimento. Al fine di esaminare le proprietà meccaniche dei nanocompositi preparati per questo lavoro di ricerca, sono state condotte prove impiegando la geometria di *clamp single cantilever*. Il metodo del "cantilever" prevede lo studio di un campione, modellato a forma di asticella, fissato su due *clamps* in titanio. La *clamp* centrale impone l'oscillazione (in asse alla *clamp* stessa), mentre quella laterale resta fissa come descritto nella figura 3.13.

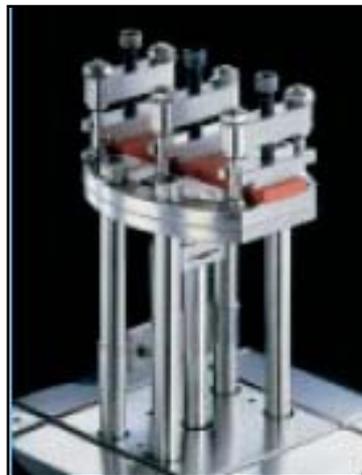


Figura 3.13 - *Clamp single cantilever*.

La modalità di prova scelta è la *DMA single-frequency in temperature ramp*: in questa modalità si effettuano prove ad ampiezza costante rilevando gli andamenti dei parametri dinamico-meccanici in funzione del tempo, della

frequenza e della temperatura. Nell'ambito della DMA multifrequency, sono state effettuate scansioni in temperatura ad una singola frequenza fissata (1 Hz), da 0°C a 200°C con velocità di riscaldamento pari a 5°C/min. L'ampiezza di deformazione, fissata in 15µm, è stata scelta in modo da avere un segnale apprezzabile di forza statica e dinamica ed in modo che questi valori, in tutto il range di temperatura di prova, non eccedessero il limite della deformazione elastica lineare.

3.4.5 Analisi spettroscopica IR

La spettroscopia IR è una tecnica analitica basata sul principio dell'interazione delle onde elettromagnetiche (in questo caso delle onde appartenenti al campo infrarosso) con la materia. In particolare, le radiazioni infrarosse interferiscono con i legami interni alla molecola ovvero con i legami fra i vari atomi e i gruppi funzionali della molecola. I legami sottoposti alle radiazioni assorbono energia che permette loro dei movimenti. L'assorbimento di energia produce una variazione dell'intensità della radiazione che viene registrata poi dal detector. Ogni tipo di legame fra atomi e ogni gruppo funzionale ha un assorbimento a una precisa lunghezza d'onda dell'infrarosso: quindi, da tali assorbimenti specifici si possono ricavare informazioni sui componenti della molecola e cercare di risalire ai componenti del campione. Gli atomi che fanno parte di un legame possono muoversi sul piano o fuori dal piano dando luogo a differenti assorbimenti. Due atomi legati ad uno centrale, inoltre, possono avvicinarsi ed allontanarsi, muoversi in due direzioni opposte fuori dal piano oppure ruotare su se stessi. In particolare si definiscono moti di *stretching* tutti quelli che comportano la variazione della lunghezza del legame e *bending* tutti i moti che comportano la variazione dell'angolo di legame (figura 3.14).

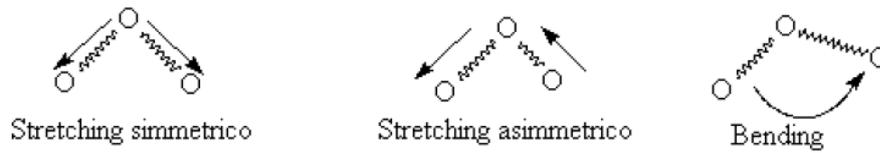


Figura 3.14 - Moti di stretching e di bending in legami atomici.

Come è noto dalla teoria quantistica, gli stati energetici di una molecola sono ben definiti ed ogni cambiamento di stato energetico richiede una determinata energia, che corrisponde all'assorbimento di fotoni aventi un'energia pari a $\Delta E = h\nu$, dove h è la costante di Planck e ν è la frequenza di oscillazione.

L'assorbimento è descritto dalla legge di *Lambert-Beer* (eq. 5):

$$A = \xi * c * l \quad (5)$$

dove:

A = assorbanza;

ξ = assorbività specifica;

c = la concentrazione della soluzione [g/l];

l = cammino ottico.

Tale legge regola l'assorbimento delle radiazioni in ogni campo dello spettro elettromagnetico, indipendentemente dal meccanismo con il quale l'assorbimento si verifica e dallo stato fisico della sostanza che assorbe.

Nel caso di spettri vibrazionali si usano le radiazioni infrarosse che si riferiscono alla regione dello spettro elettromagnetico compresa tra le regioni del visibile e delle microonde. In particolare questa zona viene suddivisa in:

- IR vicino (NIR): $13000-4000 \text{ cm}^{-1}$
- IR medio (MIR): $4000-200 \text{ cm}^{-1}$
- IR lontano (FIR): $200-10 \text{ cm}^{-1}$

La zona di maggiore interesse è quella compresa tra i 4000 e 200 cm^{-1} ed è suddivisa in ulteriori tre zone: la prima parte dello spettro ($4000-1300 \text{ cm}^{-1}$)

detta zona dei gruppi funzionali comprende le bande d'assorbimento dovute agli stiramenti dei legami (stretching). La seconda parte (1300-650 cm^{-1}) è detta zona delle impronte digitali o "finger printing", difficile da interpretare e caratteristica di ogni singola molecola. La terza ed ultima zona (650-200 cm^{-1}) detta zona del lontano IR comprende i legami di atomi pesanti, deformazioni di gruppi privi d'idrogeno e vibrazioni di scheletro.

Le bande osservabili al di sopra dei 4000 cm^{-1} sono dette bande di overtones, perché risuonano al di fuori del campo specifico dell'infrarosso e risultano essere dei multipli di bande caratteristiche.

La frequenza o la lunghezza d'onda dell'assorbimento dipendono dalle masse relative degli atomi, dalle costanti di forza dei legami e dalla geometria degli atomi.

Le posizioni delle bande nello spettro IR vengono indicate come numeri d'onda la cui unità di misura è il reciproco del centimetro; tale unità è proporzionale all'energia vibrazionale. L'intensità delle bande può essere espressa sia come trasmittanza (T) che come assorbanza (A). La trasmittanza è il rapporto tra la potenza radiante trasmessa da un campione e la potenza radiante incidente sul campione. L'assorbanza è il logaritmo in base 10 del reciproco della trasmittanza cioè $A = \log_{10}(1/T)$.

Uno spettro IR è caratteristico dell'intera molecola e per l'eventuale riconoscimento di sostanze incognite nei campioni ci si può basare su tabelle che riportano le bande di assorbimento dei gruppi funzionali e delle vibrazioni degli atomi.

Lo strumento usato è uno spettrofotometro THERMO NICOLET. Il campione solido viene polverizzato insieme al KBr (il sale di KBr viene preventivamente essiccato alla temperatura di 110°C per 12 ore, per eliminare tutta l'umidità presente e successivamente raffreddato e conservato in essiccatore) in un mortaio di agata, allo scopo di prevenire fenomeni di diffusione della luce e distorsioni delle bande. Il tutto si trasferisce nello stampo, si comprime alla pressione di 10-12 tonni per un tempo di 4-5 minuti,

dopo di che si stacca e si recupera la pastiglia che dovrà apparire trasparente ed omogenea. Le fasi liquide sono state semplicemente applicate sulle pastiglie di KBr e successivamente si è proceduti all'analisi IR.

3.5 Apparecchiature di caratterizzazione elettrica

3.5.1 Misure di resistività volumetrica

Le misure di resistività volumetrica sono state eseguite in maniera conforme alla normativa ASTM D257 [7]. 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, in particolare in merito ai seguenti fattori:

- valore e durata di applicazione della tensione;
- natura e geometria degli elettrodi;
- temperatura e umidità dell'atmosfera in cui vengono effettuate le prove.

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 impurezze 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.

Per l'esecuzione delle misure è necessario adottare una sorgente stabile di tensione continua (dc). Il grado di stabilità richiesto deve essere tale che eventuali fluttuazioni della tensione siano trascurabili rispetto all'entità della corrente da misurare. In alcuni casi la resistenza del provino può dipendere dal valore della tensione applicata e/o dalla sua polarità.

Quando la tensione continua è applicata fra i due elettrodi in contatto con il provino, 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 di carica. La condizione di regime, generalmente viene raggiunta entro un minuto e per questi motivi la misura della resistenza è stata effettuata dopo un tempo pari a 120 sec.

La resistività volumetrica è influenzata dalle condizioni ambientali in cui si trova il materiale. Varia inversamente con la temperatura, e diminuisce leggermente in ambienti umidi. Il metodo utilizzato per le misure è di tipo volt-amperometrico ed è basato sul seguente principio: si applica una tensione continua e costante al provino in esame di valore compreso nel range 100 - 15000 V, si misura la corrente che fluisce trasversalmente attraverso lo stesso e si ricava il valore della resistenza corrispondente eseguendo il rapporto tra tensione e corrente.

L'alimentatore utilizzato è un generatore di tensione continua regolabile in un range 0-3000 V e lo strumento utilizzato è un Hewlett Packard 6516A Power

Supply; la cella di misura utilizzata è la cella Keithley 6105 (fig. 3.15) le cui specifiche vengono di seguito riportate:

- diametro elettrodo interno $d_1 = (5.08 \pm 0.01)$ cm;
- diametro interno elettrodo esterno $d_2 = (5.72 \pm 0.01)$ cm;
- spazio interelettrodico $g = (0.32 \pm 0.01)$ cm.

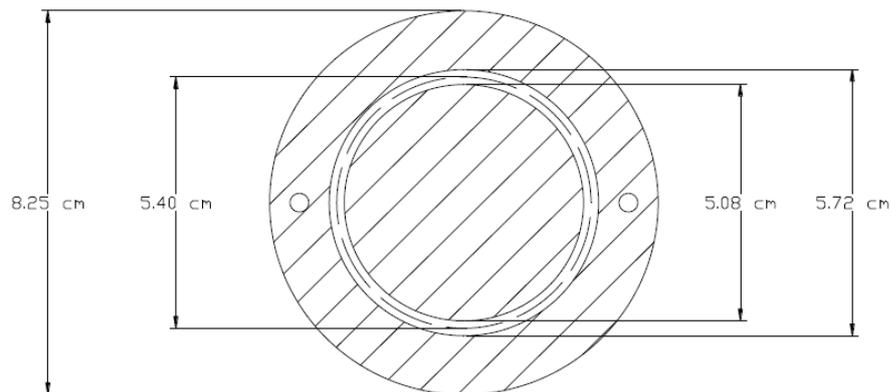


Figura 3.15 - Dimensioni elettrodi cella di misura Keithley.

La sezione interessata dalla corrente di volume all'interno del provino è pari alla quantità espressa nell'equazione 6:

$$A = \frac{\pi * D_0^2}{4} \quad (6)$$

dove:

- A è la sezione interessata dalla corrente di volume del provino
- D_0 è il diametro medio tra d_1 (5.08 cm) e d_2 (5.72 cm) ossia:

$$D_0 = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (7)$$

L'utilizzo della cella Keithley permette di far circolare la corrente tutta trasversalmente al provino; infatti essa è costituita da due elettrodi e un anello di guardia, il cui potenziale è pari a quello di terra. La configurazione è

proposta in figura 3.16: 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 ad eventuali correnti superficiali di dispersione di falsare la misura; pertanto, un gap interelettrodico di 1 mm è il più piccolo valore accettabile.

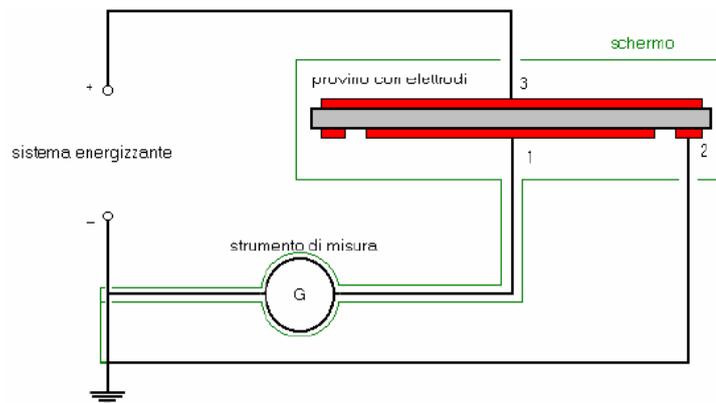


Figura 3.16 – Disposizione degli elettrodi per misure di resistività volumetrica.

Le misure sono state effettuate applicando una tensione continua e costante pari a 1400 V ai provini e registrando l'intensità di corrente che attraversa i campioni dopo un intervallo di tempo pari a 2 min, tramite un picoamperometro HP4140B con risoluzione di 10-15 A e portata fino a 100 mA. Il valore della resistività volumetrica è stata calcolata mediante l'equazione 8 moltiplicando la resistenza per un fattore che dipende dalla tipologia e geometria della cella utilizzata.

La resistività dedotta dalle specifiche tecniche della cella di misura Keithley:

$$\rho_v = \frac{22.9 * V}{d * I} \quad (8)$$

dove:

- 22.9 è la misura della sezione A interessata dalla corrente all'interno del provino, espressa in cm^2 (eq. 6);
- V è la tensione di alimentazione, pari a 1400V DC;
- d è lo spessore del provino;
- I è il valore di corrente rilevato dal picoamperometro a 120 s.

3.5.2 Misure di costante dielettrica relativa e fattore di dissipazione a frequenza industriale (50 Hz)

La costante dielettrica relativa rappresenta la natura capacitiva di un materiale isolante e corrisponde al rapporto tra la capacità di un condensatore avente lo spazio tra gli elettrodi riempito completamente ed esclusivamente dal materiale isolante in questione, e la capacità della stessa configurazione con gli elettrodi nel vuoto. In un dielettrico perfetto, tensione e corrente sono sfasate esattamente di 90° . Quando l'efficienza del dielettrico scende sotto il 100%, la corrente assorbita comincia ad essere in ritardo rispetto alla tensione applicata in misura direttamente proporzionale, di un angolo di poco inferiore a 90° . L'angolo di perdita del dielettrico è dato dalla differenza rispetto allo sfasamento di 90° tra corrente e tensione. La tangente di questo angolo rappresenta la tangente di perdita o fattore di dissipazione, $\tan\delta$. Negli impieghi dei dielettrici è opportuno che sia presente una buona resistività unita ad una bassa dissipazione di energia. La dissipazione di energia elettrica pregiudica il funzionamento e provoca un accumulo di calore nel componente stesso alterando le sue caratteristiche. 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 [8].

Il fattore di dissipazione dipende dalla tensione, della frequenza e, in misura a volte molto rilevante, dalla temperatura. Si tenga presente che il tempo di

applicazione della tensione di prova può pure influire sul valore di $\tan(\delta)$. Nella conduzione delle misure è quindi necessario fare molta attenzione a queste grandezze. Un altro aspetto che può rivestire una certa importanza in questo tipo di misura, è l'effetto dei bordi delle armature del condensatore equivalente. Esso si manifesta con un aumento del $\tan(\delta)$ per effetto delle correnti superficiali e della deformazione del campo con la formazione di piccoli volumi in cui la forza elettrica (gradiente) è molto intensa. In certi casi può essere necessario predisporre anelli di guardia.

Il fattore di dissipazione $\tan(\delta)$ è un indice importante della qualità di un materiale isolante utilizzato in corrente alternata. La sua determinazione, generalmente in funzione della tensione e a frequenza costante, può in linea di principio essere effettuata con metodi di ponte o con metodi wattmetrici. Quando la tensione di prova è elevata e il $\tan(\delta)$ piuttosto piccolo, il metodo di prova più adatto è quello del ponte di Schering [9].

Sia la costante dielettrica relativa, sia il fattore di dissipazione sono misurati impiegando la stessa apparecchiatura di prova. Le prove sono state realizzate in accordo con la normativa ASTM D150 [10], utilizzando una cella "Tettex Instruments 2914" per test su isolanti solidi (figura 3.17).

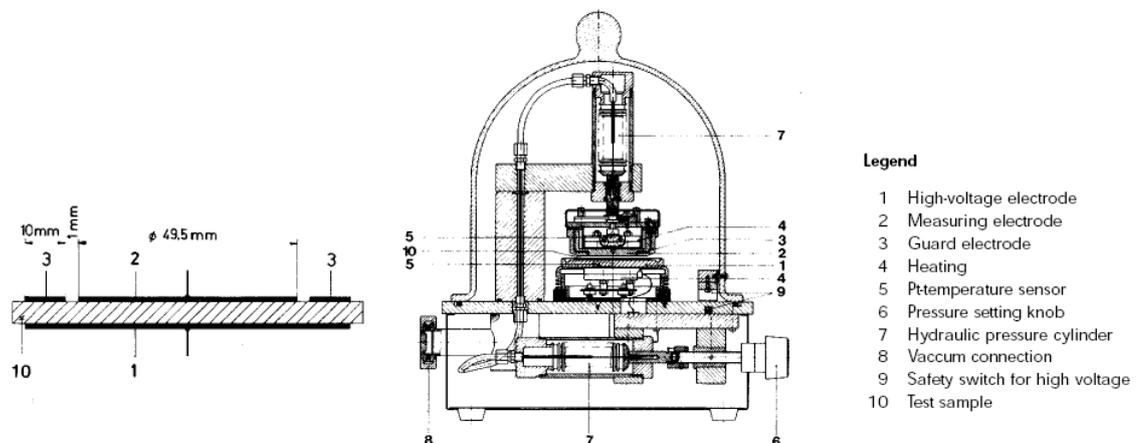




Figura 3.17 - Cella “Tettex Instruments 2914”.

Le misure sono state condotte in corrente alternata utilizzando come circuito di misura il “Ponte di Schering”. Il ponte di Schering viene impiegato in corrente alternata per misure di capacità e $\tan(\delta)$. Esso è adatto anche per misure in alta tensione. Lo schema di principio del ponte di Schering è rappresentato in figura 3.18:

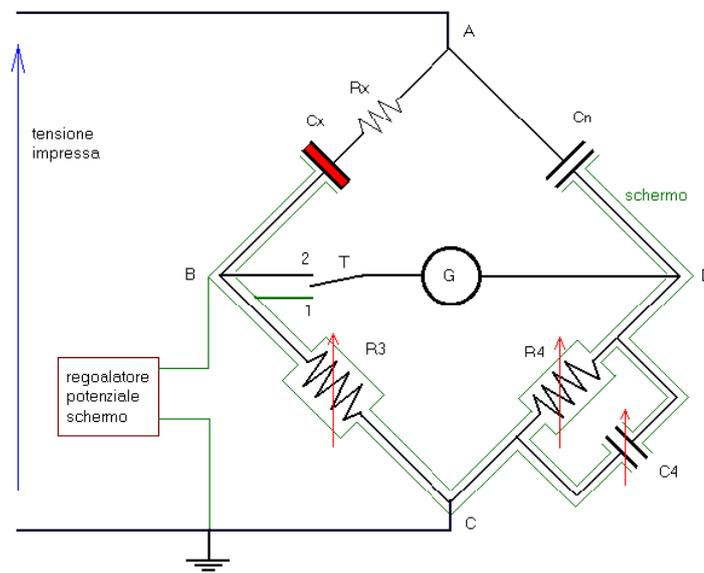


Figura 3.18 - Schema circuitale del ponte di Schering adottato per la misura di ϵ_r e $\tan\delta$.

Il ramo contenente R_x e C_x rappresenta l'impedenza incognita espressa nelle sue due componenti equivalenti in serie. Questa scelta è arbitraria in quanto si sarebbe potuto rappresentare l'impedenza con elementi in parallelo,

notevolmente diversi dai precedenti ma ancora equivalenti all'incognita, oppure con altri schemi anche più complessi. Il ramo C_N rappresenta una capacità pura di valore noto e fisso (condensatore campione che nel nostro caso è pari a 100 pF). Le resistenze R_3 e R_4 sono regolabili a gradini e così pure C_4 . Agendo su questi parametri è possibile raggiungere le condizioni di equilibrio del ponte. Le due espressioni risolutive del ponte sono:

$$\begin{aligned} C_x &= \frac{R_4}{R_3} * C_N \\ \tan(\delta) &= \omega * R_4 * C_4 \end{aligned} \quad (9)$$

da cui si ricava l'espressione per la costante dielettrica relativa ϵ_r e per il fattore di dissipazione $\tan(\delta)$:

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{C_x * d}{A * \epsilon_0} \\ \tan(\delta) &= \pi * R_4 * C_4 \end{aligned} \quad (10)$$

D

ove A rappresenta l'area dell'elettrodo (in mm^2), d lo spessore del provino (in mm) ed ϵ_0 la costante dielettrica del vuoto ($8,85 * 10^{-12}$ F/m).

La frequenza scelta per le prove è stata pari a 50Hz.

Per le misure di ϵ_r e $\tan(\delta)$ al variare della temperatura, il provino viene 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 3.17.

3.5.3 Spettroscopia dielettrica di ϵ_r e $\tan(\delta)$

La misura della permittività dielettrica ϵ_r e del fattore di dissipazione $\tan(\delta)$ 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 [11,12]. 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 de grado di invecchiamento termico e/o elettrico di un dato materiale isolante [13].

Per eseguire la misura in frequenza di ϵ e $\tan\delta$ è stato impiegato un analizzatore d'impedenza modello LF 4192A della HP, collegato ad una cella di misura, Agilent 16451B Dielectric Text Fixture, idonea al funzionamento a frequenze comprese tra 5 Hz e 13 MHz (figura 3.19).



Figura 3.19 (a) HP 4192LF Impedance Analyzer, (b) Agilent 16451B Dielectric Test Fixture.

3.5.4 Rigidità dielettrica

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 [14]. 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.

La rigidità dielettrica esprime, quindi, la misura della resistenza alla perforazione di un materiale dielettrico al quale viene applicata una differenza di potenziale. Il valore in kV/mm è dato dal rapporto tra la tensione applicata l’istante prima della perforazione (V_p) e lo spessore del provino. Il mezzo

interposto può essere aria oppure olio, nel nostro caso si è trattato di olio con alta rigidità dielettrica. La dipendenza dallo spessore può essere significativa; tutti i valori sono rapportati allo spessore del provino.

Le prove sono state effettuate utilizzando lo strumento della Baur Oil Tester modello PGO-5E, in accordo con la normativa ASTM D149 [15].

3.6 Bibliografia

- [1] Guo Z, Pereira T, Choi O, Wang Y, Hahn HT., *J Mater Chem* 16, 2800–8, 2006.
- [2] Zunjarrao SC, Singh RP., *Comp Sci Tech*, 66, 296–305, 2006.
- [3] E. Vassileva, K. Friedrich, *J.of Appl. Pol. Sci.*,89, 3774-3785, 2003.
- [4] E. Verdonck, K. Schaap, L. Thomas, *Int. J. Pharm.*, 3, 192, 1999.
- [5] S.M. Marcus and R.L. Blain , TA Instruments TA086.
- [6] Norma ASTM E1952-98, Standard Test method for thermal Conductivity and Thermal Diffusivity by Modulates Temperature Differential Scanning Calorimetry, 1998.
- [7] Norma ASTM D257-99, Standard Test Methods for DC Resistence or Conductance of Insulating Materials, 1999.
- [8] Simoni L., “Dielettrici”, Ed. Clueb, 1974.
- [9] Zingales G., “Misure elettriche: metodi e strumenti”, Ed. UTET, 1997.
- [10] Norma ASTM D150-99, Standard test method for AC Loss Characteristics and Permittivity (Dielectric Costany) of Solid Electrical Insulation, 1999.
- [11] Hill N. E., Vaughan W. E., Price A. H., Davies M., Ed. Van Nostrand Company 1969.
- [12] Jonscher A. K., *IEEE Trans Electr Insul* 27, 3, 407, 1992
- [13] Rieux N., Pouilles V., Lebey T., *IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 361, 1994.
- [14] L. Simoni, “Dielettrici”, Ed. Clueb, 1974.
- [15] Norma ASTM D149, Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies, 2004.

***Capitolo 4- Caratterizzazione termo-
meccanica dei nanocompositi***

In questo capitolo sono riportati i risultati della caratterizzazione termica e meccanica effettuata sui nanocompositi a matrice epossidica e siliconica. La morfologia dei nanocompositi è stata studiata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). L'effetto dell'aggiunta del rinforzo sulle proprietà termiche e meccaniche è stato valutato mediante analisi termogravimetrica (TGA), calorimetrica (DSC) e dinamico-meccanica (DMA).

4.1 Nanocompositi a matrice epossidica

4.1.1 Proprietà morfologiche

La morfologia dei nanocompositi a matrice epossidica, in termini di distribuzione e dispersione delle nanocariche, è stata valutata mediante l'ausilio del microscopio a scansione elettronica, modello *Quanta 200F* della *FEI*. I campioni sono stati fratturati in azoto liquido e successivamente metallizzati per assicurare una buona conducibilità elettrica.

Le micrografie ottenute per la resina epossidica non caricata (E), le nanoparticelle di Al_2O_3 e per i nanocompositi contenenti 3%, 5%, 7% e 30% in peso di Al_2O_3 (EA_3, EA_5, EA_7 e EA_30) sono riportate nelle figure 4.1 e 4.2, rispettivamente.

Lo stato di dispersione delle nanocariche in termini della loro distribuzione, ovvero omogeneità in tutto il campione e dispersione, ovvero livello di agglomerazione, è stato valutato al fine di identificare l'influenza del processo di produzione sulla morfologia stessa.

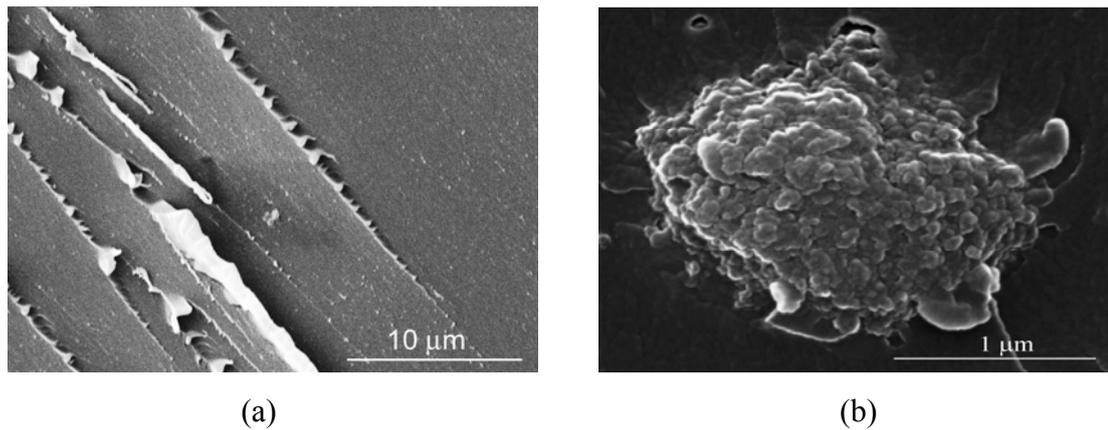


Figura 4.1 – Micrografie SEM per la resina epossidica (a) e le nanoparticelle di Al₂O₃ (b).

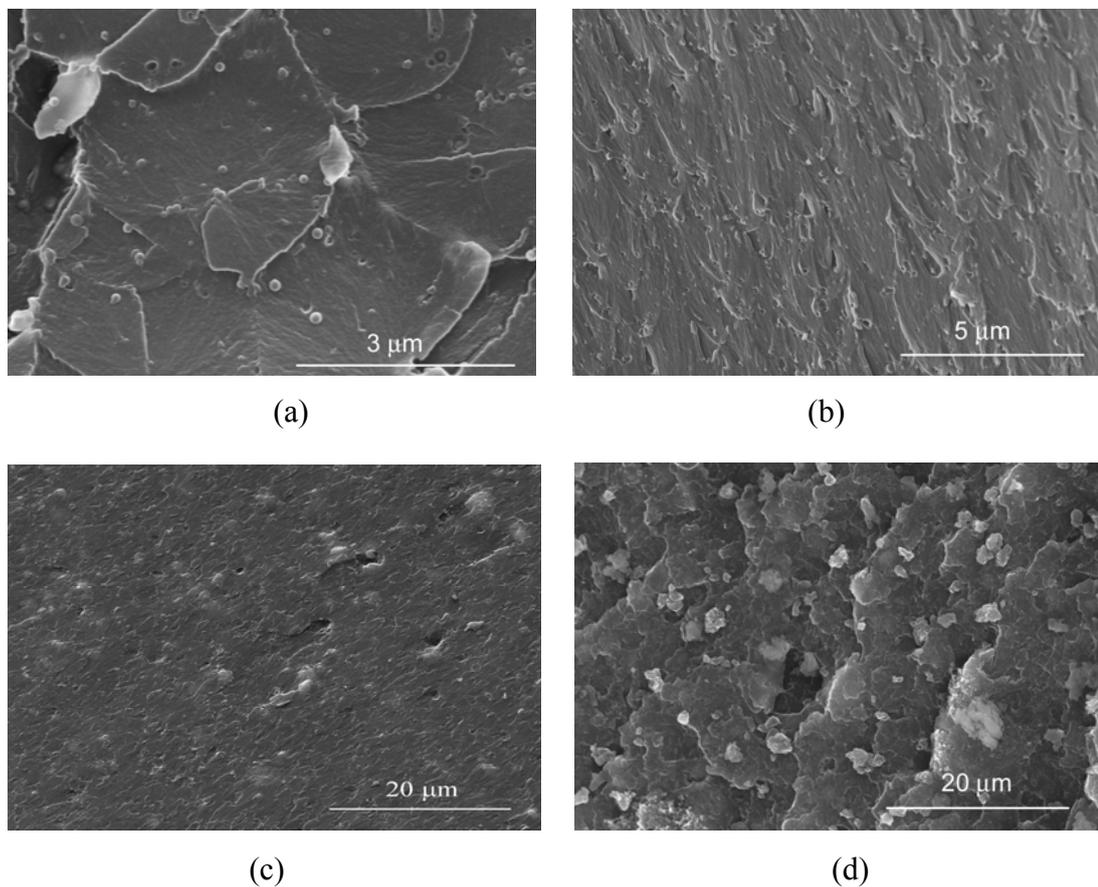


Figura 4.2 – Micrografie SEM per i nanocompositi EA_3 (a), EA_5 (b), EA_7 e EA_30 (d).

Le micrografie sono ottenute a diversi ingrandimenti tra 2400x e 80000x.

Un comportamento di tipo fragile si evidenzia nella figura 4.1(a), tipico della resina epossidica, caratterizzato da linee di frattura che si propagano lungo la superficie del campione e nella direzione della frattura.

È possibile osservare che all'aumentare del contenuto di carica la superficie dei campioni risulta più frastagliata con molte linee che evidenziano una struttura più rugosa rispetto alla matrice pura. In figura 4.2(a), per il nanocomposito al 3% in peso di Al_2O_3 , si osserva la presenza di:

- nanoparticelle con dimensioni comprese tra 50 e 90 nm;
- vuoti all'interno della matrice epossidica ospitanti particelle che sono fuoriuscite a seguito della frattura in azoto liquido;
- infine particelle che stanno per staccarsi dalla matrice ospitante.

Ciò è riscontrabile anche per il nanocomposito al 5% in peso di Al_2O_3 , dove la presenza di vuoti (fig. 4.2b) evidenzia l'allontanamento delle nanoparticelle dalla matrice ospitante. Si nota inoltre l'assenza di agglomerati a conferma di una buona dispersione.

È stata effettuata anche un'analisi elementare mediante la tecnica EDS (spettrometro a dispersione di energia) che rileva i raggi X, fotoni di radiazione elettromagnetica ad alta energia e bassa lunghezza d'onda, emessi dal campione elettroni del fascio incidente. È così possibile ottenere informazioni relative agli elementi presenti nel campione, ossia un'analisi chimica qualitativa. Infatti l'analisi EDS effettuata ha riportato la presenza di alluminio ed ossigeno lungo tutta la superficie del campione osservato, confermando la presenza della carica nanometrica.

Le figure 4.3 e 4.4 riportano le micrografie dei nanocompositi contenenti particelle di TiO_2 (ET) e SiO_2 (ES) in percentuali dell'1% e 3% in peso, rispettivamente.

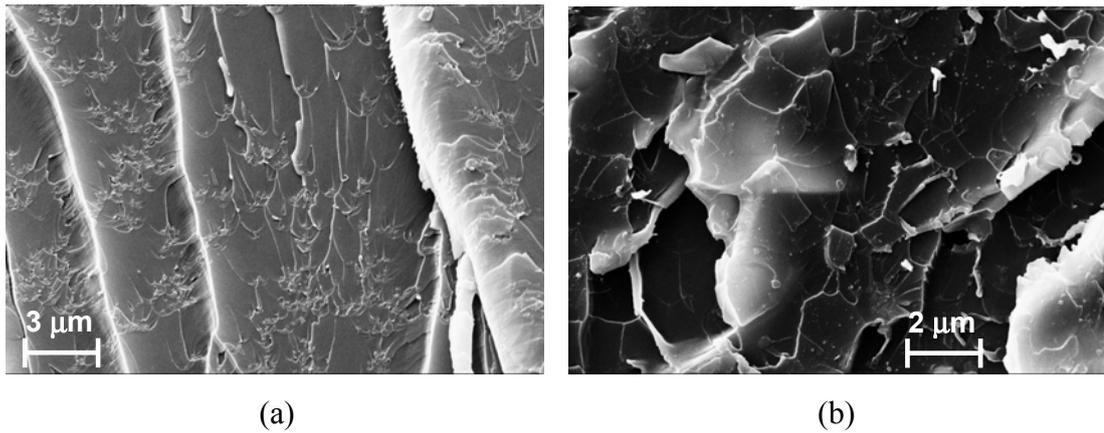


Figura 4.3 – Micrografie SEM per i nanocompositi ET_1 (a) e ET_3 (b).

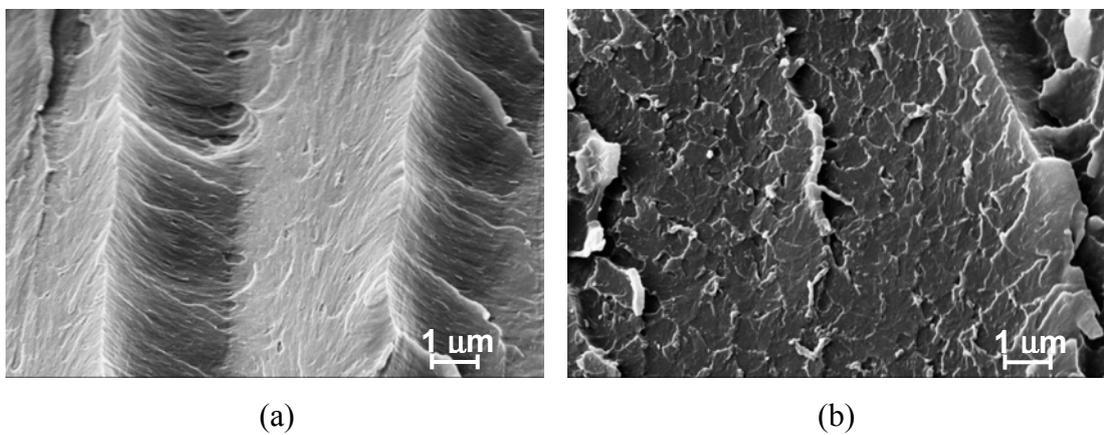


Figura 4.4 – Micrografie SEM per i nanocompositi ES_1 (a) e ES_3 (b).

Le micrografie dimostrano che sebbene l'inclusione delle nanoparticelle comporti modifiche delle caratteristiche morfologiche della superficie di frattura, almeno nell'intervallo di concentrazioni esaminato, non si notano aggregati inorganici. In altri termini, le condizioni di processo applicate sembrano garantire una buona dispersione delle nanocariche nella matrice epossidica.

4.1.2 Proprietà termiche

Tutti i materiali sono stati sottoposti ad analisi termogravimetriche che hanno previsto una scansione da temperatura ambiente a 600°C in ambiente inerte, ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min, al fine di monitorare il processo di degradazione dei nanocompositi a matrice epossidica e studiarne la stabilità termica. Come è possibile notare dalle curve riportate nella figura 4.5 per i nanocompositi a base di Al_2O_3 , si evince un lieve incremento della temperatura di inizio degradazione T_{id} rispetto al valore letto per la matrice tal quale, fino al contenuto di filler pari al 7% in peso di Al_2O_3 . Aumentando ulteriormente il contenuto di Al_2O_3 fino al 30% si osserva una riduzione della temperatura di circa 20°C, dovuta probabilmente alla incapacità del filler di inibire l'allontanamento dei volatili dal bulk del polimero verso l'esterno. La presenza delle altre due tipologie di ossidi, SiO_2 e TiO_2 non influenza la stabilità termica dei nanocompositi ES ed ET rispettivamente, come può essere osservato nelle figure 4.6 e 4.7.

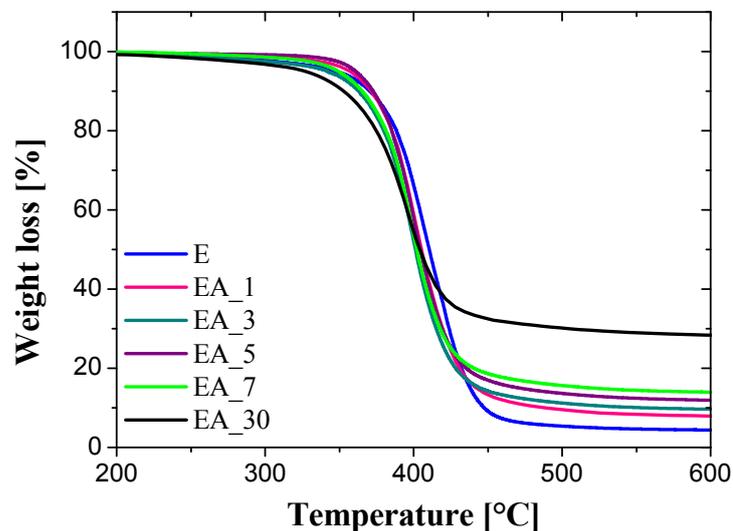


Figura 4.5 – Curve TGA per i nanocompositi epossidici a base di Al_2O_3 a diverse percentuali in peso.

In tabella 4.1 sono riportati i valori della temperatura di inizio degradazione, valutata in corrispondenza del 3% della perdita in peso, della temperatura di massima velocità di degradazione, nonché il valore del residuo a 600°C.

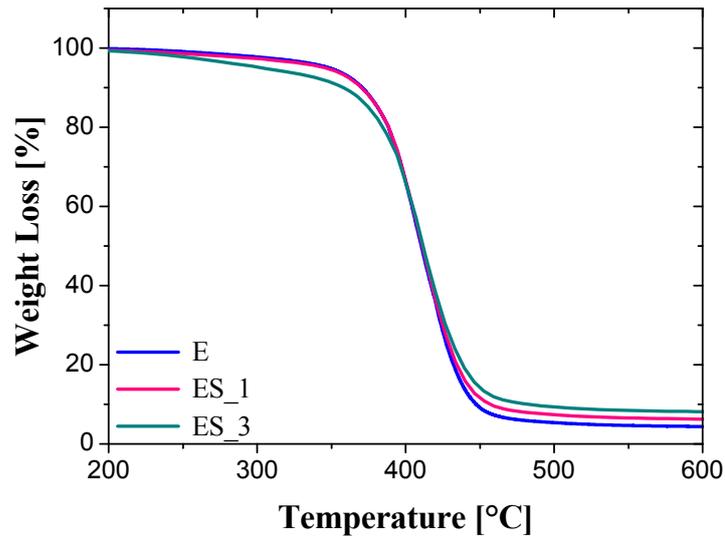


Figura 4.6 – Curve TGA per i nanocompositi epossidici a base di SiO₂ a diverse percentuali in peso.

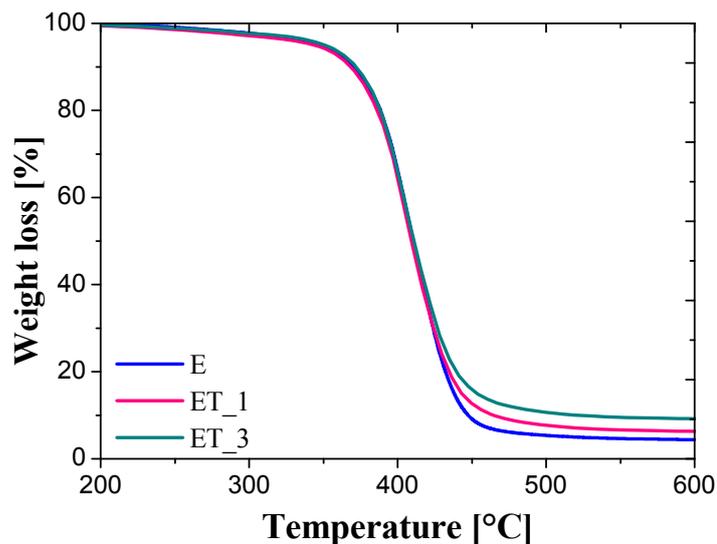


Figura 4.7 – Curve TGA per i nanocompositi epossidici a base di TiO₂ a diverse percentuali in peso.

Tabella 4.1 – Risultati TGA ottenuti per i nanocompositi a matrice epossidica.

Sample	T _{id} [°C]	T _{max} [°C]	Residue[%]
E	318	410	4.4
EA_1	343	400	7.9
EA_3	314	398	9.6
EA_5	352	400	11.9
EA_7	335	397	13.9
EA_30	293	395	28.4
ES_1	310	410	6.2
ES_3	266	411	8.1
ET_1	304	408	6.3
ET_3	323	407	9.2

Dalle prove calorimetriche a scansione differenziale si evince una lieve influenza della temperatura di transizione vetrosa dalla presenza di filler inorganico. In tabella 4.2 sono riportati i valori della temperatura di transizione vetrosa.

Tabella 4.2 – Valori della temperatura di transizione vetrosa T_g ottenuti da prove DSC per i nanocompositi a matrice epossidica.

Sample	T _g [°C]
E	127
EA_1	134
EA_3	135
EA_5	129
EA_7	142
ES_1	143
ES_3	140
ET_1	129
ET_3	131

L'aggiunta del rinforzo nanometrico nella matrice polimerica influenza la temperatura di transizione vetrosa che aumenta passando da 127.5°C per la matrice pura a 131.2 °C per il nanocomposito al 3% di TiO₂ ed ancora a 135.4°C per quello al 3% di Al₂O₃. Ciò può essere attribuito al fatto che la

presenza di nanocariche induce una perdita nella mobilità dei segmenti delle catene del sistema epossidico come risultato della interazione nanoparticella/matrice. Tale perdita di mobilità è possibile se le particelle sono ben disperse nella matrice. Ciò è in accordo con l'andamento della temperatura di inizio degradazione dei sistemi caricati rispetto alla matrice pura, in quanto una buona adesione e dispersione delle nanoparticelle ceramiche comporta un ritardo del fenomeno degradativo in virtù della loro elevata stabilità termica.

L'utilizzo del DSC in modalità modulata ha reso possibile il calcolo della conducibilità termica dei nanocompositi secondo la procedura descritta nel capitolo precedente. I valori ottenuti a valle dell'elaborazione dei dati sperimentali mediante il software "Universal Analysis" della TA Instruments, sono esposti in tabella 4.3 per tutti i nanocompositi. I valori più alti di conducibilità termica sono ottenuti per i nanocompositi a base di Al_2O_3 per ogni concentrazione in peso, poiché le particelle di Al_2O_3 sono quelle aventi il valore più alto di conducibilità termica ($\lambda \sim 40 \text{ W/mK}$) fra i filler scelti. La figura 4.8 mostra i valori di conducibilità termica per tutti i nanocompositi ottenuti facendo una media su tre misure.

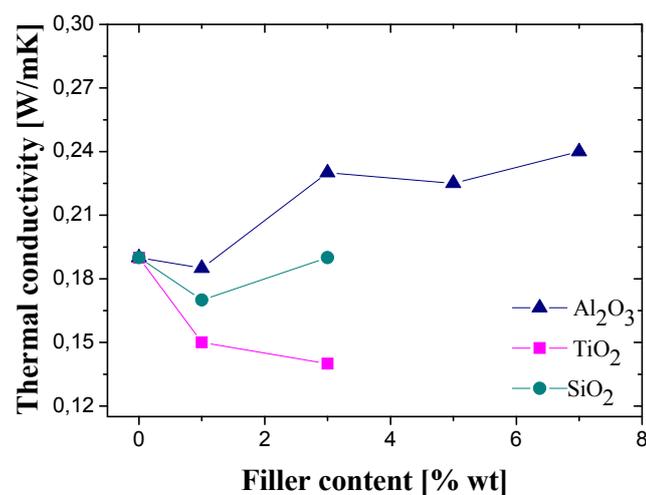


Figura 4.8 – Conducibilità termica per i nanocompositi epossidici a diverse percentuali in peso.

Tabella 4.3 – Conducibilità termica per i nanocompositi a matrice epossidica a differenti concentrazioni in peso.

Sample	λ [W/mK]
E	0.19
EA_1	0.18
EA_3	0.23
EA_5	0.22
EA_7	0.24
EA_30	0.29
ES_1	0.17
ES_3	0.19
ET_1	0.15
ET_3	0.14

A basso contenuto di filler, la conducibilità termica rimane approssimativamente costante per tutti i campioni contenenti le diverse tipologie di rinforzo. All'aumentare del contenuto di Al_2O_3 fino al 30% in peso, il valore della conducibilità è raddoppiato paragonato a quello della resina non caricata. Questo miglioramento, da 0.19 W/mK per la resina pura, a 0.29 W/mK per il nanocomposito al 30% in peso (EA_30) è dovuto alla formazione di un percorso percolativo per la conduzione del calore. Il trasferimento di calore nei polimeri amorfi è dovuto alla presenza di percorsi conduttivi formati da particelle conduttive che sono vicine le une alle altre. Alcuni fattori che influenzano la conducibilità termica sono la dimensione, l'ammontare e la forma delle particelle.

4.1.3 Proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche dei nanocompositi sono esaminate mediante prove dinamico-meccaniche che hanno consentito la determinazione dei valori del modulo elastico e della temperatura di transizione vetrosa. Dalle curve riportate in figura 4.9, è possibile notare come la presenza di una fase inorganica dispersa all'interno della matrice polimerica abbia determinato un

incremento del modulo elastico dal valore di 2.7 GPa, osservato per la resina non caricata, al valore di circa 3.2 GPa per il nanocomposito EA_3 contenente il 3% di Al_2O_3 . All'aumentare del contenuto di carica fino al 30% in peso, come è atteso, un ulteriore incremento del modulo si registra (circa 3.9 GPa). I moduli elastici dei nanocompositi esibiscono, quindi, un andamento crescente con la temperatura nell'intervallo da 0° a 130°C, paragonato alla resina epossidica pura.

La figura 4.10 riporta gli andamenti delle curve di $\tan\delta$ in funzione della temperatura. Il massimo della curva di $\tan\delta$ è assunto come valore della temperatura di transizione vetrosa T_g . Si nota che l'area sottesa dal picco delle curve di $\tan\delta$ diminuisce ed il picco diventa più ampio con l'aumentare del contenuto di nanocariche. Ciò indica che la mobilità delle catene della resina reticolata è limitata dalla presenza delle nanoparticelle di Al_2O_3 , risultando in un aumento dei valori della T_g da 139°C per la resina pura a 146°C per il nanocomposito EA_3.

Gli effetti dell'aggiunta dei diversi filler ceramici sul modulo elastico e temperatura di transizione vetrosa sono riportati in tabella 4.4. I valori del modulo elastico sono misurati a 25°C e la temperatura di transizione vetrosa è stata valutata in corrispondenza del massimo della curva di $\tan\delta$.

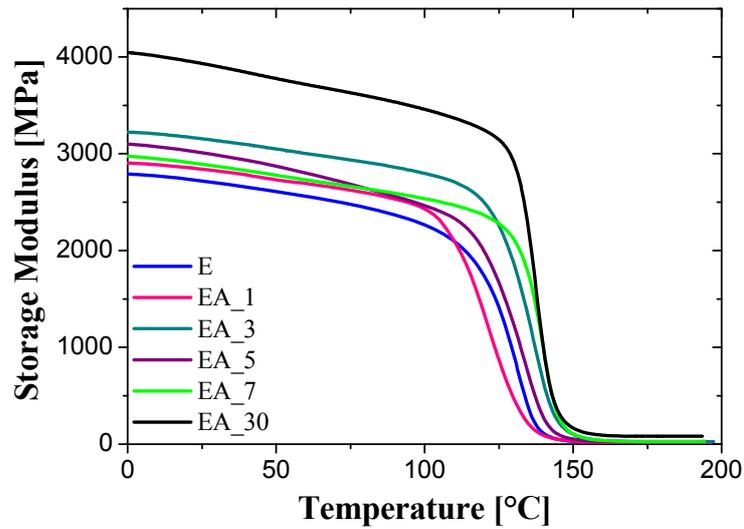


Figura 4.9 – Andamento del modulo elastico in funzione della temperatura valutato attraverso prove dinamico-meccaniche per i nanocompositi epossidici a base di Al_2O_3 a diverse percentuali in peso.

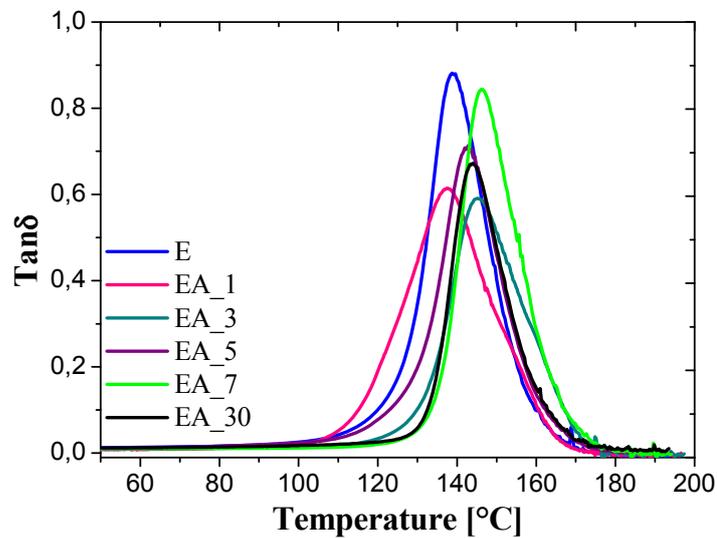


Figura 4.10 – Andamento del $\tan\delta$ in funzione della temperatura valutato attraverso prove dinamico-meccaniche per i nanocompositi epossidici a base di Al_2O_3 a diverse percentuali in peso.

Tabella 4.4 – Risultati DMA ottenuti per i nanocompositi epossidici a differenti concentrazioni in peso dei filler.

Sample	E' [GPa]	Tg [°C]
E	2.7	139
EA_1	2.8	138
EA_3	3.2	146
EA_5	3.0	143
EA_7	2.9	144
EA_30	3.9	144
ES_1	2.8	145
ES_3	2.9	147
ES_5	3.2	142
ES_7	3.0	141
ET_1	2.9	141
ET_3	3.2	145
ET_5	3.1	144
ET_7	3.1	143

Gli andamenti del modulo elastico e della temperatura di transizione vetrosa in funzione della temperatura, per i nanocompositi a base di SiO₂ (ES) e TiO₂ (ET), sono analoghi e pertanto non sono esposti nella presente trattazione.

Si riportano, invece, gli andamenti del modulo elastico e della temperatura di transizione vetrosa in funzione del contenuto di nanocariche aggiunte alla matrice epossidica nelle figure 4.11 e 4.12, rispettivamente.

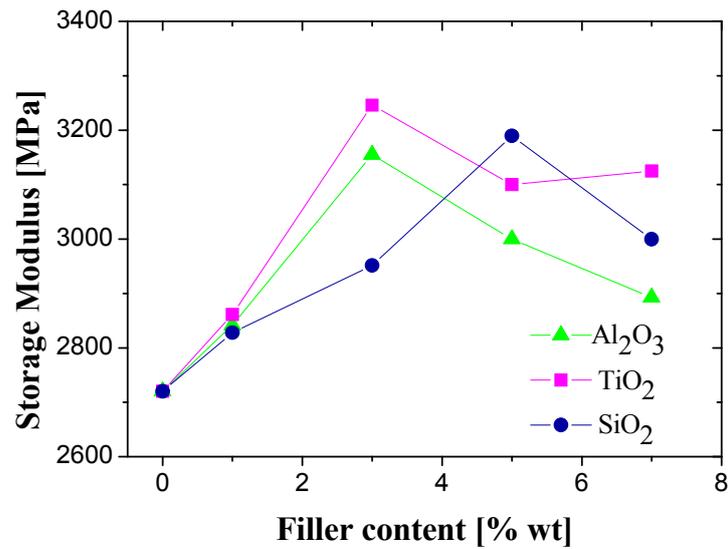


Figura 4.11 – Andamento del modulo elastico in funzione del contenuto di filler per i nanocompositi epossidici contenenti Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂.

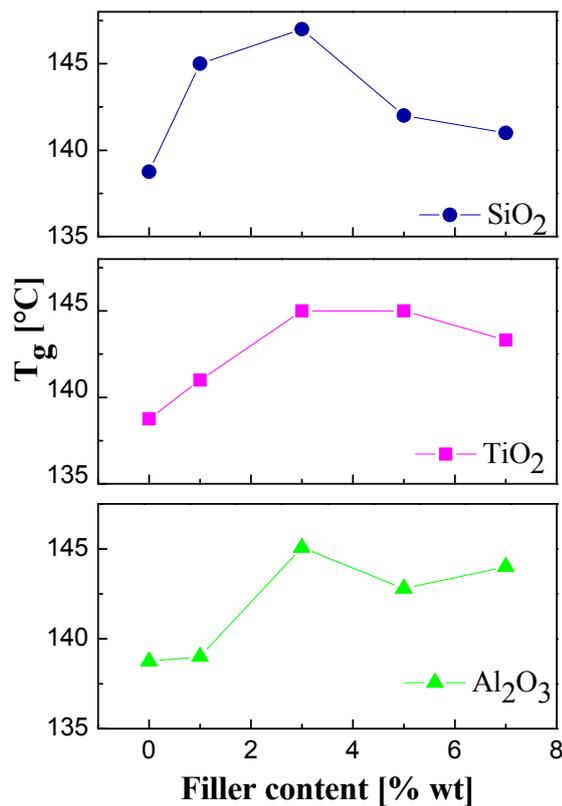


Figura 4.12 – Andamento della T_g in funzione del contenuto di filler per i nanocompositi epossidici contenenti Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂.

Il modulo elastico mostra un andamento crescente con l'aggiunta del rinforzo inorganico fino al 3% in peso per tutti i nanocompositi (fig. 4.11), raggiungendo un valore elevato di circa 3.25 GPa per il composito ET_3. Anche i valori di T_g aumentano con l'aggiunta delle nanoparticelle fino al 3% in peso (fig. 4.12). L'aggiunta di particelle rigide con elevata area superficiale e la formazione di una regione di interfaccia tra matrice e rinforzo solido riduce la mobilità delle catene polimeriche con conseguente incremento della T_g . I valori di T_g per tutti i compositi mostrano una leggera diminuzione quando il contenuto di filler aumenta fino al 7% in peso. Questo fenomeno potrebbe essere dovuto alla non completezza della reazione di cura tra il prepolimero DGEB-A e l'anidride MTHPA che compongono la resina epossidica, poiché molte particelle sono additivate alla resina durante la formazione dei nanocompositi riducendo la loro densità di crosslinking.

4.2 Nanocompositi a matrice epossidica contenenti nanoparticelle di Al_2O_3 funzionalizzate

4.2.1 Caratterizzazione nanoparticelle - Analisi FTIR

I cambiamenti superficiali dovuti alla funzionalizzazione delle nanoparticelle di allumina con silano GPS sono stati studiati mediante analisi spettroscopica FTIR a differenti stati di funzionalizzazione. La figura 4.13 mostra gli spettri FTIR delle particelle non trattate, delle particelle trattate con GPS e del silano puro ed idrolizzato.

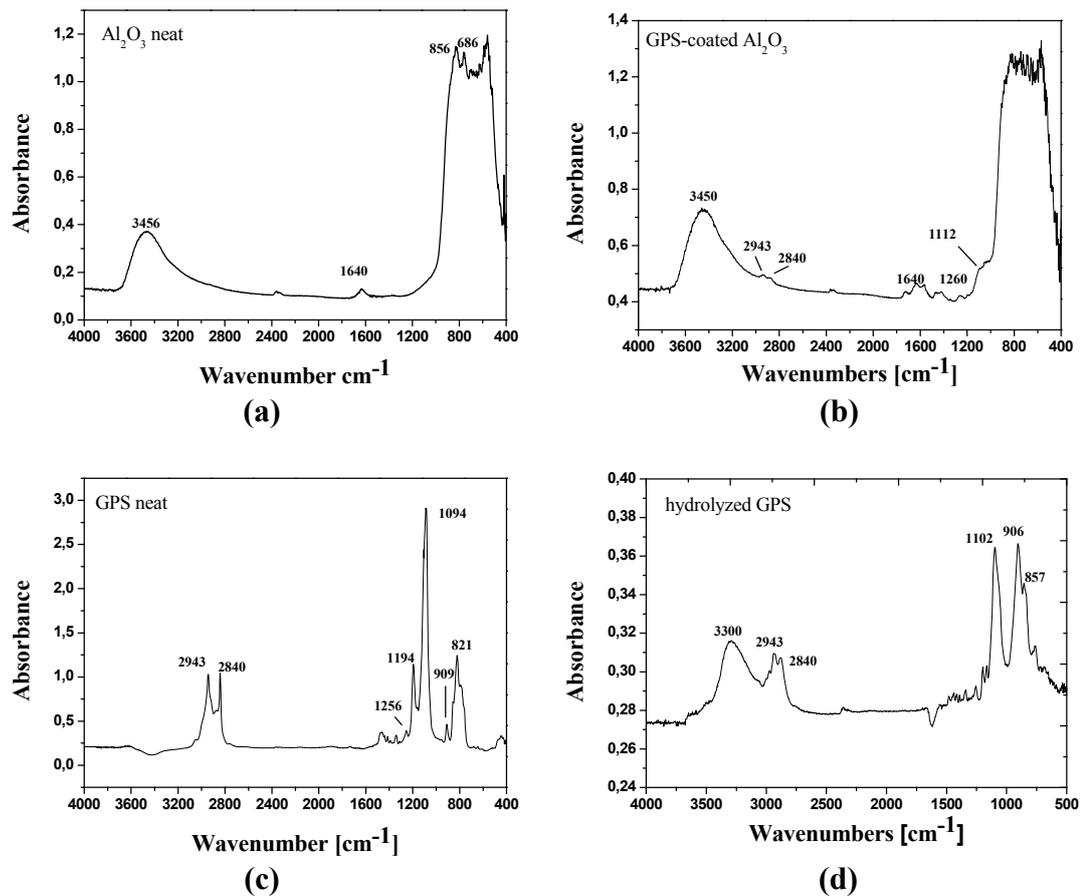


Figura 4.13 – Spettri FTIR delle nano particelle di Al_2O_3 non trattate (a), Al_2O_3 trattate con GPS (b), GPS puro (c) e GPS idrolizzato (d).

Lo spettro FTIR delle particelle non trattate (fig. 4.13a) mostra un ampio picco intorno a 3456.40 cm^{-1} dovuto alla presenza dei gruppi idrossilici sulla superficie delle nanoparticelle di allumina che sono legati tramite ponti a idrogeno sia a molecole di acqua adsorbite sia ad altre particelle. Le bande a bassi numeri d'onda, circa 856 e 686 cm^{-1} corrispondono alle vibrazioni del legame Al-O in coordinazione tetraedrica ed ottaedrica, rispettivamente. Lo spettro delle nanoparticelle ricoperte dal silano GPS (fig. 4.13b) indica un picco aggiuntivo a 1112 cm^{-1} che è assente nello spettro dell'allumina pura. Questo picco è attribuito alla formazione di legami Si-O-Al, in particolare si tratta dello stretching asimmetrico del legame Si-O nei gruppi funzionali Si-O-H, Si-O-Al ed Si-O-Si. Per verificare l'effettiva formazione dei legami Si-O-

Al sono stati effettuati gli spettri FTIR anche del silano puro e del silano idrolizzato e l'attenzione è stata focalizzata nel range di frequenze 1000-1110 cm^{-1} . Lo spettro del silano puro (fig. 4.13c) mostra un picco a 1094 cm^{-1} che è associato allo stretch asimmetrico del legame Si-O nel gruppo funzionale Si-O-CH₃. Lo spettro del silano idrolizzato (fig. 4.13d) presenta un picco intorno a 1102.57 cm^{-1} . Con l'idrolisi del silano la maggior parte dei legami Si-O-CH₃ sono trasformati in legami Si-O-H. Questo picco a 1102.57 cm^{-1} è associato alla frequenza di stretching del legame Si-O in Si-O-H. Durante l'evaporazione del solvente può avvenire una parziale condensazione del silano idrolizzato che contribuisce alla formazione di alcuni legami Si-O-Si. Lo spettro del silano condensato presenta picchi a 1035 e 1102.57 cm^{-1} . Il picco a 1035 cm^{-1} è legato alla presenza di legami Si-O-Si, mentre il picco a 1102.57 cm^{-1} corrisponde ai legami non condensati Si-O-H. Pertanto il picco a 1112 cm^{-1} nello spettro delle particelle funzionalizzate è un indicatore della formazione del legame covalente Si-O-Al, che comporta un cambiamento nella lunghezza del legame Si-O dovuta alla presenza di Al che sposta la frequenza dello stretching del legame Si-O al valore di 1112 cm^{-1} .

4.2.2 Caratterizzazione nanoparticelle – Analisi TGA

La figura 4.14 riporta i termogrammi ottenuti per le nanoparticelle di Al₂O₃ pura e funzionalizzata con il silano GPS dopo trattamento in stufa sottovuoto a 100°C per 12 hr.

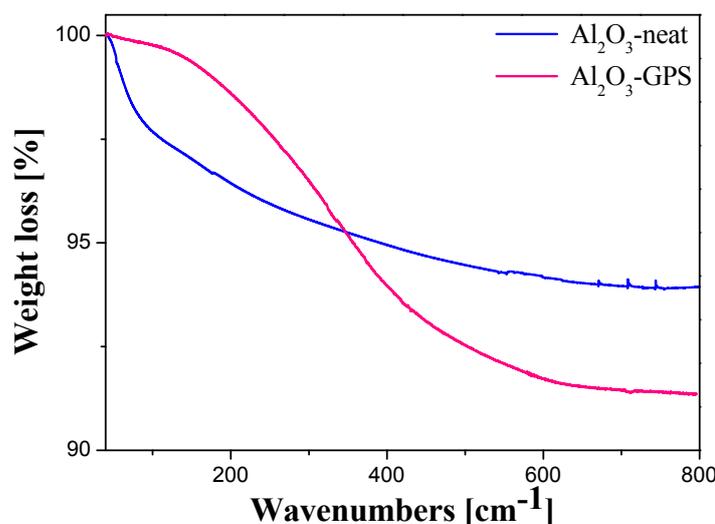


Figura 4.14 – Curve TGA per le nanoparticelle di Al_2O_3 pura e funzionalizzata con GPS.

Dall'analisi della curva relativa all'allumina pura (curva blu) è possibile evidenziare due regimi in corrispondenza dei range di temperatura 100-400°C e 400-800°C. Nella regione 100-400°C la principale perdita di peso può essere attribuita al desorbimento dell'acqua di legame. Sopra i 400°C ulteriore deidratazione è visibile a causa della combinazione dei gruppi OH presenti sulla superficie. Nel caso dell'allumina funzionalizzata si nota una maggiore stabilità iniziale a temperature inferiori ai 400°C dovuta alla presenza dello strato di silano che ricopre le nanoparticelle e poi segue una graduale perdita di peso fino ai 700°C dovuta alla condensazione dei gruppi silanoli e alla decomposizione delle molecole di silano aggraffate sulle particelle. La perdita di peso relativa alle nanoparticelle funzionalizzate è ovviamente maggiore di quella delle nanoparticelle pure, in tutto il range di temperature analizzato, indicando la presenza del silano sulla superficie delle particelle di Al_2O_3 .

4.2.3 Proprietà morfologiche dei nanocompositi

La morfologia dei nanocompositi a matrice epossidica con Al_2O_3 funzionalizzata, in termini di distribuzione e dispersione delle nanocariche, è stata valutata mediante l'ausilio del microscopio a scansione elettronica, modello *Quanta 200F* della *FEI*. I campioni sono stati fratturati in azoto liquido e successivamente metallizzati per assicurare una buona conducibilità elettrica.

La figura 4.15 mostra le micrografie SEM per i nanocompositi al 3% e 5% in peso di Al_2O_3 funzionalizzata, rispettivamente. Le immagini acquisite per i nanocompositi al 3% e 5% di Al_2O_3 sono riportate in figura 4.16 per confronto.

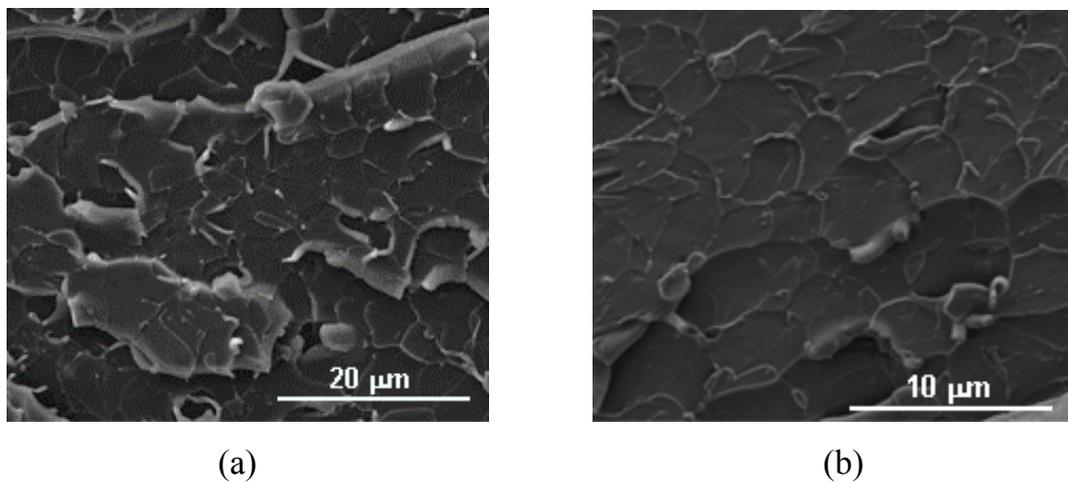


Figura 4.15 – Micrografie SEM per i nanocompositi al 3% e 5% in peso di Al_2O_3 funzionalizzato, *EAf_3* (a) ed *EA_5* (b).

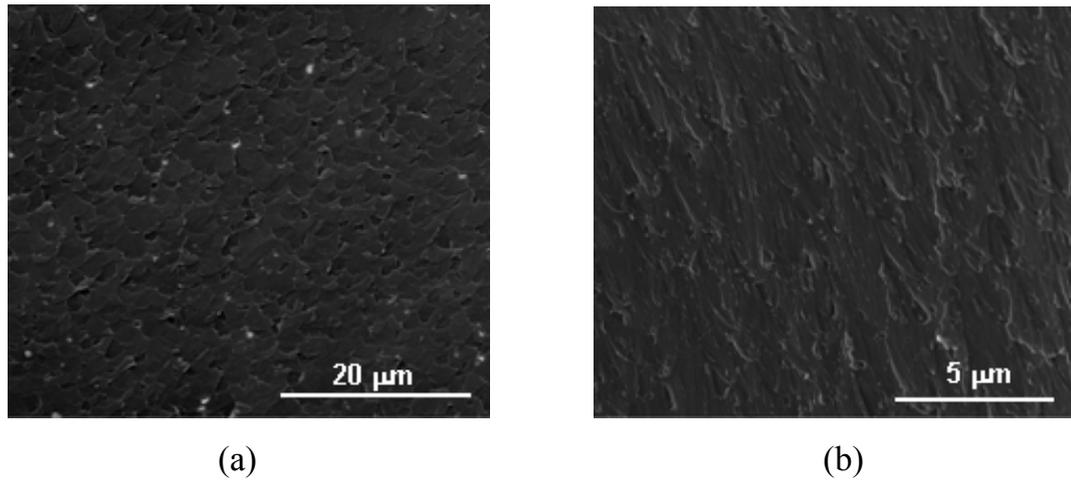


Figura 4.16 – Micrografie SEM per i nanocompositi al 3% e 5% in peso di Al_2O_3 , EA_3 (a) ed EA_5 (b).

È possibile osservare che la dispersione delle nanoparticelle nella matrice epossidica è omogenea con entrambe le tipologie di particelle funzionalizzate e non. La presenza delle nanoparticelle funzionalizzate modifica la morfologia dei compositi (fig. 4.15), mostrando nanoparticelle incorporate nella matrice epossidica senza evidenza di vuoti e debonding tra matrice-particella, evidenziando così il legame all'interfaccia e la buona compatibilità delle nanoparticelle con la matrice epossidica. Per i nanocompositi contenenti Al_2O_3 non trattata (fig. 4.16), le superfici si presentano frastagliate con vuoti e cavità e le nanoparticelle sembrano essere strappate dalla matrice, a causa della debole interazione tra matrice-particella, come è visibile in figura 4.16b per il composito contenente il 5% in peso di Al_2O_3 .

A parità di contenuto di carica, la morfologia del composito contenente particelle funzionalizzate EAF_5 (fig.4.15b) è caratterizzata dall'assenza di vuoti e particelle emergenti. Ciò può essere giustificato dalla capacità dello strato organico che ricopre le nanoparticelle inorganiche a formare interazioni chimiche con la matrice polimerica organica, portando così ad un intimo contatto le particelle e la matrice riducendo così le regioni di interfaccia.

4.2.4 Proprietà termiche

Tutti i materiali sono stati sottoposti ad analisi termogravimetriche mediante una scansione da temperatura ambiente a 700°C in ambiente inerte, ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min, al fine di monitorare il processo di degradazione dei nanocompositi a matrice epossidica e studiarne la stabilità termica. La figura 4.17 riporta i termogrammi ottenuti per i nanocompositi contenenti allumina funzionalizzata.

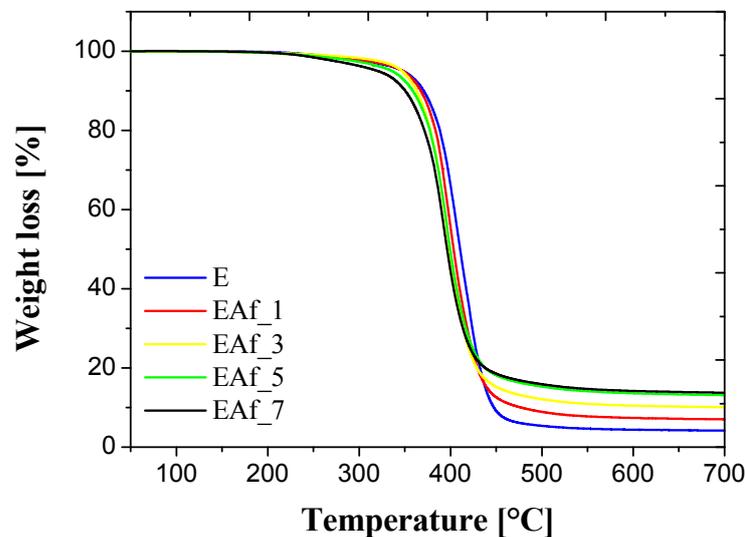


Figura 4.17 – Curve TGA per i nanocompositi epossidici a base di Al_2O_3 funzionalizzata a diverse percentuali in peso.

In tabella 4.5 sono riportati i valori della temperatura di inizio degradazione, valutata in corrispondenza del 3% della perdita in peso, della temperatura di massima velocità di degradazione, nonché il valore del residuo a 600°C.

Si osserva una riduzione della temperatura di inizio degradazione per tutti i nanocompositi rispetto alla matrice pura e ai compositi non funzionalizzati.

Tabella 4.5 – Risultati TGA ottenuti per i nanocompositi a matrice epossidica con particelle funzionalizzate.

Sample	T _{id} [°C]	T _{max} [°C]	Residue[%]
E	318	410	4.4
EAF_1	324	395	7.4
EAF_3	307	396	13.6
EAF_5	331	396	10.5
EAF_7	286	392	14.2

La conducibilità termica dei nanocompositi è stata valutata utilizzando il DSC in modalità modulata, secondo la procedura descritta nel capitolo precedente. I valori ottenuti a valle dell'elaborazione dei dati sperimentali mediante il software “*Universal Analysis*” della *TA Instruments*, sono esposti in tabella 4.6. Non si registrano differenze sostanziali nei valori di conducibilità termica per i nanocompositi a seguito della funzionalizzazione delle nanocariche.

Tabella 4.6 – Conducibilità termica per i nanocompositi Al₂O₃-GPS a matrice epossidica a differenti concentrazioni in peso.

Sample	λ [W/mK]
E	0.19
EAF_1	0.17
EAF_3	0.18
EAF_5	0.20
EAF_7	0.22

4.2.5 Proprietà meccaniche

Il modulo elastico e la temperatura di transizione vetrosa dei nanocompositi sono stati valutati mediante prove dinamico-meccaniche. Le figure 4.18 e 4.19 riportano gli andamenti del modulo elastico e delle curve di tanδ in funzione della temperatura.

Non si osservano incrementi dei moduli elastici rispetto alla matrice pura all'aumentare del contenuto di Al_2O_3 funzionalizzata.

La funzionalizzazione delle nanoparticelle con l'epossi-silano GPS introduce gruppi epossidici all'interno del sistema commerciale fornito dalla Camattini. Data la non conoscenza della esatta composizione del sistema epossidico da scheda tecnica, non è stato possibile intervenire sulla formulazione chimica ottimizzandone la composizione tenendo conto anche dell'ammontare di gruppi epossidici apportati dal silano. Quindi un eccesso di reagenti nel sistema si trasforma in effetto plasticizzante sul nanocomposito finale.

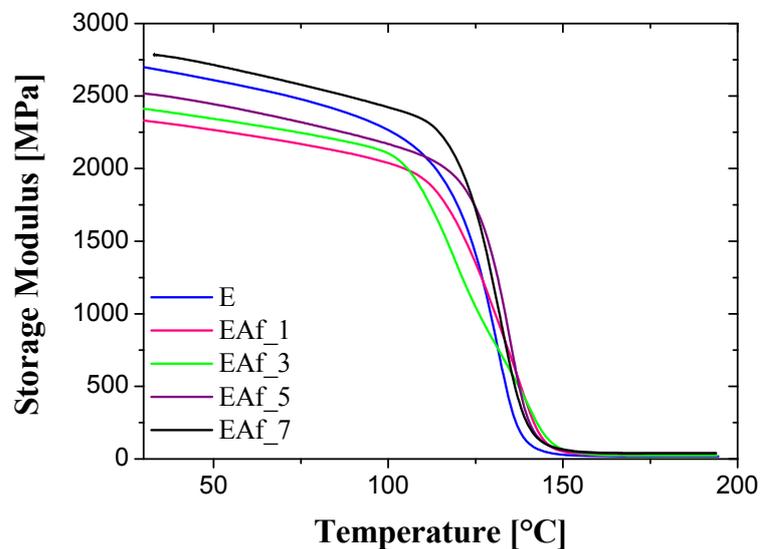


Figura 4.18 – Andamento del modulo elastico in funzione della temperatura valutato attraverso prove dinamico-meccaniche per i nanocompositi epossidici a base di Al_2O_3 funzionalizzata a diverse percentuali in peso.

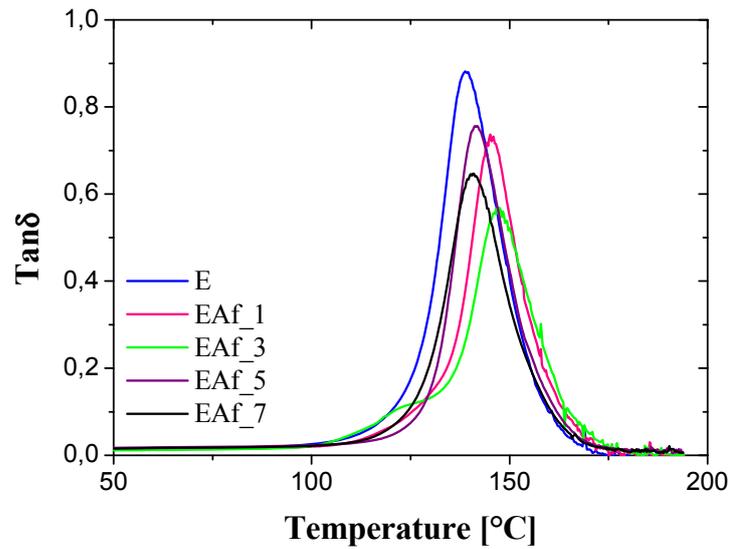


Figura 4.19 – Andamento del $\tan\delta$ in funzione della temperatura valutato attraverso prove dinamico-meccaniche per i nanocompositi epossidici a base di Al_2O_3 funzionalizzata a diverse percentuali in peso.

Nella tabella 4.7 sono riportati i valori del modulo elastico, misurato a 30°C e la temperatura di transizione vetrosa, valutata in corrispondenza del massimo della curva di $\tan \delta$.

Tabella 4.7 – Risultati DMA ottenuti per i nanocompositi a differenti concentrazioni in peso di allumina funzionalizzata.

Sample	Al_2O_3 funz	
	E' [GPa]	T_g [$^\circ\text{C}$]
E	2.7	139
EAf_1	2.4	144
EAf_3	2.5	145
EAf_5	2.5	142
EAf_7	2.7	140

4.3 Nanocompositi a matrice siliconica

4.3.1 Proprietà morfologiche

Al fine di migliorare le prestazioni dal punto di vista termico e dielettrico dei nanocompositi, è stato effettuato uno studio sui nanocompositi a matrice siliconica e rinforzo ceramico costituito da nanoparticelle di allumina con elevata conducibilità termica.

La morfologia dei nanocompositi a matrice siliconica, in termini di distribuzione e dispersione delle nanocariche, è stata valutata mediante l'ausilio del microscopio a scansione elettronica, modello *Quanta 200F* della *FEI*. I campioni sono stati fratturati in azoto liquido e successivamente metallizzati per assicurare una buona conducibilità elettrica.

Le micrografie ottenute per la resina siliconica non caricata (S) e per i nanocompositi contenenti il 3% in peso di Al_2O_3 (SA_3) sono presentate nelle figure 4.20 e 4.21.

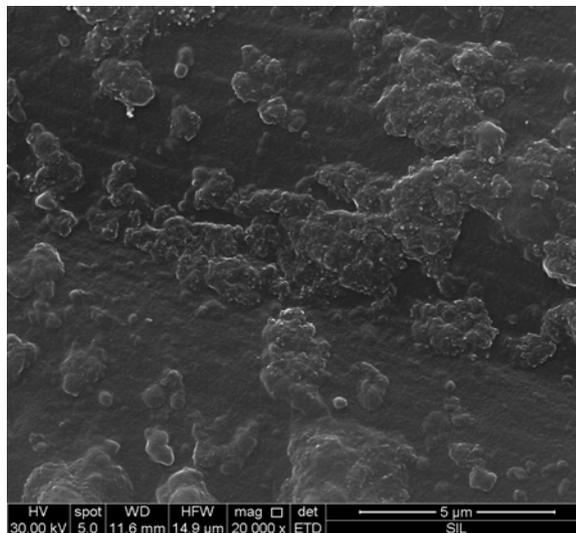


Figura 4.20 – Micrografia SEM per la resina siliconica.

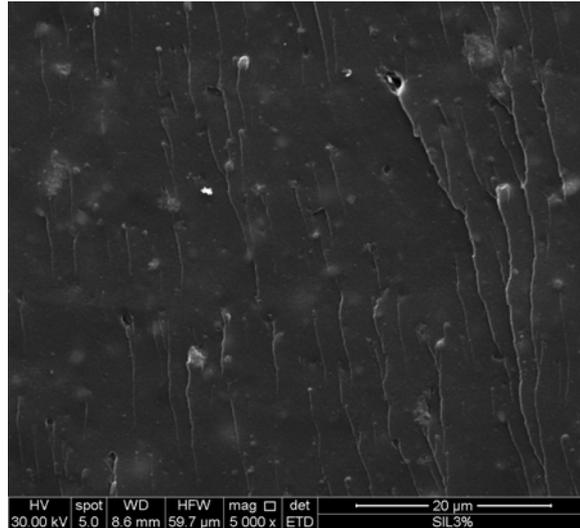


Figura 4.21– Micrografia SEM per il nanocomposito SA_3 al 3% in peso di Al_2O_3 .

Le micrografie sono ottenute a diversi ingrandimenti, 20000x per la resina siliconica e 5000x per il nanocomposito. È possibile osservare che all'aumentare del contenuto di carica la superficie dei campioni risulta più frastagliata con molte linee che evidenziano una struttura più rugosa rispetto alla matrice pura.

Si nota inoltre l'assenza di agglomerati di particelle a conferma di una buona dispersione.

4.3.2 Proprietà termiche

Le prove termogravimetriche effettuate sui nanocompositi siliconici hanno previsto una scansione da temperatura ambiente a 700°C in ambiente inerte, ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min, al fine di monitorare il processo di degradazione e studiarne la stabilità termica.

La figura 4.22 riporta il termogramma relativo alla resina siliconica S e ai nanocompositi SA a differenti concentrazioni in peso di carica.

È possibile osservare una indipendenza della temperatura di inizio degradazione dal contenuto di filler inorganico.

In tabella 4.8 sono riportati i valori della temperatura di inizio degradazione, valutata in corrispondenza del 3% della perdita in peso, nonché il valore del residuo a 700°C.

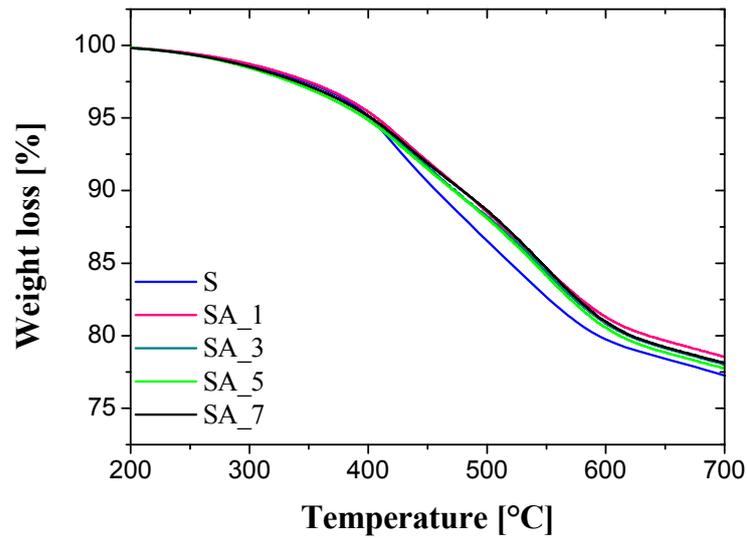


Figura 4.22 – Curve TGA per i nanocompositi siliconici a base di Al_2O_3 a diverse percentuali in peso.

Tabella 4.8 – Risultati TGA per i nanocompositi a matrice siliconica.

Sample	T_{id} [°C]	Residue [%]
S	359	77
SA_1	364	78
SA_3	355	79
SA_5	350	78
SA_7	356	77

Si osserva che l'aggiunta di filler inorganico non influenza il processo di degradazione, infatti i valori di T_{id} restano pressoché invariati. Un lieve aumento si registra per il nanocomposito SA_1 contenente l'1% in peso di Al_2O_3 .

Dalle prove calorimetriche condotte in modalità modulata secondo la procedura ed i parametri già descritti nel capitolo 3, è stato possibile valutare la conducibilità termica dei compositi silicici. Nella tabella 4.9 sono riportati i valori ottenuti da una media su 3 misure.

Tabella 4.9 - *Conducibilità termica per i nanocompositi a matrice silicica.*

Sample	λ [W/mK]
S	0.16
SA_1	0.19
SA_3	0.23
SA_5	0.24
SA_7	0.26

All'aumentare della carica inorganica si osserva un aumento della conducibilità termica dei nanocompositi rispetto alla matrice pura. Un incremento di circa il 40% del valore di λ è ottenuto per il nanocomposito SA_3. Aumentando ancora il contenuto di Al₂O₃ fino al 7% in peso si registra un incremento significativo della conducibilità termica pari a circa il 63%.

4.3.3 Proprietà meccaniche

Le prove dinamico-meccaniche sono state eseguite per individuare il comportamento meccanico, le proprietà viscoelastiche e le transizioni (o rilassamenti) caratteristiche dei compositi, ovvero gli intervalli di temperatura nei quali si manifestano moti molecolari di varia natura.

I campioni sono stati sottoposti a prove a flessione con clamps “single cantilever”, con velocità di scansione di 5°C/min, a frequenza di 1 Hz e ampiezza fissata a 15 μm , da -50°C a 110°C in azoto.

Le figure 4.23 e 4.24 riportano, rispettivamente, l'andamento dei moduli elastici e del $\tan\delta$ al variare della temperatura per tutti i sistemi.

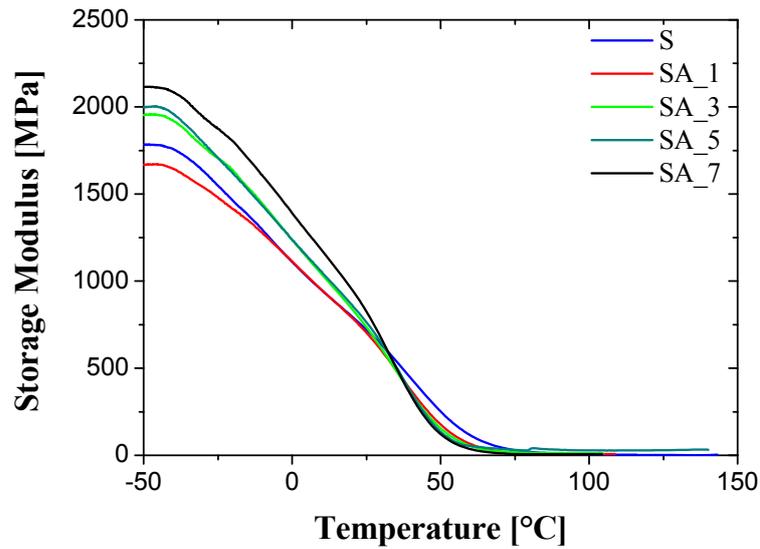


Figura 4.23 – Andamento del modulo elastico in funzione della temperatura valutato attraverso prove dinamico-meccaniche per i nanocompositi siliconici a base di Al_2O_3 a diverse percentuali in peso.

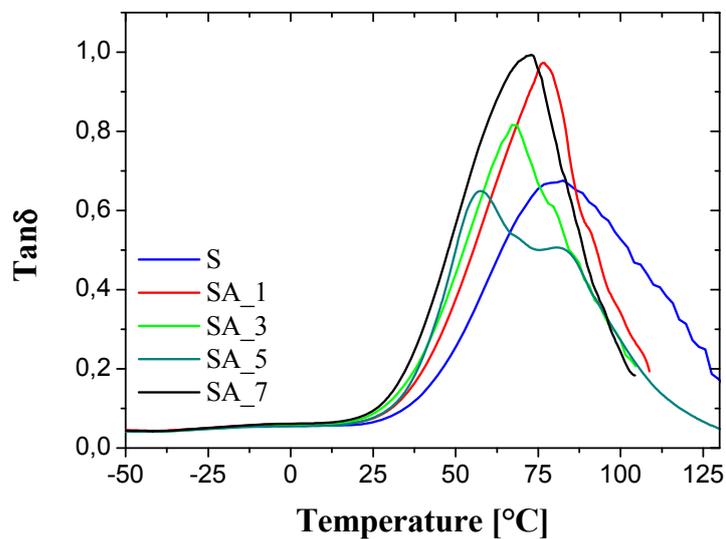


Figura 4.24 – Andamento del $\tan\delta$ in funzione della temperatura valutato attraverso prove dinamico-meccaniche per i nanocompositi siliconici a base di Al_2O_3 a diverse percentuali in peso.

La tabella 4.10 riassume i valori del modulo elastico, valutato a 25°C e della temperatura di transizione vetrosa T_g , valutata in corrispondenza del picco della curva di $\text{Tan}\delta$.

Tabella 4.10 - Valori del modulo elastico E' e della temperatura di transizione vetrosa T_g per i nanocompositi.

Sample	E' [GPa]	T_g [°C]
S	0.72	83
SA_1	0.70	76
SA_3	0.73	67
SA_5	0.76	61
SA_7	0.82	72

Osservando il comportamento dinamico-meccanico dei materiali, si può notare che l'aggiunta del rinforzo influenza il modulo elastico dei nanocompositi passando da un valore di 0.72 GPa per la matrice pura a 0.82 GPa per il composito al 7% in peso di Al_2O_3 .

Per quanto riguarda i valori della temperatura di transizione vetrosa T_g , si osserva un andamento decrescente all'aumentare del contenuto di nanoparticelle per tutti i sistemi analizzati.

***Capitolo 5- Caratterizzazione elettrica dei
nanocompositi***

In questo capitolo sono riportati i risultati della caratterizzazione elettrica a bassa ed alta tensione effettuata sui nanocompositi a matrice epossidica e siliconica. La qualità e l'efficienza di un materiale come isolante elettrico può essere misurata mediante diversi parametri come la resistività di volume, la costante dielettrica (ϵ_r), il fattore di dissipazione ($\tan\delta$) e la rigidità dielettrica.

5.1 Nanocompositi a matrice epossidica

5.1.1 Misure di resistività volumetrica in DC

Per la preparazione dei provini è stato ideato e messo a punto un sistema multistrato costituito da due lastre di vetro (15 x 15 x 0,5 cm) trattate con distaccante per evitare che la resina aderisca alla superficie del vetro e da un anello di teflon con diametro interno e spessore pari a quelli del provino da realizzare; il tutto è stato assemblato e chiuso mediante pinze metalliche disposte lungo i bordi delle lastre di vetro lasciando libero il bordo superiore dal quale è stato caricato il materiale. La scelta di caricare il sistema dall'alto è stata dettata anche dalla necessità di evitare la formazione di bolle d'aria all'interno del materiale. A tal proposito le miscele, prima di essere caricate nello stampo, sono state preventivamente trattate in stufa sottovuoto alla temperatura di 35°C.

I provini sono stati realizzati secondo una ben precisa geometria (figura 5.1), in accordo con le norme ASTM D149, D150 e D247 seguite per effettuare le prove elettriche.



Figura 5.1 - *Provino di resina epossidica per le prove elettriche.
(diametro 8 cm e spessore 0.5-0.9 mm)*

Come anticipato nel capitolo 3, sono state condotte le prove in corrente continua, per la valutazione delle resistività volumetriche dei nanocompositi, secondo le procedure ed espressioni già descritte.

Dopo l'applicazione di un gradino di tensione di ampiezza pari a 1400V, si è registrata l'evoluzione temporale dell'intensità di corrente elettrica di volume nel campione in prova. Dall'osservazione di un tipico andamento in funzione del tempo della corrente (Fig. 5.2), si è ritenuto praticamente estinto il transitorio elettrico dopo circa due minuti dall'applicazione della tensione e si è assunto il valore di intensità di corrente all'istante $t=120$ s come riferimento per il calcolo della resistività di volume.

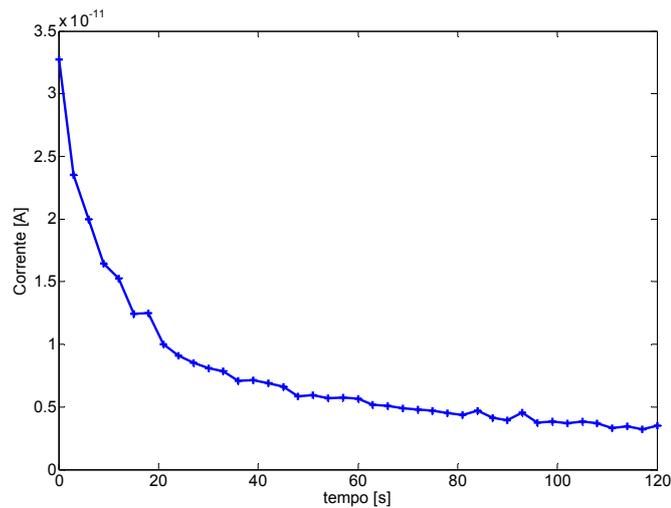


Figura 5.2 - Andamento temporale della corrente in una prova di resistività di volume.

L'andamento della resistività di volume in funzione del contenuto di nanocarica è riportato in figura 5.3, dove risulta ben evidente la diminuzione della resistività volumetrica per le tre tipologie di campioni all'aumentare del contenuto di filler rispetto alla matrice pura. Questa diminuzione è più evidente per i TiO_2 -nanocompositi in cui si nota che col 3% in peso di TiO_2 il valore di ρ_v si riduce di un ordine di grandezza rispetto a quello della matrice epossidica. Nella tabella 5.1 si riportano i valori della resistività volumetrica per tutti i campioni ottenuti facendo la media su 5 misure.

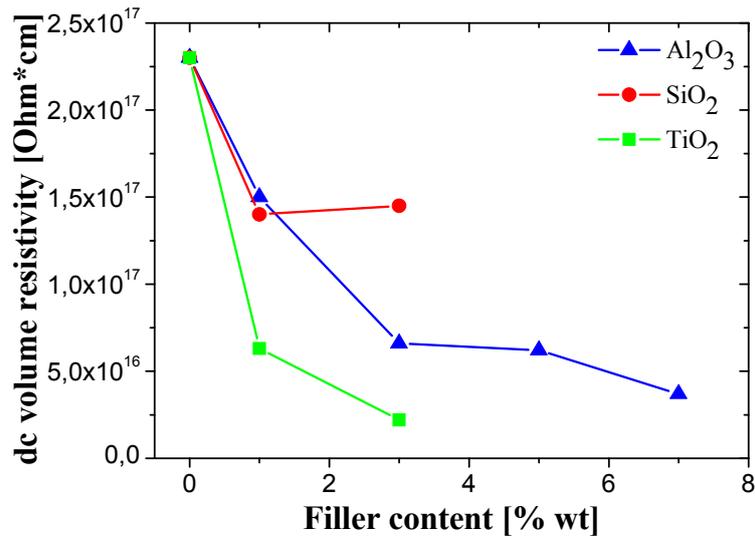


Figura 5.3 - Andamento della resistività volumetrica con il contenuto di filler per i nanocompositi epossidici.

Tabella 5.1 - Valori della resistività di volume valutati dopo un tempo di elettrificazione di 2 min.

Sample	DC Volume Resistivity, ρ_v [Ohm*cm]
E	$2.3 \cdot 10^{17}$
EA_1	$1.5 \cdot 10^{17}$
EA_3	$6.6 \cdot 10^{16}$
EA_5	$6.2 \cdot 10^{16}$
EA_7	$3.7 \cdot 10^{16}$
EA_30	$7.4 \cdot 10^{16}$
ES_1	$1.4 \cdot 10^{17}$
ES_3	$1.6 \cdot 10^{17}$
ET_1	$6.3 \cdot 10^{16}$
ET_3	$2.2 \cdot 10^{17}$

Un comportamento simile può essere spiegato dall'aumento della conduzione elettrica all'interno dei campioni con l'aggiunta delle nanocariche. Infatti nel bulk del materiale possono essere presenti portatori di carica ionici sotto forma di impurezze libere, che aumentano a seguito dell'aggiunta dei nanofiller. Pertanto miglioramenti localizzati per la conducibilità elettrica nel bulk dei compositi, dovuti a cambiamenti morfologici a seguito della presenza dei filler, possono provocare riduzioni della resistività rispetto alla matrice non caricata.

5.1.2 Misure di costante dielettrica e fattore di dissipazione a frequenza industriale (50Hz)

Sono state effettuate le prove per la valutazione dei parametri dielettrici alla frequenza di 50 Hz e alla tensione di 1200 V secondo le modalità già descritte nel capitolo 3.

In figura 5.4 sono riportati gli andamenti della costante dielettrica relativa e del fattore di dissipazione al variare del contenuto di nanoparticelle. I valori ottenuti per la costante dielettrica ed il fattore di dissipazione sono stati calcolati facendo una media su 5 misure, e sono riportati nelle tabelle 5.2 e 5.3 rispettivamente.

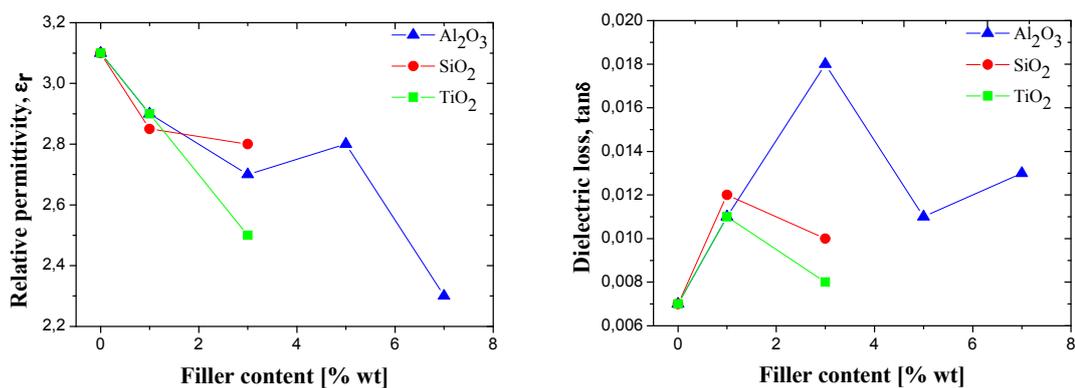


Figura 5.4 - Andamento della costante dielettrica relativa e del fattore di dissipazione con il contenuto di filler per i nanocompositi epossidici.

La costante dielettrica mostra una diminuzione per tutti i compositi all'aumentare del contenuto di carica inorganica: la riduzione è più evidente per i nanocompositi con TiO_2 che in corrispondenza della percentuale in peso pari al 3% esibiscono una permittività relativa pari a 2.5, molto più bassa di quella della resina pura (~ 3.1) che può essere attribuito ad una maggiore difficoltà delle nanoparticelle ad orientarsi seguendo il campo elettrico. Per quanto concerne il fattore di dissipazione, in tutti i casi un lieve aumento è

osservabile con il contenuto di filler. I compositi contenenti il 3% di Al_2O_3 esibiscono il valore più alto di $\tan\delta$ (~ 0.018). Questo incremento di $\tan\delta$ può essere associato ad una sorta di meccanismo di conduzione in continuo che è attivato quando aumenta il contenuto di filler.

Tabella 5.2 - Valori della costante dielettrica relativa a 50 Hz.

Sample	Dielectric constant, ϵ_r
E	3.1
EA_1	2.9
EA_3	2.7
EA_5	2.8
EA_7	2.6
EA_30	3.3
ES_1	2.7
ES_3	2.8
ET_1	2.9
ET_3	2.5

Tabella 5.3. Valori del fattore di dissipazione a 50 Hz.

Sample	Loss factor, $\tan(\delta)$
E	$7.0 \cdot 10^{-3}$
EA_1	$1.1 \cdot 10^{-2}$
EA_3	$1.8 \cdot 10^{-2}$
EA_5	$1.1 \cdot 10^{-2}$
EA_7	$1.3 \cdot 10^{-2}$
EA_30	$1.0 \cdot 10^{-2}$
ES_1	$1.2 \cdot 10^{-2}$
ES_3	$9.6 \cdot 10^{-3}$
ET_1	$1.1 \cdot 10^{-2}$
ET_3	$8.4 \cdot 10^{-3}$

Dall'analisi dei risultati appare evidente che, tutti i nanocompositi mostrano valori di fattore di dissipazione $\tan\delta$ più alto rispetto alla matrice pura. Ciò comporta una maggiore dissipazione di energia elettrica sottoforma di accumulo di calore nel materiale con possibili alterazioni.

5.1.3 Misure in AC: effetto della temperatura

Le misure sono state effettuate in AC applicando una tensione di 1200V ed un campo elettrico di 15-20 KV/cm. Le temperature di prova sono 23°C, 50°C e 100°C. I risultati per i nanocompositi epossidici caricati con Al_2O_3 sono mostrati nelle figure 5.5 e 5.6 per la costante dielettrica relativa ed il fattore di dissipazione, rispettivamente.

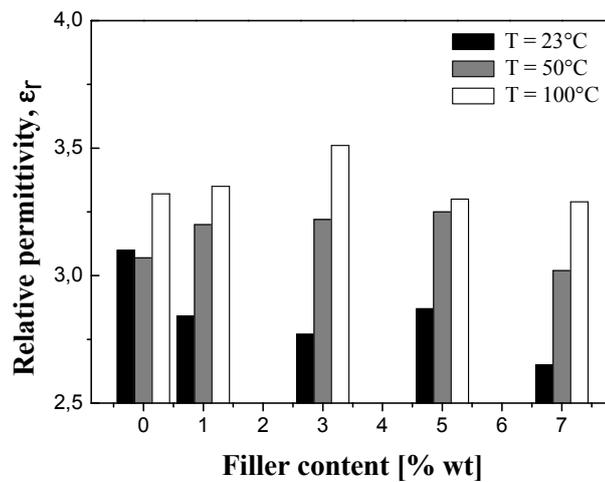


Figura 5.5 - Andamento della costante dielettrica relativa con il contenuto di filler per i nanocompositi epossidici a base di Al_2O_3 a differenti temperature (23°, 50° e 100°C).

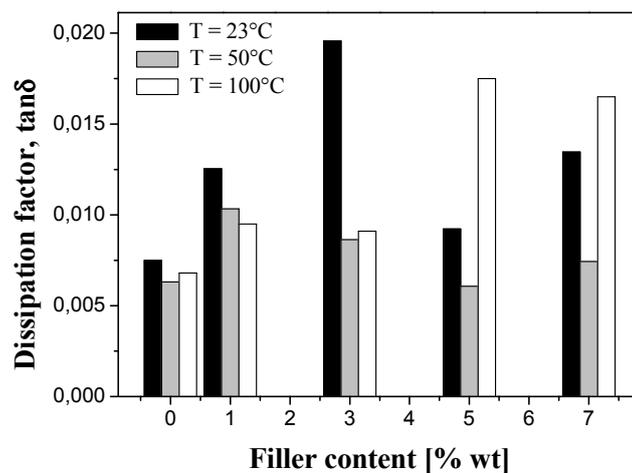


Figura 5.6 - Andamento del fattore di dissipazione con il contenuto di filler per i nanocompositi epossidici a base di Al_2O_3 a differenti temperature (23°, 50° e 100°C).

Le figure relative alle prove in temperatura rilevano in generale una polarizzazione e degli effetti di dispersione che aumentano all'aumentare della temperatura stessa. Anche per le prove in corrente alternata al variare della temperatura si conferma dunque un lieve peggioramento delle prestazioni dei nanocompositi rispetto alla prestazioni della matrice pura.

5.1.4 Misure in AC: effetto della frequenza-spettroscopia dielettrica

Le prove sono state condotte su tutti i compositi in un ampio range di frequenza 100Hz -10Mhz, utilizzando la spettroscopia dielettrica mediante un analizzatore di impedenza descritto nel capitolo 3. Durante le misure la temperatura è mantenuta costante al valore di 25°C, in modo da trascurare la sua influenza sulle misure stesse. Le figure 5.7 e 5.8 mostrano le variazioni della permittività relativa e del fattore di perdita $\tan\delta$ in funzione della frequenza per la resina epossidica e i relativi nanocompositi EA contenenti differenti concentrazioni in peso di Al_2O_3 .

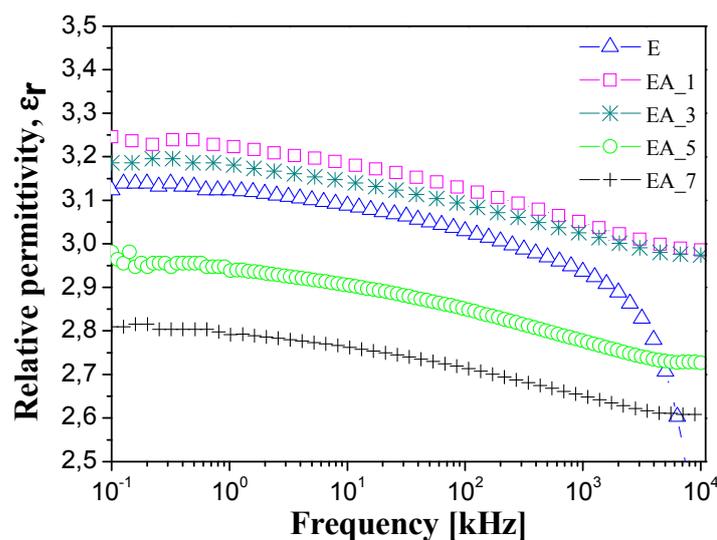


Figura 5.7 - Andamento della permittività relativa con la frequenza per i nanocompositi epossidici a base di Al_2O_3 .

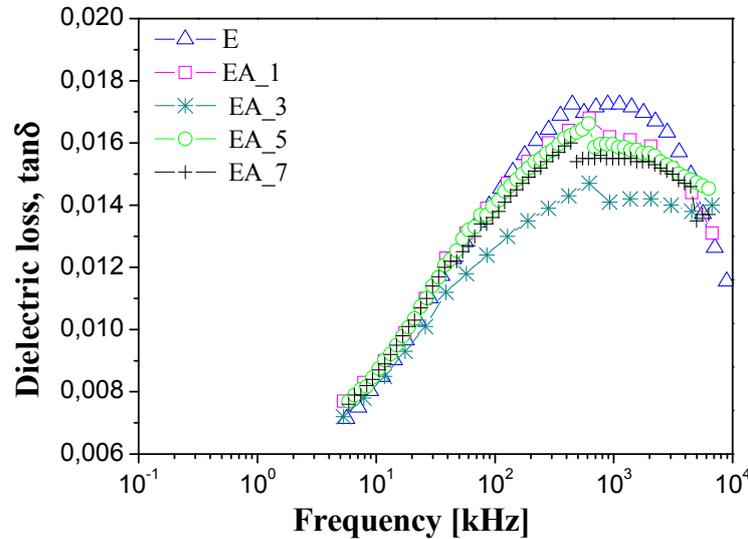


Figura 5.8 - Andamento del fattore di perdita con la frequenza per i nanocompositi epossidici a base di Al_2O_3 .

La permittività relativa dei nanocompositi è governata da fenomeni di polarizzazione associati alla matrice epossidica e alle nanoparticelle, come anche la polarizzazione interfacciale all'interfaccia tra le nanoparticelle e la resina [1]. È ben noto che la frequenza delle misure influenza il processo di polarizzazione. Come può essere osservato dalla figura 5.7, i valori di permittività dei nanocompositi epossidici EA e della matrice pura E decrescono all'aumentare della frequenza di prova. In un tipico sistema epossidico, la permittività è determinata dal numero di dipoli orientabili presenti nel sistema e dalla loro abilità ad orientarsi sotto l'azione di un campo elettrico applicato [2, 3]. Come nella catena epossidica, la maggior parte dei gruppi funzionali dipolari liberi sono capaci di orientarsi sotto basse frequenze del campo elettrico applicato. I compositi epossidici tendono ad avere permittività più alte nel range delle basse frequenze. Quando la frequenza del campo elettrico aumenta, sarà più difficile per i gruppi dipolari più grandi orientarsi e ciò comporterà una riduzione della permittività. Inoltre l'aumento

della frequenza del campo elettrico applicato porterà ad una riduzione della permittività delle nanocariche di Al_2O_3 . La combinazione di entrambi gli effetti comporta la riduzione della permittività dei nanocompositi epossidici all'aumentare della frequenza.

Come può essere osservato nella figura 5.7, la permittività relativa dei nanocompositi diminuisce all'aumentare del contenuto di Al_2O_3 e raggiunge il suo valore più basso per contenuti di Al_2O_3 superiori al 3% in peso. Questa riduzione può essere causata dall'interazione tra le nanoparticelle e le catene polimeriche nel bulk del materiale. Quando piccole percentuali di filler sono additivate alla resina epossidica sottili nanolayer possono formarsi a seguito delle interazioni tra filler e matrice. Questi strati sottili riducono la mobilità delle catene epossidiche [4].

Quando aumenta il contenuto di filler, si creano molti nanolayer immobili e la mobilità delle catene epossidiche diminuisce continuamente, risultando in una riduzione della permittività dei nanocompositi. Un comportamento simile è osservato per i nanocompositi epossidici caricati con SiO_2 e TiO_2 . Le figure 5.9 e 5.10 riportano l'andamento della permittività in funzione della frequenza del campo elettrico applicato.

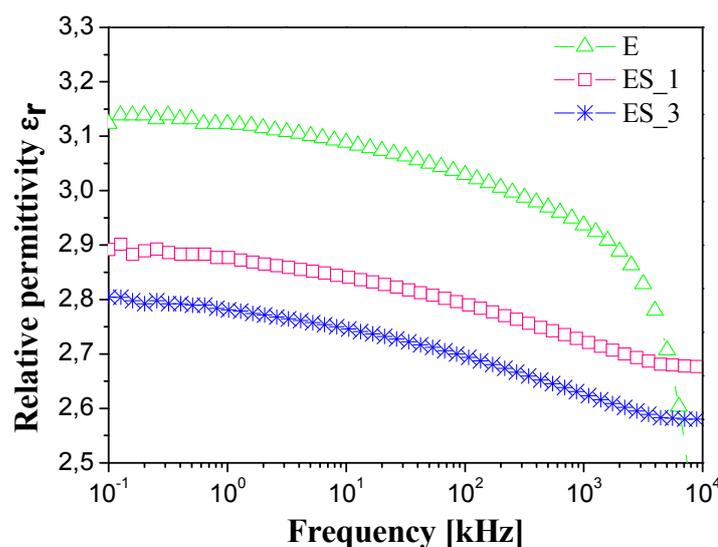


Figura 5.9 - Andamento della permittività relativa con la frequenza per i nanocompositi epossidici a base di SiO_2 .

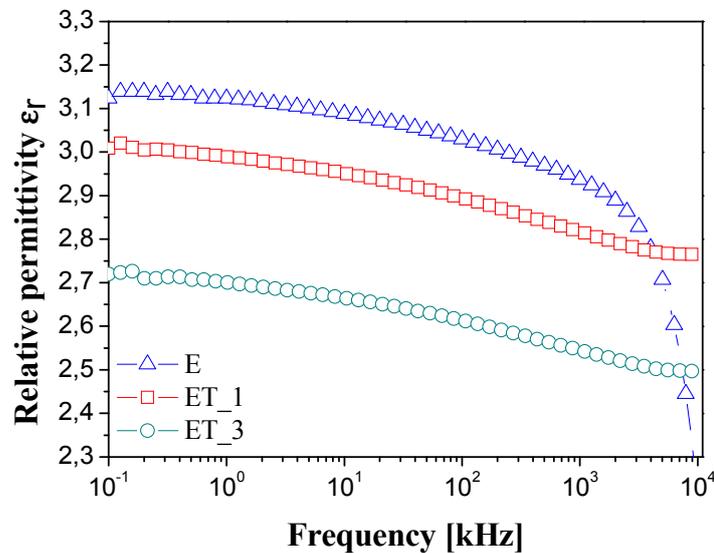


Figura 5.10 - Andamento della permittività relativa con la frequenza per i nanocompositi epossidici a base di TiO_2 .

Per quanto riguarda la dipendenza del fattore di dissipazione $\tan\delta$ con la frequenza, la figura 5.8 riporta l'andamento per i nanocompositi a base di Al_2O_3 . Il fattore di perdita dipende dalla conducibilità [5]. La conducibilità elettrica, a sua volta, dipende dal numero di portatori di carica presenti nel bulk del materiale, dal tempo di rilassamento dei portatori di carica e dalla frequenza del campo elettrico applicato. I valori di $\tan\delta$ aumentano marginalmente all'aumentare della frequenza con la presenza di un picco intorno a 10^3 kHz e poi lentamente iniziano a decrescere. In corrispondenza del range di frequenze in cui si verifica questo comportamento del fattore di perdita, le curve caratteristiche della permittività mostrano una pendenza marginale, ovvero un lieve flesso. Il fattore di perdita diminuisce all'aumentare della frequenza perché la mobilità dei portatori di carica è inibita causando una riduzione della conducibilità elettrica attraverso il volume del materiale.

Andamenti simili per il fattore di dissipazione sono osservabili anche per i nanocompositi ES ed ET come riportato nelle figure 5.11 e 5.12.

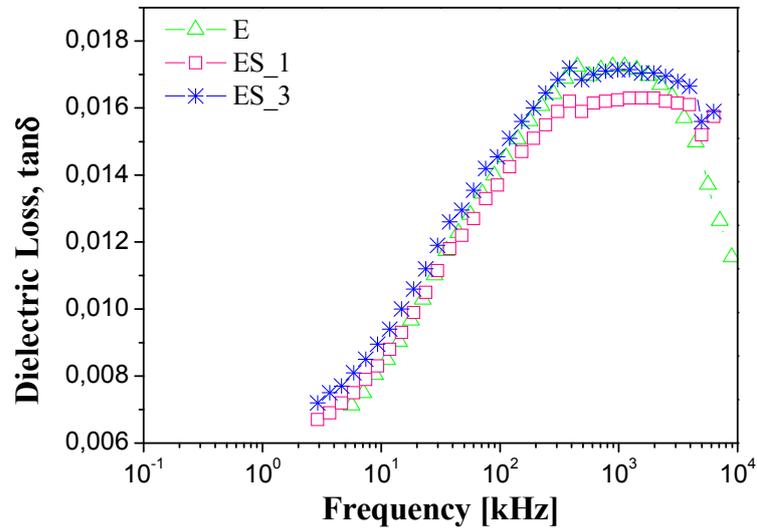


Figura 5.11 - Andamento del fattore di dissipazione con la frequenza per i nanocompositi epossidici a base di SiO₂.

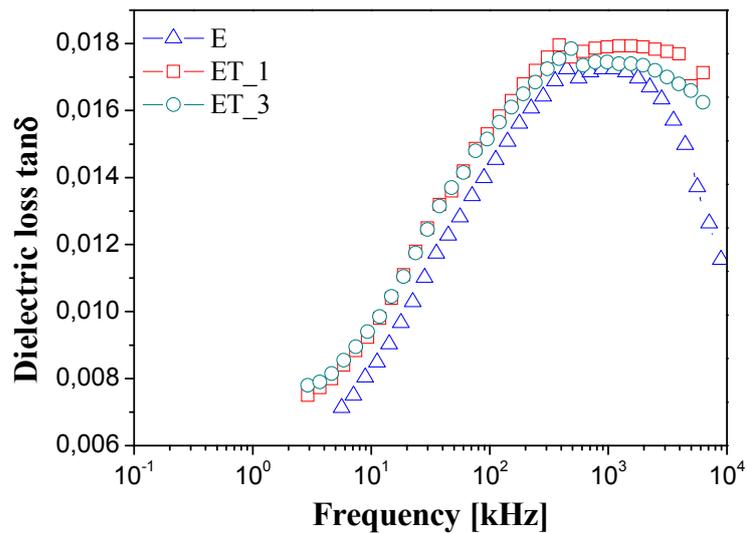


Figura 5.12 - Andamento del fattore di dissipazione con la frequenza per i nanocompositi epossidici a base di TiO₂.

5.1.5 Misure in AC: Rigidità dielettrica

Le misure di rigidità dielettrica sono state effettuate per tutti i nanocompositi epossidici mediante il metodo *short time test* (norma ASTM D149), che prevede l'applicazione di una tensione crescente con velocità di 2 KV/s uniformemente agli elettrodi da zero al valore in corrispondenza del quale avviene la perforazione del campione. In tabella 5.4 si riportano i valori medi di rigidità dielettrica, ottenuti facendo una media su cinque misure per ogni tipologia di sistema. La figura 5.13 riporta l'andamento della rigidità dielettrica in funzione del contenuto di filler per tutti i nanocompositi epossidici.

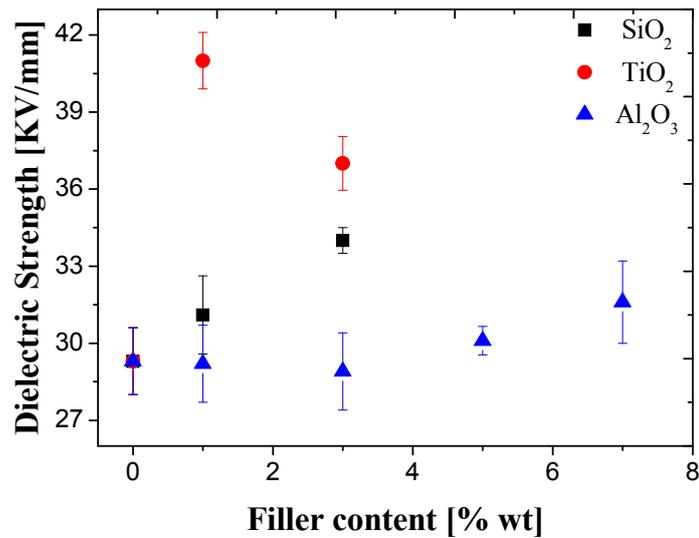


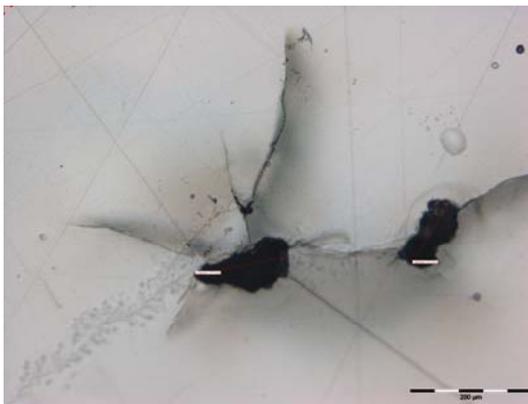
Figura 5.13 – Andamento della rigidità dielettrica per i nanocompositi epossidici a differenti percentuali in peso di Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 .

Si osserva un incremento dei valori di rigidità dielettrica rispetto alla matrice non caricata con l'aggiunta dei filler, passando da 29.3 KV/mm per la matrice epossidica a 32 KV/mm per il nanocomposito EA_7, a 34 KV/mm per il nanocomposito ES_3.

Tabella 5.4 – Valori di rigidità dielettrica ottenuti per i nanocompositi epossidici.

Sample	Dielectric breakdown [KV/mm]
E	29.3
EA_1	29.2
EA_3	28.9
EA_5	30.1
EA_7	31.6
EA_30	32.0
ES_1	31.1
ES_3	34.0
ET_1	41.0
ET_3	37.0

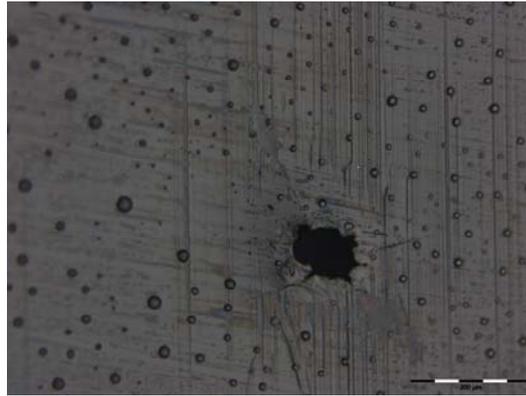
I campioni, dopo essere stati sottoposti alla scarica elettrica, sono stati osservati al microscopio ottico della Olympus modello BX51 in riflessione con un ingrandimento 10x. E' stato possibile confermare il fenomeno dell'avvenuta scarica elettrica attraverso la presenza nel campione di un foro dal diametro di 150 μm per il sistema epossidico e di circa 132 μm e 105 μm per i nanocompositi al 3% e 5% di Al_2O_3 (figura 5.14).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.14 - Immagine al microscopio ottico dei provini di resina epossidica (a) e nanocomposito al 3% (b) e 5% (c) in peso di Al_2O_3 sottoposti a scarica elettrica.

5.2 Nanocompositi a matrice epossidica contenenti nanoparticelle di Al_2O_3 funzionalizzate

5.2.1 Misure di resistività volumetrica in DC

Le misure sono state effettuate applicando una tensione continua e costante pari a 1400V e registrando l'intensità di corrente che attraversa i provini dopo un intervallo di tempo pari a 2 min. La figura 5.15 mostra l'andamento della resistività volumetrica al variare del contenuto di carica, per i nanocompositi epossidici contenenti particelle di Al_2O_3 non trattate e funzionalizzate con silano GPS.

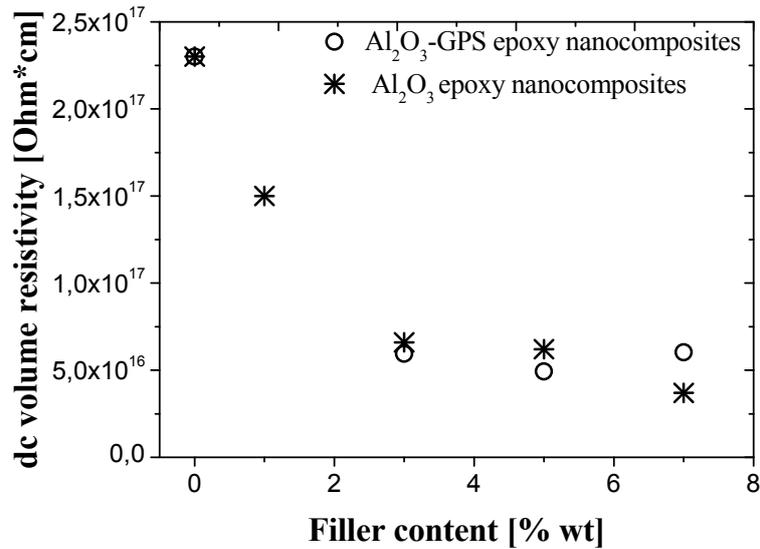


Figura 5.15 - Andamento della resistività di volume con il contenuto di filler per i nanocompositi epossidici contenenti Al₂O₃ pura e trattata con silano GPS.

I valori di resistività volumetrica, ottenuti facendo una media su tre misure, sono mostrati in tabella 5.5. La funzionalizzazione delle nanoparticelle di Al₂O₃ non influenza il comportamento in corrente continua dei nanocompositi ottenuti. Infatti non c'è differenza in termini di resistività volumetrica tra le due tipologie di nanocomposito; l'andamento della resistività volumetrica in funzione della percentuale di filler è del tutto simile.

Tabella 5.5 - Resistività volumetrica dei nanocompositi epossidici.

Sample	Resistività volumetrica ρ_v [Ohm*cm]
E	$2.3 \cdot 10^{17}$
EAf_3	$5.9 \cdot 10^{16}$
EAf_5	$4.9 \cdot 10^{16}$
EAf_7	$6.0 \cdot 10^{16}$

5.2.2 Misure in AC: effetto della frequenza-spettroscopia dielettrica

Le prove sono state condotte su tutti i provini nel range di frequenza 100Hz-10MHz. Le figure 5.16 e 5.17 riportano l'andamento della costante dielettrica relativa e del fattore di dissipazione per la resina epossidica ed i relativi nanocompositi.

Si registra un andamento simile a quello dei nanocompositi EA, dove la permittività relativa diminuisce all'aumentare della frequenza in virtù della difficoltà di orientazione dei dipoli presenti nel sistema quando la frequenza del campo elettrico applicato aumenta. Inoltre come si osserva dalla figura 5.16 la permittività aumenta all'aumentare del contenuto di Al_2O_3 funzionalizzata. Ciò può essere spiegato dalla maggiore interazione tra filler e matrice a seguito della funzionalizzazione che riduce la possibilità di formazione di sottili nanolayer che riducono la mobilità delle catene polimeriche. Ciò comporta un aumento di permittività in quanto i gruppi dipolari si orientano col campo elettrico applicato non trovando ostacoli. Per quanto riguarda il fattore di dissipazione si osserva un andamento prima crescente poi decrescente con la frequenza registrando un picco in corrispondenza di frequenza di $5 \cdot 10^2$ Hz.

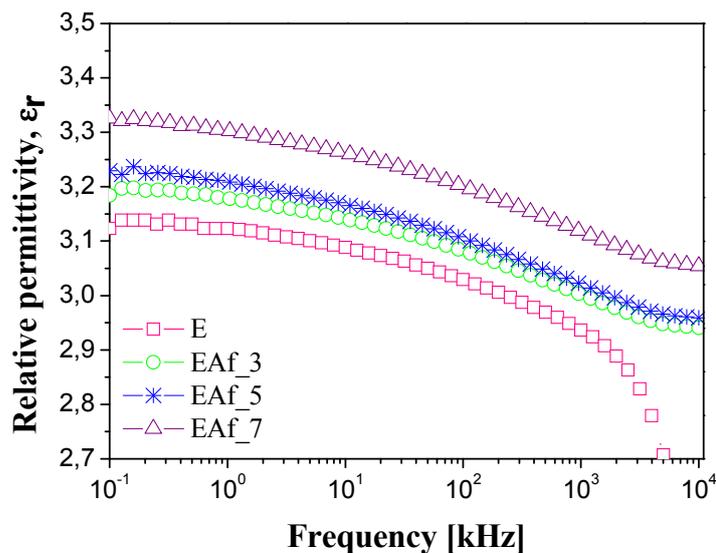


Figura 5.16 - Andamento della costante dielettrica con la frequenza per i nanocompositi epossidici a differenti concentrazioni in peso di Al_2O_3 -GPS.

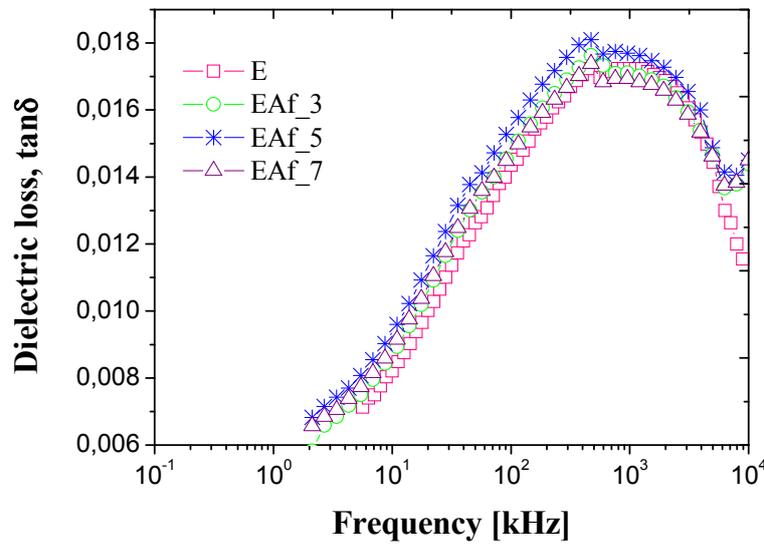


Figura 5.17 - Andamento del fattore di perdita $\tan\delta$ con la frequenza per nanocompositi epossidici a differenti concentrazioni in peso di Al_2O_3 -GPS.

5.3 Nanocompositi a matrice siliconica

I provini sono stati realizzati secondo una geometria ben precisa, utilizzando il sistema descritto sopra per i provini epossidici, in accordo con le norme ASTM D149, D150 e D247 seguite per effettuare le prove elettriche.

5.3.1 Misure di resistività volumetrica in DC

Le misure sono state effettuate applicando una tensione continua e costante pari a 1400 V ai provini e registrando l'intensità di corrente che attraversa i campioni dopo un intervallo di tempo pari a 2 min, tramite un picoamperometro HP4140B con risoluzione di 10-15 A e portata fino a 100 mA. La figura 5.18 propone l'andamento della resistività volumetrica col contenuto di Al_2O_3 .

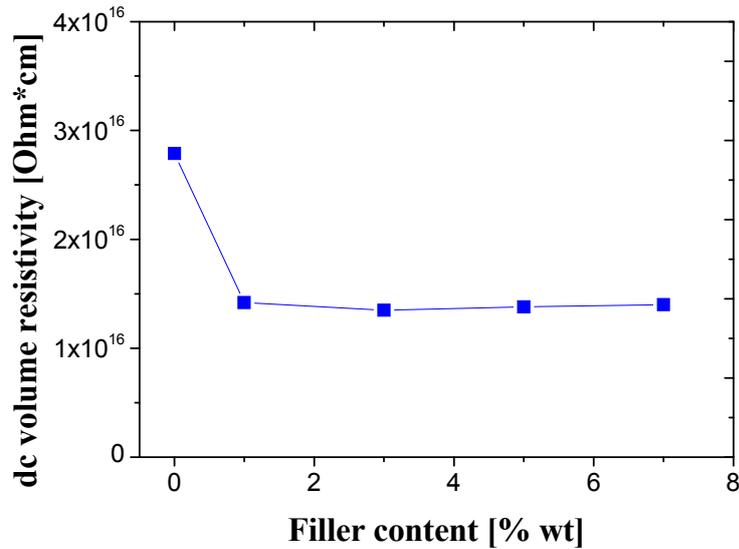


Figura 5.18 - Andamento della resistività di volume con il contenuto di filler per i nanocompositi siliconici.

Dalla figura si evidenzia una diminuzione della resistività volumetrica all'aumentare del contenuto di filler rispetto alla matrice pura. Nella tabella 5.6 si riportano i valori della resistività volumetrica per tutti i campioni ottenuti facendo la media su 5 misure.

Tabella 5.6 - Resistività volumetrica dei nanocompositi siliconici.

Sample	Resistività volumetrica ρ_v [Ohm*cm]
S	$2.79 \cdot 10^{16}$
SA_1	$1.42 \cdot 10^{16}$
SA_3	$1.35 \cdot 10^{16}$
SA_5	$1.38 \cdot 10^{16}$
SA_7	$1.40 \cdot 10^{16}$

5.3.2 Misure di costante dielettrica e fattore di dissipazione a frequenza industriale (50Hz)

Sia la costante dielettrica relativa, sia il fattore di dissipazione sono misurati impiegando la stessa apparecchiatura di prova, descritta nel capitolo 3, utilizzando parametri operativi in accordo con la normativa ASTM D150.

Le misure sono state condotte in corrente alternata utilizzando come circuito di misura il "Ponte di Schering". La frequenza scelta per le prove è stata pari a 50Hz.

Gli andamenti della costante dielettrica e del fattore di dissipazione per i nanocompositi a matrice siliconica sono riportati rispettivamente nelle figure 5.19 e 5.20 al variare del contenuto di carica.

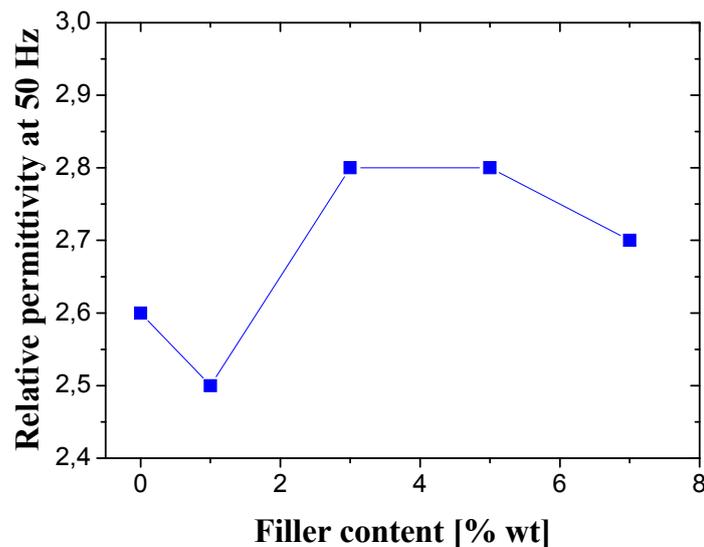


Figura 5.19 - Andamento della costante dielettrica con il contenuto di filler per i nanocompositi siliconici.

La costante dielettrica mostra un andamento non ben definito, in quanto si osserva una prima diminuzione per il composito SA_1 a cui segue un incremento fino al 5% in peso di carica. I valori ottenuti per la costante dielettrica ed il fattore di dissipazione sono stati calcolati facendo una media su 5 misure, e sono riportati nella tabella 5.7.

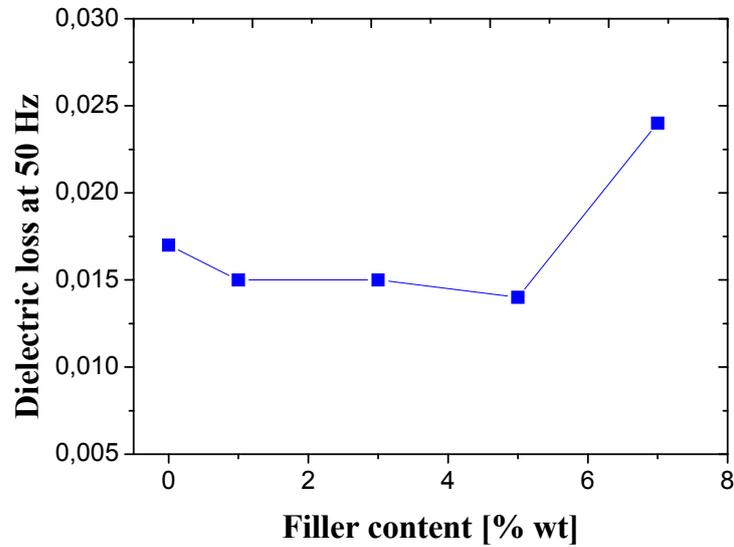


Figura 5.20 - Andamento del fattore di dissipazione $\tan\delta$ con il contenuto di filler per i nanocompositi siliconici.

Tabella 5.7 - Costante dielettrica relativa ϵ_r e fattore di dissipazione $\tan\delta$ per i nanocompositi siliconici.

Sample	ϵ_r	$\tan\delta$
S	2.6	$1.7 \cdot 10^{-2}$
SA_1	2.5	$1.5 \cdot 10^{-2}$
SA_3	2.8	$1.5 \cdot 10^{-2}$
SA_5	2.8	$1.4 \cdot 10^{-2}$
SA_7	2.7	$2.4 \cdot 10^{-2}$

Dall'analisi dei risultati appare evidente che, tutti i nanocompositi mostrano valori di fattore di dissipazione $\tan\delta$ più bassi rispetto alla matrice pura tranne che per il nanocomposito SA_7. Ciò comporta una minore dissipazione di energia elettrica sottoforma di accumulo di calore nel materiale.

5.3.3 Misure in AC: effetto della temperatura

Le misure per la valutazione del comportamento in temperatura di ϵ_r e $\tan\delta$ sono effettuate in AC applicando una tensione di 1200V ed un campo elettrico

di 15-20 KV/cm, mediante l'utilizzo della cella "Tettex Instruments 2914", descritta in precedenza. I risultati sono mostrati nelle figure 5.21 e 5.22.

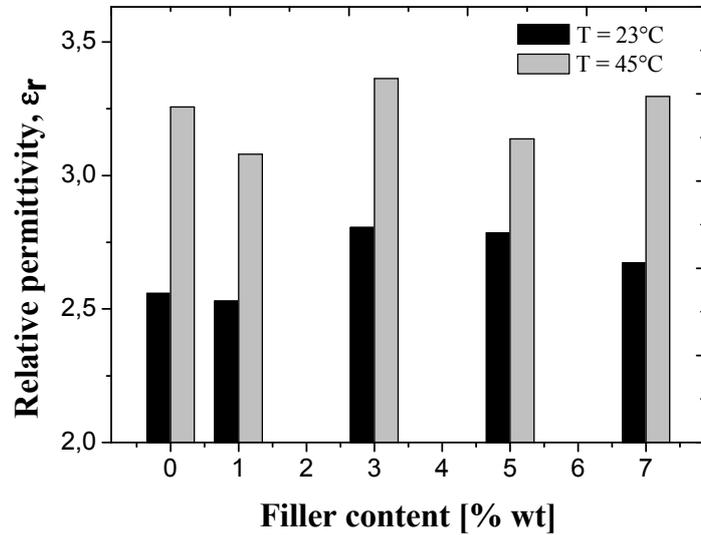


Figura 5.21 - Andamento della costante dielettrica con il contenuto di Al_2O_3 per i nanocompositi siliconici al variare della temperatura (23° e 45°C).

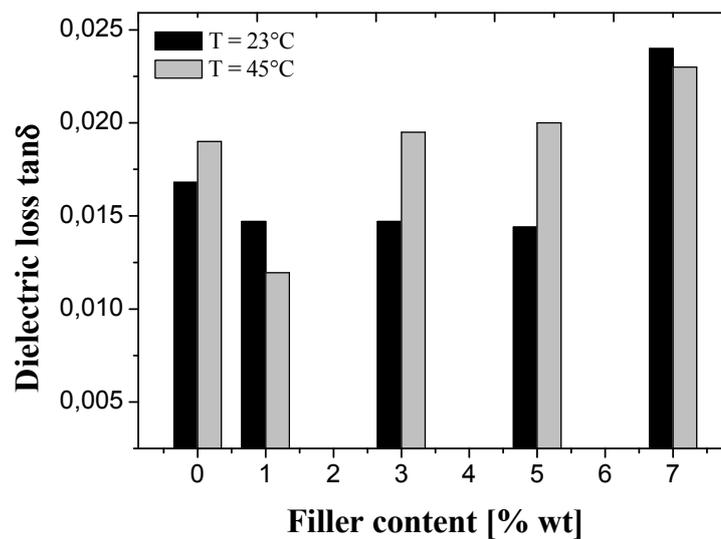


Figura 5.22 - Andamento del fattore di dissipazione con il contenuto di Al_2O_3 per i nanocompositi siliconici al variare della temperatura (23° e 45°C).

All'aumentare della temperatura si registra un aumento della costante dielettrica sia per la resina siliconica che per i nanocompositi, mentre il fattore di dissipazione segue un andamento non ben definito.

5.3.4 Misure in AC: effetto della frequenza-spettroscopia dielettrica

Le prove sono state condotte su tutti i provini nel range di frequenza 100Hz-10MHz. Le figure 5.23 e 5.24 riportano l'andamento tipico della costante dielettrica relativa e del fattore di dissipazione per la resina siliconica ed i relativi nanocompositi.

Come risulta evidente, non si registrano significative variazioni dei parametri dielettrici al variare della percentuale di filler. All'aumentare della percentuale di filler si determina un aumento dei valori della costante dielettrica relativa, influenzando positivamente, dunque, il meccanismo di allineamento dei dipoli in presenza di un campo elettrico, fenomeno che rappresenta il significato fisico della permittività di un materiale.

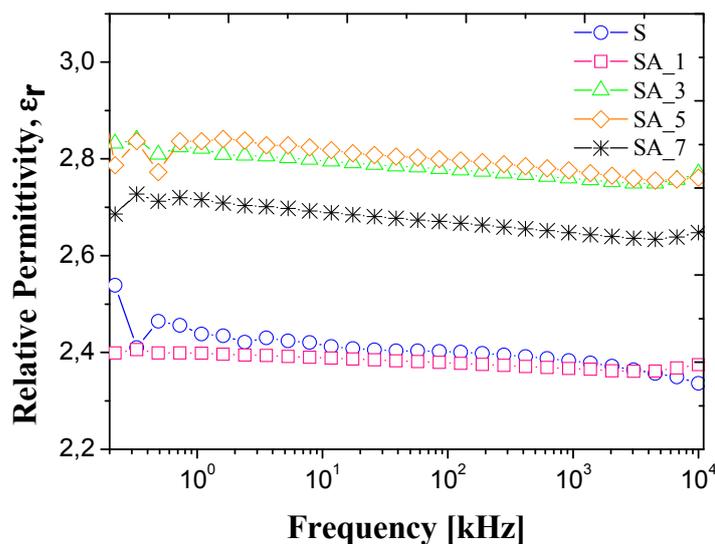


Figura 5.23 - Andamento della costante dielettrica con la frequenza per i nanocompositi siliconici a differenti concentrazioni in peso di Al_2O_3 .

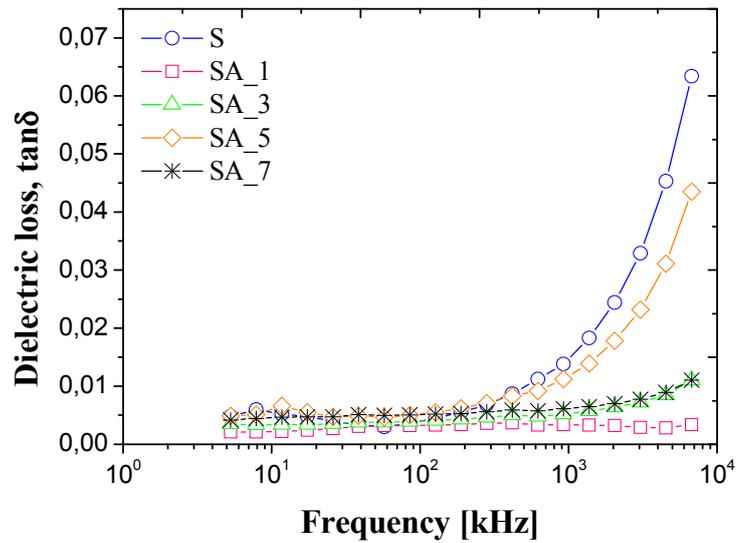


Figura 5.24 - Andamento del fattore di perdita $\tan\delta$ con la frequenza per nanocompositi silicici a differenti concentrazioni in peso di Al_2O_3 .

La percentuale di drogaggio determina una lieve diminuzione del valore del fattore di perdita, non influenzandolo però eccessivamente.

5.3.5 Misure in AC: Rigidità dielettrica

La variazione nei valori di rigidità dielettrica rispetto al contenuto di Al_2O_3 per i nanocompositi silicici è mostrata in figura 5.25.

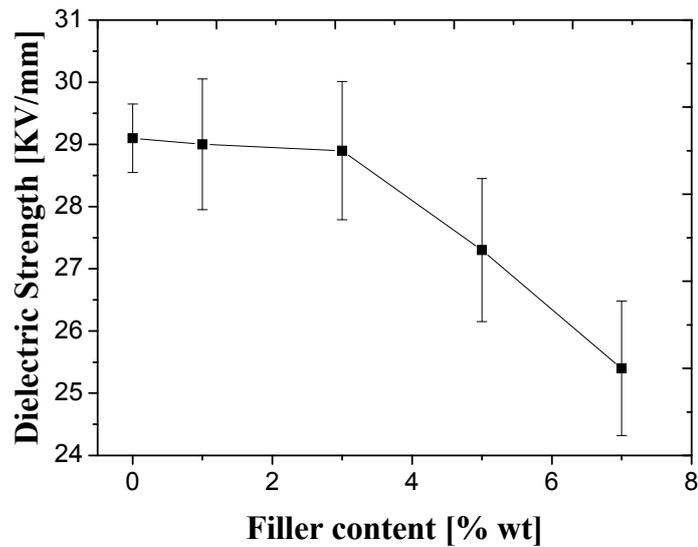


Figura 5.25 - Andamento della rigidità dielettrica con il contenuto di Al_2O_3 per nanocompositi siliconici.

I valori di rigidità dielettrica diminuiscono all'aumentare del contenuto di carica. Questo comportamento è dovuto alla presenza di difetti apportati nella matrice polimerica a seguito dell'aggiunta delle nanoparticelle e anche con l'introduzione di portatori di carica nel bulk del campione, riducendo così la rigidità dielettrica del composito. Lo stesso andamento è stato osservato per i valori di resistività volumetrica al variare del contenuto di carica.

In tabella 5.8 si riportano i valori medi di rigidità dielettrica, ottenuti facendo una media su tre misure per ogni tipologia di campione.

Tabella 5.8 – Valori di rigidità dielettrica ottenuti per i nanocompositi siliconici.

Sample	Dielectric breakdown [KV/mm]
S	29.1
SA_1	29.0
SA_3	28.9
SA_5	27.3
SA_7	25.4

La caratterizzazione elettrica a bassa tensione mostra una lieve diminuzione della resistività volumetrica dei nanocompositi rispetto alla matrice siliconica, dovuta probabilmente alla presenza di cariche libere ovvero impurezze nei campioni a seguito dell'additivazione con le nanoparticelle. I valori di permittività, all'aumentare del contenuto di filler, subiscono un lieve incremento in quanto aumenta la facilità con cui i dipoli liberi presenti nei materiali si orientano sotto l'azione di un campo elettrico esterno. Il fattore di dissipazione segue un andamento decrescente all'aumentare del contenuto di filler. La rigidità dielettrica segue un andamento leggermente decrescente col contenuto di carica.

I campioni, dopo essere stati sottoposti alla scarica elettrica, sono stati osservati al microscopio ottico della Olympus modello BX51 in riflessione con un ingrandimento 10x. La figura 5.26 mostra la perforazione dei provini siliconici e dei nanocompositi al 5% in peso di Al_2O_3 .

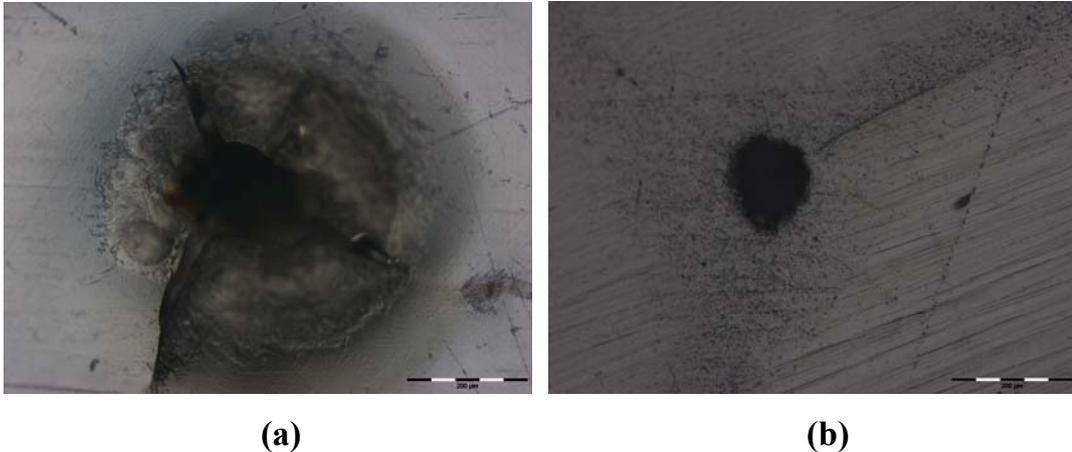


Figura 5.26 – Immagini al microscopio ottico dei provini di resina siliconica (a) e del nanocomposito al 5% (b) in peso di Al_2O_3 sottoposti a scarica elettrica.

5.4 Bibliografia

- [1] Q. Wang, G. Chen, A. S. Alghamdi, International Conference on Solid Dielectrics, 1-4, 2010.
- [2] J. P. Eloundou, European Polymer J., 38, 431-438, 2002.
- [3] L. D. Zhang, H. F. Zhang, G. Z. Wang, C. M. Mo and Y. Zhang, Phys. Stat. Sol., 157, 483-491, 1996.
- [4] G. Tsagaropoulos and A. Eisenberg, Macromolecules, 28, 6067-6077, 1995.
- [5] S. Singha, M. Joy Thomas, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1-5, 2009.

Capitolo 6 – Conclusioni

6.1 Conclusioni

La disponibilità di nuovi polimeri nanocaricati ha suscitato particolare attenzione sia in ambito scientifico che industriale in molteplici settori, in particolare quello dei trasporti dove requisiti sempre più stringenti sono richiesti ai nuovi prodotti in termini di ottimizzazione delle proprietà termiche, di isolamento elettrico, sicurezza in condizioni critiche di temperatura e riduzione dei costi nell'intero ciclo di vita del manufatto. Inoltre, nel settore ferroviario, è molto sentita l'esigenza di sostituire alcuni isolanti elettrici attualmente utilizzati per l'impregnazione VPI (vacuum pressure impregnation) di macchine elettriche rotanti, con materiali innovativi a matrice polimerica e rinforzo nanometrico, per migliorare le prestazioni dielettriche e termiche.

Il lavoro di tesi si inserisce in questo contesto. Sono stati infatti preparati e caratterizzati nanocompositi a matrice termoindurente, epossidica e siliconica, contenenti nanocariche ceramiche quali Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 . Le nanoparticelle di Al_2O_3 sono state funzionalizzate mediante l'utilizzo di silani come agenti di coupling per migliorare l'interfaccia con la matrice epossidica e successivamente sono state utilizzate come filler per la preparazione di nanocompositi epossidici. Il silano bifunzionale utilizzato, *glycidoxypropyltrimethoxysilane* (GPS), presenta alle due estremità un gruppo idrolizzabile ($-Si(OCH_3)_3$) che si lega alla superficie delle nanoparticelle ed un gruppo epossidico che prende parte al processo di polimerizzazione formando cross-linking con l'anidride del sistema epossidico.

I sistemi sono stati studiati mediante l'analisi delle proprietà morfologiche, termiche, meccaniche e dielettriche.

Le prove di caratterizzazione morfologica sono state utilizzate per valutare l'efficacia della metodologia di preparazione dei nanocompositi, in quanto

hanno consentito di riconoscere la presenza di eventuali agglomerati di nanoparticelle nelle differenti matrici polimeriche.

La caratterizzazione termo-meccanica è stata necessaria per l'individuazione di un sistema polimerico con migliorate caratteristiche di resistenza alla sollecitazione termica e buone proprietà meccaniche.

La caratterizzazione dielettrica sia in corrente continua che in corrente alternata, ha riguardato lo studio del comportamento dei nanocompositi al variare della matrice termoindurente (epossidica o siliconica) e della nanocarica utilizzata (Al_2O_3 , Al_2O_3 -GPS, SiO_2 , TiO_2), evidenziando la resistività volumetrica per le prove in continua, la dipendenza dalla temperatura e dalla frequenza della permittività relativa e del fattore di perdita in corrente alternata.

I nanocompositi sono stati preparati mediante una combinazione di tecniche di dispersione che prevede prima una miscelazione meccanica con elevate forze di shear per disperdere le nanoparticelle evitandone l'aggregazione, a cui segue una fase di ultrasonificazione. L'efficacia del processo di preparazione dei nanocompositi è stata valutata mediante analisi morfologica con osservazioni al microscopio elettronico a scansione. L'assenza di aggregati inorganici, nell'intervallo di concentrazioni esaminato, garantisce una buona dispersione delle nanocariche nelle due matrici termoindurenti, epossidica e siliconica.

Dallo studio delle proprietà termiche e meccaniche si può giungere alla seguente conclusione: i comportamenti dei nanocompositi a matrice epossidica e siliconica sono differenti sia dal punto di vista termico, in termini di fenomeni di inizio degradazione e stabilità termica, che meccanico in termini di comportamento viscoelastico.

Le resine siliconiche, essendo composti inorganici esibiscono una maggiore resistenza alla sollecitazione termica nel range di temperature esaminato, mostrando un elevato residuo solido finale, a differenza delle resine epossidiche che subiscono una degradazione completa mostrando residui

solidi molto bassi prossimi allo zero. Pertanto i nanocompositi epossidici presentano valori di temperature di inizio degradazione più bassi rispetto ai nanocompositi siliconici contenenti la stessa tipologia di rinforzo, in virtù della diversa natura chimica della matrice polimerica.

L'aggiunta di nanoparticelle ceramiche alla matrice polimerica comporta generalmente una riduzione della mobilità delle catene, con conseguente incremento della temperatura di transizione vetrosa (T_g). Questo è quanto riscontrato nel caso dei nanocompositi epossidici contenenti le tre tipologie di filler, se confrontati con la matrice epossidica tal quale. Un incremento del modulo elastico è altrettanto osservabile, al variare del contenuto di filler inorganico, per i nanocompositi epossidici contenenti Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 .

Per quanto concerne i sistemi caricati con Al_2O_3 funzionalizzata si osserva un incremento della T_g , al variare del contenuto di filler, meno marcato rispetto ai sistemi caricati con Al_2O_3 non trattata. La funzionalizzazione effettuata con l'eossi-silano GPS, se da un lato garantisce l'avvenuto legame Si-O-Al tra gli ossidrili delle nanoparticelle e i gruppi idrolizzabili del silano, dall'altro prevede la presenza di gruppi epossidici liberi sulla superficie delle nanoparticelle. Questi ultimi dovrebbero reagire con l'anidride del sistema epossidico durante la preparazione dei nanocompositi. Essendo il sistema epossidico commerciale e data la non conoscenza dell'esatta composizione del sistema da scheda tecnica, non è stato possibile intervenire sulla formulazione chimica del sistema epossidico al fine di ottimizzarne la composizione.

Pertanto un eccesso di gruppi epossidici o di agente di cura anidridico può avere un effetto plasticizzante; ciò spiegherebbe il mancato beneficio in termini di modulo elastico e T_g per i nanocompositi funzionalizzati.

Per i nanocompositi siliconici contenenti Al_2O_3 i valori ottenuti per i moduli elastici sono inferiori ad 1GPa, molto più bassi rispetto a quelli osservati per i nanocompositi epossidici (~3GPa) contenenti la stessa tipologia di rinforzo. La spiegazione è da attribuire alla natura fragile della resina siliconica.

Al fine di facilitare la dissipazione di calore prodotta nei vari strati dell'isolamento durante l'esercizio delle macchine elettriche rotanti, uno dei parametri di interesse in fase di progettazione è la conducibilità termica. Pertanto una valutazione della conducibilità termica è stata effettuata per tutti i nanocompositi. Possono essere tratte le seguenti conclusioni:

- per i nanocompositi epossidici contenenti nanoparticelle di Al_2O_3 i valori di conducibilità termica per bassi contenuti di filler (fino al 3%wt) si mantengono approssimativamente costanti e pari al valore della resina pura. Incrementi di conducibilità si registrano per elevati contenuti di carica fino al 30% in peso grazie alla maggiore possibilità di contatto tra le nanoparticelle e alla formazione di un percorso per la conduzione del calore;
- la presenza di particelle di SiO_2 e TiO_2 non influenza i valori di conducibilità termica che restano vicini al valore della resina pura;
- l'effetto della funzionalizzazione delle nanoparticelle di Al_2O_3 non influenza i valori di conducibilità termica che restano simili a quelli ottenuti per i nanocompositi EA contenenti Al_2O_3 non trattata;
- i nanocompositi siliconici mostrano incrementi di conducibilità termica rispetto alla matrice pura, in particolare un miglioramento del 40% è osservabile per il nanocomposito SA_3 al 3% in peso di Al_2O_3 .

Passando alla caratterizzazione dielettrica dei nanocompositi, va distinta la situazione di nanocompositi a matrice epossidica e siliconica.

Nanocompositi a matrice epossidica

Le prestazioni dielettriche subiscono un lieve peggioramento sia in termini di resistività volumetrica derivante 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 e della frequenza (spettroscopia dielettrica). Infatti è osservabile una lieve diminuzione della resistività volumetrica all'aumentare della percentuale di

filler rispetto alla matrice pura, dal momento che con l'aggiunta di filler nella matrice si introducono portatori di carica sotto forma di impurezze nel materiale che aumentano la conduzione elettrica.

Pertanto incrementi localizzati della conducibilità elettrica dovuti a cambiamenti morfologici a seguito della presenza dei filler, sono responsabili della riduzione della resistività dei nanocompositi epossidici rispetto alla matrice non caricata.

La permittività relativa a 50 Hz per i nanocompositi epossidici contenenti Al_2O_3 (EA) mostra valori più bassi rispetto alla resina pura, invece i valori del fattore di perdita $\tan\delta$ sono aumentati, seppur di poco, rispetto alla matrice.

Le prove in temperatura per i nanocompositi EA rilevano in generale una polarizzazione e degli effetti di dispersione che aumentano all'aumentare della temperatura stessa.

La spettroscopia dielettrica rivela una diminuzione dei valori di permittività relativa all'aumentare della frequenza sia per la resina epossidica che per le due tipologie di nanocompositi contenenti nanoparticelle di Al_2O_3 pura (nanocompositi EA) e funzionalizzata (nanocompositi EAf). Questo comportamento è dovuto alla incapacità dei gruppi dipolari di orientarsi quando aumenta la frequenza del campo elettrico applicato. Inoltre è possibile osservare una diminuzione di permittività all'aumentare del contenuto di Al_2O_3 per i nanocompositi epossidici EA in tutto il range di frequenza, in quanto con l'aggiunta dei filler i meccanismi di polarizzazione sono ostacolati. Con l'aggiunta delle nanoparticelle la mobilità delle catene epossidiche è ostacolata a seguito di interazioni che si generano tra la superficie delle nanoparticelle e le catene polimeriche stesse con la formazione di nanolayer. La presenza delle nanoparticelle, quindi, ostacola la mobilità delle catene polimeriche apportando incrementi di T_g e riduzioni di permittività relativa nei nanocompositi epossidici EA, data l'incapacità dei dipoli di orientarsi sotto l'azione del campo elettrico esterno.

Miglioramenti in termini di minori perdite associabili ai valori del fattore di perdita $\tan\delta$ generalmente inferiori a quelli della resina epossidica pura, si sono ottenuti per i nanocompositi EA in tutto il range di frequenza esaminato 10^2 - 10^6 Hz. Si osserva un picco di $\tan\delta$ in corrispondenza di 10^3 kHz per tutti i nanocompositi epossidici a cui corrisponde un flesso negli andamenti della permittività relativa con la frequenza.

Per i nanocompositi funzionalizzati EAf l'andamento di $\tan\delta$ con la frequenza è crescente e si osservano maggiori perdite rispetto alla matrice pura.

Per i nanocompositi epossidici contenenti le tre diverse tipologie di filler si ottengono valori di rigidità dielettrica maggiori rispetto alla matrice non caricata, indicando una maggiore resistenza alla perforazione dei nanocompositi.

Nanocompositi a matrice siliconica

La resistività volumetrica presenta un andamento decrescente all'aumentare del contenuto di Al_2O_3 rispetto alla matrice pura. I valori sono più bassi rispetto a quelli ottenuti per i nanocompositi epossidici EA ed EAf. Il comportamento in temperatura per la costante dielettrica segue un andamento crescente sia per la resina siliconica pura che per i nanocompositi siliconici contenenti Al_2O_3 (SA). La spettroscopia dielettrica mostra un comportamento diverso rispetto ai nanocompositi epossidici EA. La costante dielettrica aumenta all'aumentare del contenuto di filler e mostra un andamento costante al variare della frequenza del campo elettrico applicato a differenza dei nanocompositi epossidici in un si registra un andamento decrescente con un flesso in corrispondenza di 10^3 kHz. Il fattore di perdita decresce all'aumentare del contenuto di filler in tutto il campo di frequenze.

Il sistema di isolamento di macchine elettriche rotanti, basato su materiali polimerici, con buone proprietà oltre che elettriche anche termiche e meccaniche è stato oggetto del presente lavoro di tesi svolto in collaborazione

con l'azienda dei trasporti "Ansaldo Breda". L'attenzione rivolta al sistema di isolamento nasce dall'esigenza industriale di realizzare motori per la trazione elettrica di grande potenza. L'erogazione di maggiore potenza determina inevitabili incrementi di temperatura negli avvolgimenti a cui bisogna far fronte con sistemi di isolamento ad elevata resistenza termica. Pertanto più elevato è il limite di funzionamento in temperatura della resina più il motore può risultare compatto, riducendone peso ed ingombro. Le matrici polimeriche utilizzate appartengono a due tipologie differenti di resine termoindurenti: epossidica e siliconica. Si tratta di resine comunemente impiegate per l'impregnazione di motori elettrici, entrambe con buone caratteristiche di isolamento elettrico. La resina siliconica, sebbene, esibisca una maggiore resistenza in temperatura in virtù della sua natura chimica, ha basse proprietà meccaniche con moduli elastici inferiori ad 1 GPa. Entrambe le resine termoindurenti mostrano una bassa conducibilità termica come tutti i materiali polimerici, pertanto è stata valutata la possibilità di aggiungere nanofiller ceramici con buona conducibilità termica al fine di realizzare il sistema di isolamento con le proprietà desiderate.

L'aggiunta di nanocariche in matrici polimeriche, nel range di concentrazioni analizzate, modifica le proprietà dei compositi pur preservando la processabilità. Tuttavia, la presenza di modificanti inevitabilmente influenza le proprietà dielettriche, principalmente a causa di impurezze ioniche, determinando la diminuzione della resistività di volume.

Il miglioramento delle proprietà meccaniche, in termini di modulo elastico e temperatura di transizione vetrosa, è stato riscontrato per tutti i nanocompositi epossidici contenenti Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 come filler. La conducibilità termica è stata valutata come parametro chiave per l'applicazione specifica ed è stato osservato un incremento per i nanocompositi sia epossidici che siliconici caricati con Al_2O_3 , dal momento che è il filler termicamente più conduttivo. La funzionalizzazione delle nanoparticelle di Al_2O_3 , condotta per migliorare l'interfaccia matrice/nanoparticelle con ricadute positive sulla stabilità e

durabilità dei sistemi, non ha apportato miglioramenti nei valori di conducibilità per i nanocompositi epossidici. Cionondimeno bisognerebbe conoscere nel dettaglio la composizione del sistema epossidico per ottimizzarne la formulazione. Una proprietà significativa per la specifica applicazione è la conducibilità termica; per migliorarla è indispensabile conoscere anche altri parametri quali la forma, la dimensione ed il fattore di forma delle nanocariche che sono determinanti nella definizione della soglia di percolazione. Sviluppi futuri dell'attività di ricerca prevedono lo studio di questi parametri per ottimizzare la soglia di percolazione assicurando un percorso conduttivo per il trasferimento di calore.