

## **EFFETTO DI TIPOLOGIA E FUNZIONALIZZAZIONE DI NANOTUBI DI CARBONIO SULLE PROPRIETA' DI FIBRE A MATRICE POLIAMMIDICA**

**R.Scaffaro, A. Maio**

Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali,  
Università degli Studi di Palermo, V.le delle Scienze, ed. 6 90128 Palermo

**RIASSUNTO:** Si riportano i risultati relativi all'utilizzo di due campioni di CNT: uno commerciale (purezza 90%,  $L/D \approx 50$ ) ed uno sintetizzato e purificato ad hoc (purezza 99%,  $L/D \approx 500$ ) come filler per la realizzazione di fibre a matrice poliammidica. In particolare, si è investigato l'effetto della funzionalizzazione mediante plasma sulle proprietà reologiche, meccaniche ed elettriche delle fibre ottenute. La quantità di carica (2%) e le condizioni operative di trattamento al plasma sono state ricavate da studi precedenti. Le misure di viscosità elongazionale condotte sui campioni a base di CNT tal quali e funzionalizzati hanno messo in luce come l'introduzione della carica comporti un netto incremento della MS a fronte di una diminuzione della BSR. I test di trazione hanno fatto registrare un effetto positivo di fattore di forma e funzionalizzazione sul modulo elastico e sulle proprietà a rottura delle fibre caricate. L'analisi morfologica delle fibre rivela che dopo la funzionalizzazione si registrano livelli di dispersione, allineamento e adesione interfacciale decisamente più alti. La natura delle interazioni matrice-carica varia a seconda della tipologia di CNT: nelle fibre a base di CNT commerciali funzionalizzati si assiste alla formazione di strutture simili a quelle Shish-kebab, nelle fibre a base di CNT di sintesi si registrano fenomeni di wrapping di polimero sulle pareti dei CNT. Le proprietà elettriche del materiale migliorano con l'introduzione della carica, i CNT di sintesi si rivelano migliori di quelli commerciali. L'effetto della funzionalizzazione non altera significativamente i valori di conducibilità dei materiali.

### **1. INTRODUZIONE**

I materiali nanocompositi dotati di proprietà conduttive destano particolare interesse poiché trovano applicazione in diversi settori quali la sensoristica, l'industria elettronica, la realizzazione di dispositivi antistatici, etc. La possibilità di dotare un polimero di proprietà meccaniche elevate e conduttive o semiconduttive, rappresenta un punto strategico nell'ampliamento dei settori di utilizzo di tali materiali. Nel novero dei polimeri commerciali, i tecnopolimeri sono quelli che possiedono eccellenti proprietà meccaniche. È possibile modificare la resistività di un polimero non conduttore producendo compositi in cui il materiale polimerico è la matrice continua e le cariche conduttive sono la fase dispersa, anziché utilizzare polimeri intrinsecamente conduttivi (ICP). Le cariche più tradizionalmente utilizzate sono il carbon black e i metalli fini. La ricerca scientifica più recente in questo settore, però, è volta sempre più a utilizzare nanotubi di carbonio per rendere conduttivi polimeri isolanti. Piccole percentuali di nanotubi (2-3% in peso) sono in grado di ridurre la resistività dei polimeri di ordini di

grandezza per i quali sarebbero necessarie percentuali di “filler” tradizionali fino a 10 volte maggiori.

I materiali conduttivi, nel campo tessile, possono permettere la realizzazione di indumenti antistatici – che scaricano l'elettricità statica accumulata – o sensorizzati – realizzati con tessuti tecnologicamente avanzati che sono in grado di raccogliere e trasmettere i segnali elettrici generati dal corpo umano, per il monitoraggio dello stato della persona. I materiali polimerici con proprietà di conduttori e semiconduttori sono inoltre alla base dei tessuti riscaldanti utilizzati nella produzione di sedili riscaldati e pannelli radianti per l'*automotive* e per l'isolamento termico nell'edilizia (sottotetti, tappeti e pavimentazioni, strutture flessibili). In letteratura scientifica, sono disponibili numerosi lavori sullo studio del sistema PA6/CNT per la produzione di fibre conduttive e dotate di elevate proprietà meccaniche [1-3].

## 2. MATERIALI E METODI

La poliammide 6 (PA6) utilizzata in questo lavoro è un campione commerciale (Radilon S35 100 NAT, fornito da Radicinova, Italia). Ha una viscosità intrinseca (in acido solforico) di 3,4 dl/g. Come carica si sono utilizzati due tipi di nanotubi a multiparete (CNT). Il primo tipo, un campione di CNT sintetizzati e purificati ad hoc (CNT B2PC2), è caratterizzato da un grado di purezza pari al 99%, una lunghezza media di 1-5  $\mu\text{m}$ , un diametro medio di 10 nm. Per confronto, si è utilizzato anche un campione di CNT commerciali, denominati CNT SA (forniti dalla Sigma Aldrich) prodotti per scarica ad arco, aventi le seguenti caratteristiche: L=5-9  $\mu\text{m}$ , D=100-170 nm, purezza > 90%. I nanotubi sono stati essiccati in stufa sottovuoto per 16 ore a 120 °C, quindi trattati in un reattore al plasma con anodo polarizzato in radiofrequenza, distribuito dalla Gambetti, nelle seguenti condizioni operative: plasma di O<sub>2</sub>, potenza 120 W, tempo di reazione 10 minuti. La presenza di gruppi ossigenati sulle pareti dei CNT in seguito al trattamento al plasma è stata verificata mediante spettroscopia Raman [4]

Le miscele al 2% di CNT B2PC2 e CNT SA sono state preparate in un miscelatore discontinuo Brabender PLE 330 alla temperatura di 240 °C e successivamente filate 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 di nanocomposito a diametro costante per le prove meccaniche. 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.

Le prove di trazione sono state condotte con l'ausilio di un dinamometro Instron 3365 su fibre di diametro compreso tra 50 e 60  $\mu\text{m}$ . Su ogni materiale sono state condotte non meno di 10-15 prove, al fine di garantire un'adeguata riproducibilità. Le caratteristiche di conducibilità elettrica dei materiali sono state misurate mediante prove di resistenza, dalle quali si sono poi derivate la resistività e la conducibilità. È stata utilizzata una cella composta da quattro punte collegate attraverso dei morsetti a un multimetro modello KEITHLEY 2612. L'analisi morfologica delle fibre è stata condotta mediante osservazioni SEM e TEM.

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

L'introduzione dei CNT porta ad un netto incremento della MS e ad una diminuzione della BSR per tutti i sistemi caricati. L'effetto della funzionalizzazione è più netto di quello della tipologia di CNT. Le prove di trazione condotte sulle fibre hanno fatto registrare un modulo elastico più alto per la PA6 caricata con B2PC2 e, in special modo, O-f-B2PC2 rispetto alle fibre ottenute con i CNT SA. L'analisi dei risultati non può prescindere da due aspetti fondamentali: il grado di dispersione e quello di allineamento dei filler nella matrice.

La morfologia della superficie di frattura delle fibre osservata mediante TEM ha fatto riscontrare un parziale allineamento dei filler lungo la direzione dello stiro ma una scarsa dispersione degli stessi nelle fibre PA6/CNT SA. Il campione PA6/O-f-CNT SA mostra un grado maggiore di dispersione ma l'allineamento appare ridotto. Il campione PA6/CNT B2PC2 è caratterizzato da un'omogenea dispersione della carica, che tuttavia rivela una disposizione caotica dei nanotubi e solo un semi-allineamento dei CNT lungo la direzione dello stiro. Il campione a base di O-f-B2PC2 ha mostrato il più alto grado di allineamento e la migliore dispersione.

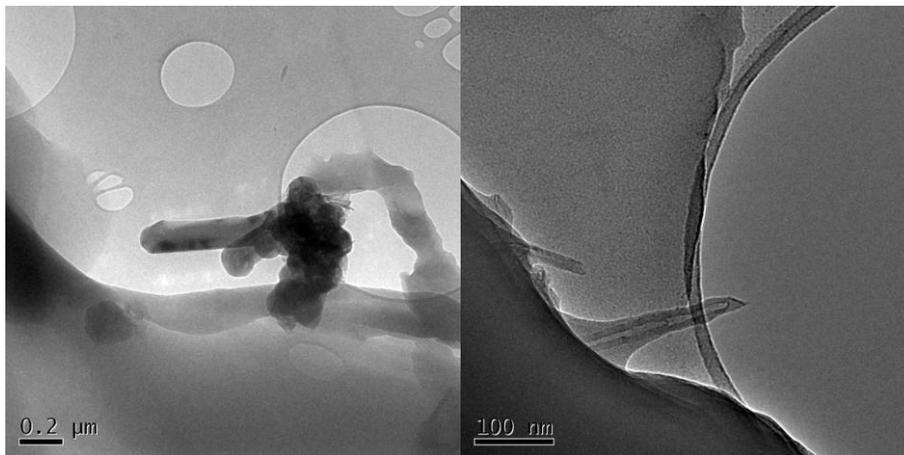


Figura 1 – Micrografie TEM di PA6/O-f-CNT SA (a) e PA6/O-f-CNT B2PC2 (b)

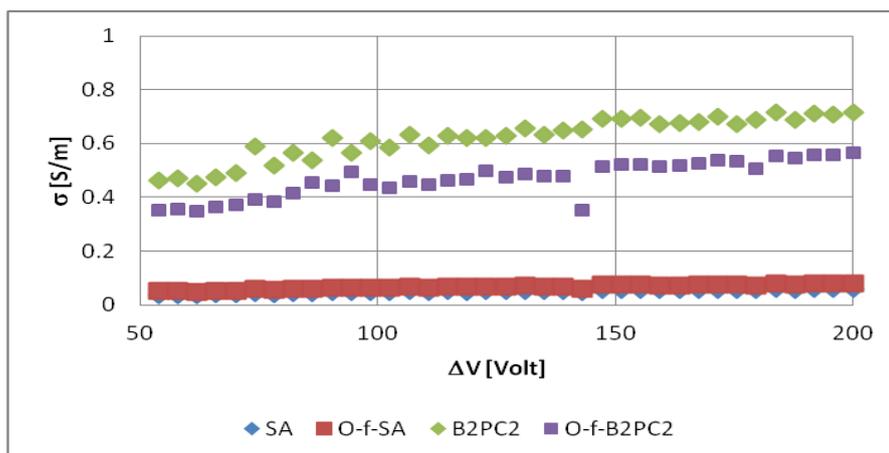


Figura 2 – Andamento della conducibilità elettrica in funzione del potenziale applicato

Inoltre, la morfologia dei CNT ossidati ha messo in luce una forte interazione polimero-carica, presumibilmente dovuta alle interazioni tra i carbossili dei CNT e i gruppi ammidici della PA6. Nei CNT SA funzionalizzati (O-f-CNT SA) si osserva la formazione di strutture a quelle di tipo *shish-kebab*, sebbene non perfettamente regolari né uniformemente distribuite lungo l'asse dei CNT (Fig. 1 a). Negli O-f-CNT B2PC2 si assiste a fenomeni di *wrapping* e alla formazione di strutture nanoibride probabilmente promosse dalla presenza di gruppi ossigenati sulle pareti degli O-f-CNT B2PC2 in grado di interagire con i gruppi funzionali della poliammide (Fig. 1 b). Tali risultati provano in maniera incontrovertibile che la funzionalizzazione sia avvenuta in maniera uniforme e che essa giochi un ruolo preminente nell'ottenimento di una buona dispersione e di un'eccellente adesione interfacciale.

Si riporta in Fig. 2 l'andamento della conducibilità elettrica misurata nei test elettrici sulle fibre di PA 6 caricate con il 2% di CNT SA, O-f-CNT SA, CNT B2PC2 e O-f-CNT B2PC2 in funzione della  $\Delta V$  applicata. L'effetto del flusso elongazionale contribuisce a realizzare materiali dotati di conducibilità elettrica relativamente elevata. Per quanto concerne la tipologia di CNT, i B2PC2 si sono rilevati una classe di filler molto più promettente dei CNT SA. L'alto grado di allineamento osservato nel caso di utilizzo di CNT B2PC2, unito all'elevato fattore di forma, ha contribuito al raggiungimento di prestazioni elettriche migliori. L'effetto della funzionalizzazione sortisce un peggioramento della conducibilità elettrica, nonostante gli O-f-CNT B2PC2 avessero fatto registrare il grado di allineamento più alto. Una possibile spiegazione potrebbe tirare in ballo la forte interazione di questi filler con il polimero, osservata a più riprese durante le indagini TEM, che potrebbe aver costituito un ostacolo al meccanismo di tunnelling o, più semplicemente, la parziale distruzione dello shake up elettronico, provata dal fatto che il rapporto ID/IG degli O-f-CNT B2PC2 misurato tramite spettroscopia Raman fosse superiore all'unità. I nanocompositi contenenti CNT SA si attestano a valori di conducibilità decisamente inferiori, presumibilmente per i sopracitati motivi connessi al fattore di forma. Ciononostante, l'effetto della funzionalizzazione anche in questo caso non si traduce nella diminuzione della conducibilità elettrica.

#### 4. CONCLUSIONI

I risultati ottenuti hanno confermato l'elevata affinità dei CNT funzionalizzati nei confronti della PA6. La migliore interazione matrice-carica, il miglior grado di allineamento e di dispersione ottenuti si traducono in un aumento della MS e delle proprietà meccaniche. La conducibilità elettrica delle fibre rimane sostanzialmente inalterata dopo la funzionalizzazione dei CNT.

#### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] N. Tz. Dintcheva, R. Arrigo, M. Morreale, F. P. La Mantia, R. Matassa, E. Caponetti, *Polymers for Advanced Technologies* 22(12), 1612–1619 (2011).
- [2] Q Zhou, YC Hu, XN Sun, YJ Weng, *Advanced Materials Research*, 462, 287-290 (2011)
- [3] H Deng, E Bilotti, R Zhang, K Wang, Q Zhang, T Peijs, Q Fu, *J Appl Polym Sci*, 120 (1), 133–140 (2011).
- [4] R Scaffaro, A Maio, SP Agnello, A Glisenti, *Plasma Process. Polym.* 2012, DOI: 10.1002/ppap.201100140