

## Comportamento di nanocompositi PA6/CNT in flusso elongazionale non isoterma

R. Scaffaro<sup>1</sup>, A. Maio<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, ed. 6, 90128 Palermo, Italy

*roberto.scaffaro@unipa.it*

<sup>2</sup> Dipartimento di Scienze e Tecnologie Molecolari e Biomolecolari, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Ed. 16, 90128 Palermo, Italy

*andrea.maio@unipa.it*

**Sommario.** Si sono preparate fibre a matrice poliammidica caricate con CNT. Sono state utilizzate due diverse tipologie di CNT a differente fattore di forma e grado di purezza, ossidate mediante plasma di ossigeno. Le misure di viscosità elongazionale hanno evidenziato che l'introduzione della carica comporta un incremento della MS a fronte di una diminuzione della BSR per tutti i materiali caricati. La tipologia e la funzionalizzazione dei CNT hanno delle notevoli ricadute sul diverso comportamento reologico. Studi morfologici hanno evidenziato che dopo la funzionalizzazione si registrano livelli di dispersione, allineamento e adesione interfacciale più alti. La natura delle interazioni matrice-carica varia a seconda della tipologia e della funzionalizzazione dei CNT: si assiste a fenomeni di wrapping e bridging. Le proprietà meccaniche aumentano con l'aumentare del fattore di forma della carica e dopo la funzionalizzazione. Le proprietà elettriche dipendono più dal fattore di forma che dalla funzionalizzazione.

**Parole Chiave.** *Flusso elongazionale, plasma, nanotubi di carbonio, fibre, melt spinning.*

**Abstract.** Fibers were prepared by using PA 6 as matrix and two different samples of CNT as fillers (at different L/D and purity). CNTs were oxidized by O<sub>2</sub>-plasma. Elongational rheology tests put into evidence that adding CNTs to the polymer led to an increase of MS and consequently to a decrease of BSR. Typology and functionalization of CNTs dramatically affect the rheological behavior. Morphological analysis evidenced various phenomena (i.e. bridging, wrapping) related to strong matrix-filler interactions after plasma-functionalization. Mechanical properties increase after plasma treatment of CNTs and, generally, the CNTs with higher L/D gave rise to nanocomposite fibers with higher tensile and electrical properties.

**Keywords.** *Elongational flow, plasma treatment, carbon nanotubes, fibers, melt-spinning.*

### 1. INTRODUZIONE

La possibilità di dotare i comuni polimeri termoplastici di conducibilità elettrica è un argomento che ha destato negli ultimi anni particolare interesse. In particolare, lo scopo principale è quello di ottenere materiali

che possano coniugare la flessibilità e la bassa densità tipiche dei polimeri con la conducibilità elettrica tipica di metalli e semiconduttori nell'ottica di un impiego di questi nuovi materiali in ambiti quali la sensoristica, l'elettronica, l'EMI *shielding*, l'industria tessile per la realizzazione di dispositivi antistatici, etc. I polimeri intrinsecamente conduttivi (ICP) potrebbero rappresentare una valida soluzione ma essi spesso sono dotati di scarsa duttilità, bassa stabilità termica e scarsa lavorabilità [1].

Indubbiamente, il metodo più interessante consiste nella realizzazione di un materiale polimerico conduttivo mediante l'aggiunta di un particolare agente rinforzante in grado di conferire alla matrice proprietà elettriche paragonabili a quelle di semimetalli. L'efficacia di questa operazione risiede nell'ottenimento di una buona dispersione e di una buona adesione interfacciale matrice/carica e nel raggiungimento della soglia di percolazione elettrica a tenori di carica relativamente bassi. L'uso di riempitivi nanostrutturati, quali ad esempio i CNT, consente di ottenere nanocompositi conduttivi con l'aggiunta di CNT già a bassissime concentrazioni (1-2% in peso). Sebbene l'inclusione di CNT da soluzione dia i migliori risultati in termini di dispersione, la possibilità di processare il materiale con tecniche da fuso consente la riduzione dei costi e della durata di processo e non coinvolge l'utilizzo di solventi tossici. I problemi connessi alla lavorazione da fuso sono essenzialmente connaturati alla tendenza dei CNT a formare aggregati e alla loro scarsa affinità nei riguardi di tutte le matrici polimeriche polari. L'introduzione di specifiche funzionalità polari (es. Alcoli, carbossili, carbonili) mediante plasma consente di ottenere rapidamente una superficie idrofilica in grado di migliorarne l'affinità alla PA6 [1].

Volpato et al. hanno realizzato mediante *electrospinning* fibre di PA6 rinforzate con CNT carbossilati e hanno testato tali materiali come scaffold per la crescita cellulare. I risultati delle prove biologiche hanno evidenziato come i materiali così prodotti fossero idonei alla proliferazione di osteoblasti, presumibilmente in virtù della rugosità dei nanotubi e del loro alto grado di allineamento lungo l'asse delle fibre [2].

Deng et al. [3] hanno valutato l'effetto della carbossilazione dei CNT sulle proprietà meccaniche di compositi a base di PA6, notando che i CNT funzionalizzati hanno fatto registrare valori più alti sia nel modulo elastico che nelle proprietà a rottura.

Zhou et al. [4] hanno sperimentato l'aggiunta di CNT con terminazioni amminiche alla PA6, ravvisando un netto miglioramento delle prestazioni meccaniche e la formazione di strutture assimilabili alla morfologia di tipo *shish-kebab*.

Dintcheva et al. [5] hanno studiato l'effetto del flusso elongazionale sulle proprietà meccaniche e morfologiche di fibre a base di PA 6/CNT. Hanno ravvisato che l'aggiunta di CNT non ha determinato apprezzabili miglioramenti nelle proprietà meccaniche delle fibre ma l'effetto del

flusso elongazionale ha contribuito alla formazione di strutture di tipo *shish-kebab*.

## **2. PARTE SPERIMENTALE**

### **2.1 Materiali utilizzati e trattamenti**

-PA6 (Radilon S35 100 NAT, fornito da Radicina, Italia). Ha una viscosità intrinseca (in acido solforico) di 3,4 dl/g.

-CNT 1 nanotubi commerciali (Sigma Aldrich), denominati CNT 1, prodotti per scarica ad arco e aventi le seguenti caratteristiche: L=5-9  $\mu\text{m}$ , D=100-170 nm, purezza  $\geq 90\%$ .

-CNT 2, nanotubi sintetizzati *ad hoc* per deposizione chimica su letto fluido catalitico (FBCCVD) e purificati in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fino all'ottenimento di un grado di purezza  $>99\%$ , aventi L=2  $\mu\text{m}$ , D=12 nm.

CNT 1 e CNT 2 sono stati sottoposti ad un trattamento mediante plasma di ossigeno (portata=10 sccm, potenza=120 W, tempo=10 minuti) e l'ossidazione è stata verificata mediante indagini spettrometriche (FT-IR, Raman e XPS).

Tutti i materiali sono stati essiccati in stufa sottovuoto a 120 °C per una notte prima di essere utilizzati.

### **2.2 Preparazione dei nanocompositi e caratterizzazione**

Le miscele sono state preparate in un miscelatore discontinuo Brabender modello PLE 330, che dispone di una camera di miscelazione del volume di 50  $\text{cm}^3$ . Durante la lavorazione è stata misurata la coppia applicata sulle viti in rotazione, che consente di ottenere informazioni sulla viscosità del fuso e quindi su eventuali modifiche prodotte dalla lavorazione sul sistema. Le miscele sono state lavorate alla temperatura di 240 °C. I materiali, premescolati nelle quantità volute (98% PA6, 2% in peso CNT) sono stati caricati fino al totale riempimento della camera, ad una velocità dei rotori di circa 20 rpm e il tempo di carica non ha mai superato i 2-3 minuti. Caricato il materiale, la camera è stata chiusa e la velocità è stata portata a regime al valore di 64 rpm. Al raggiungimento di un valore costante del momento torcente, i rotori sono stati arrestati e il materiale è stato prelevato. Le fibre sono state preparate mediante filatura da fuso in un viscosimetro a capillare CEAST Rheoscope 1000. Il fuso polimerico viene spinto da un pistone verso un capillare, e in uscita viene avvolto in una bobina tramite una puleggia. Durante lo stiro non isoterma il polimero solidifica e le macromolecole si orientano lungo la direzione del flusso. L'operazione è stata eseguita a 240 °C a diverse velocità del pistone per ottenere dati sulla reologia del nanocomposito, e a 5 mm/min e 10 rpm per ottenere fibre a diametro costante per le prove meccaniche ed elettriche. Durante l'operazione di filatura sono state misurate direttamente la forza agente sul provino e la velocità con cui esso viene tirato. La melt strength (MS) è la forza agente sul provino quando questo si rompe; si definisce, invece, rapporto di stiro a rottura o

breaking stretching ratio (BSR), il rapporto tra la velocità di stiro a rottura e quella di estrusione. Le prove sono state eseguite alla stessa temperatura di lavorazione delle miscele (240 °C) ed è stato valutato l'effetto di funzionalizzazione e fattore di forma (L/D) della carica sulle proprietà delle fibre. L'analisi morfologica delle fibre è stata condotta mediante osservazioni SEM (FEI Quanta 200 ESEM) e TEM (JEOL 2100).

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

L'analisi spettroscopica (qui non riportata per brevità) ha confermato che dopo il trattamento è aumentata la concentrazione di gruppi ossigenati sulle pareti dei CNT 1 e CNT 2. Un'altra evidenza indiretta dell'introduzione di funzionalità polari sulle superfici dei CNT può essere trovata nell'analisi del comportamento reologico dei campioni sottoposti al flusso elongazionale. In figg. 1 e 2 sono riportate, rispettivamente, la MS e la BSR in funzione del gradiente di taglio apparente per la PA6 e per i sistemi a matrice poliammidica caricati con CNT 1 e CNT 2 tal quali e funzionalizzati (f-CNT). L'aggiunta di CNT alla PA6 causa un netto aumento della MS ma occorre considerare che i sistemi caricati con CNT 2 tal quali e, soprattutto, f-CNT 2 presentano dei valori di MS decisamente maggiori di quelli ottenuti con CNT 1 e f-CNT 1. L'effetto del più alto fattore di forma L/D della carica e della funzionalizzazione si traducono in un incremento della MS misurata. Il valore di MS più alto è stato esibito dai sistemi caricati con f-CNT 2 e il più basso da quelli contenenti CNT 1 (in generale: f-CNT 2 > CNT 2 ≈ f-CNT 1 > CNT 1). Questi risultati possono essere interpretati considerando che la presenza di gruppi funzionali polari è responsabile di una migliore adesione tra nanofiller e matrice. La più alta interazione tra le fasi genera un brusco aumento della viscosità elongazionale e, pertanto, della MS.

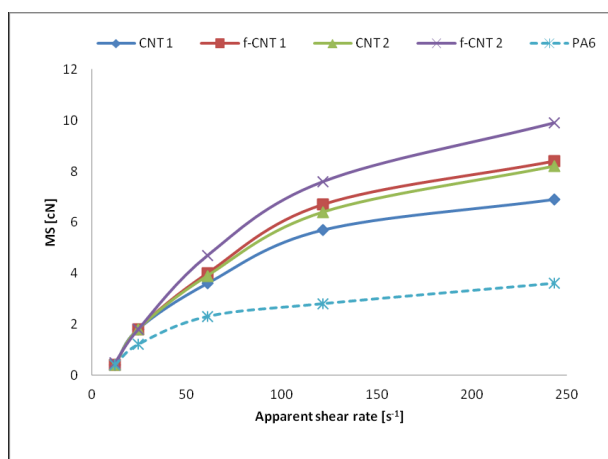


Figura 1: MS in funzione del gradiente di taglio apparente per PA6 pura e caricata con CNT 1, f-CNT 1, CNT2 e f-CNT 2.

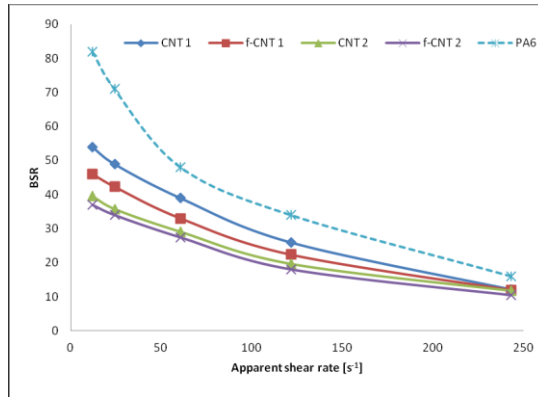


Figura 2: BSR in funzione del gradiente di taglio apparente per PA6 pura e caricata con CNT 1, f-CNT 1, CNT2 e f-CNT 2.

Per quanto concerne la BSR, la situazione è invertita. Il valore più alto di BSR (e quindi la maggiore deformabilità) è stato riportato dalla PA6, mentre tale proprietà va diminuendo per i sistemi caricati passando da CNT 1 a f-CNT 2. Per spiegare questi risultati può essere invocata ancora una volta la maggiore adesione interfacciale che si osserva nel caso dei f-CNT e che potrebbe causare l'allineamento dei CNT lungo la direzione del flusso, contribuendo ad aumentare la rigidità del materiale.

Per approfondire quest'aspetto è stata condotta l'analisi morfologica e i risultati, riportati nelle micrografie di fig. 3 a-d, mostrano l'evidenza di interazioni tra f-CNT e PA6 (*wrapping* e crescita di polimero sulle pareti dei CNT 2 e CNT 1, Figg. 3 b-c), non individuate nel caso di CNT tal quali (Fig. 3 a). In fig. 3d è possibile apprezzare l'allineamento di un f-CNT 2 lungo la direzione del flusso.

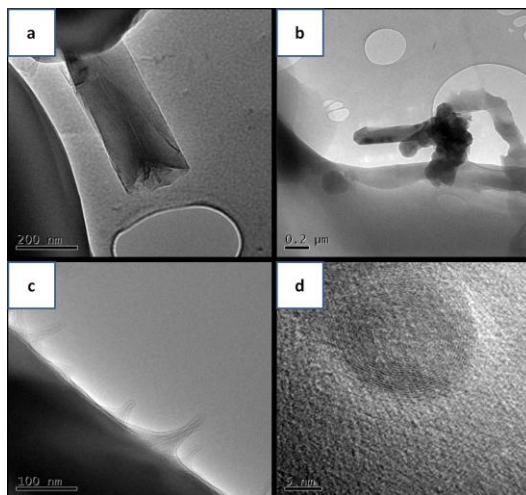


Figura 3: Micrografie TEM di PA6/CNT 1 (a), PA6/f-CNT 1 (b), PA6/f-CNT 2 (c-d).

#### 4. CONCLUSIONI

In questo lavoro, due tipologie di CNT (commerciali e sintetizzati ad hoc) sono state funzionalizzate mediante plasma in ossigeno e aggiunte (al 2% in peso) alla PA6. I nanocompositi sono stati filati da fuso in un viscosimetro a capillare e le fibre sono state caratterizzate dal punto di vista reologico (mediante misure di MS e BSR) e morfologico (SEM e TEM). I risultati mostrano che tanto l'effetto della tipologia di CNT (L/D e purezza) quanto quello della funzionalizzazione giocano un ruolo preminente nelle caratteristiche reologiche, meccaniche ed elettriche delle fibre ottenute. L'aumento dell'interazione matrice-carica che si osserva dopo la funzionalizzazione è confermato dall'analisi morfologica in cui si nota l'insorgenza di fenomeni quali il *wrapping* di polimero attorno ai CNT, *bridging*, la crescita di PA6 sulle pareti dei filler dopo la funzionalizzazione. Presumibilmente, questo ha causato un aumento della viscosità elonfazionale che si è tradotto in una maggiore MS e una minore BSR. Le proprietà meccaniche (qui non riportate) hanno mostrato un andamento analogo a quello visto nel caso della MS. Le proprietà elettriche (non riportate per brevità) hanno evidenziato che l'effetto dell'L/D prevale su quello della funzionalizzazione.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Scaffaro R, Maio A, Agnello SP, Glisenti A: Plasma Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Use in the Preparation of Nylon 6-Based Nanohybrids, *Plasma processes and polymers* 9 (2012) 503-512.
- [2] Volpato FZ, Ramos SLF, Motta A, Migliaresi C: Physical and in vitro biological evaluation of a PA 6/MWCNT electrospun composite for biomedical applications, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* 26 (2011) 35-47.
- [3] Deng H, Skipa T, Bilotti E, Zhang R, Lellinger D, Mezzo L, Fu Q, Alig I, Peijs T: Preparation of High-Performance Conductive Polymer Fibers through Morphological Control of Networks Formed by Nanofillers, *Adv Funct Mater.* 20 (2010) 1424–1432.
- [4] Zhou Q, Hu YC, Sun XN, Weng YJ: Ethylenediamine-Functionalized Carbon Nanotubes and Nylon-6 Composites, *Advanced Materials Research* 462 (2011), 287-290.
- [5] Dintcheva NT, Arrigo R, Morreale M, La Mantia FP, Matassa R, Caponetti E: Effect of elongational flow on morphology and properties of polymer/CNTs nanocomposite fibers, *Polym Adv Technol* 22 (2011) 1612–1619.