

## TECNICA NON DISTRUTTIVA PER LA VALUTAZIONE DEI LIVELLI DI DISPERSIONE DEI NANOTUBI DI CARBONIO NEI COMPOSITI A MATRICE POLIMERICA

A. Pantano<sup>1</sup>, N. Montinaro<sup>1</sup>, D. Cerniglia<sup>1</sup>, F. Micciulla<sup>2</sup>, S. Bistarelli<sup>2</sup>, A. Cataldo<sup>2</sup>, S. Bellucci<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Dipartimento d'Ingegneria, Università degli Studi di Palermo, 90128, Palermo, Italy, e-mail: antonio.pantano@unipa.it*

<sup>2</sup> *INFN-Laboratori Nazionali di Frascati, Via E. Fermi 40, 00044, Frascati, Italy*

### Sommario

È noto in letteratura che il parametro che molto più di altri può influenzare il potenziale incremento delle proprietà dei compositi a matrice polimerica dovuto alla presenza dei CNTs è la dispersione. Tutte le proprietà fisiche dei compositi polimerici a base di CNTs dipendono fortemente dal loro livello di dispersione nella matrice: una distribuzione omogenea ottimizza le prestazioni, mentre la formazione di aggregati e una scarsa dispersione determinano miglioramenti limitati delle proprietà della matrice. In questo lavoro viene presentata una nuova tecnica di valutazione non distruttiva (NDE) basata sulla termografia a infrarossi in grado di valutare il livello di dispersione dei CNTs nei nanocompositi polimerici. La tecnica NDE è stata utilizzata per confrontare coppie di campioni che differiscono solo per il livello di dispersione. I risultati sperimentali, che mostrano differenze significative nella risposta ai transitori termici, provano che la risposta termica di un nanocomposito consente di stimare il livello di dispersione dei CNTs. Un prodotto di riferimento, che possiede il livello di dispersione atteso e raggiunge le prestazioni progettuali desiderate, può essere utilizzato per testare il comportamento termico di altri prodotti che escono dal processo produttivo e quindi di scartare quelli con livelli di dispersione inadeguati. Sono stati identificati tutti i fenomeni fisici che concorrono a spiegare come la dispersione dei CNTs influenza la risposta dei nanocompositi ai transitori termici.

### Abstract

A wide use of advanced carbon nanotube polymer composites can be boosted by new non-destructive evaluation (NDE) techniques that can test the quality of the products to ensure that their specifications are met. It is well known in literature that the parameter that far more than others can affect the enhancing capabilities of the carbon nanotubes is their dispersion. Here we have presented a novel NDE technique based on infrared thermography able to evaluate the dispersion of the added nanoparticles in polymer nanocomposites. The NDE technique was used to compare pairs of samples whose difference is represented only by the level of dispersion. It was found a significant difference in the thermal response to heat transfer transients. Thus, the thermal response of a nanocomposite allows one to identify consistently good levels of dispersion with respect to lower levels of dispersion. A reference product, which has the expected dispersion level and achieves the desired design performance, can be used to test the thermal behaviour of other products coming out of the production process and those with poor dispersion can be identified. The physical phenomena that can explain the effects of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) dispersion on the thermal response of the nanocomposites to the heat transfer transients were also identified.

**Parole chiave:** Carbon nanotube, Composite, NDE.

## 1. INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni i nanotubi di carbonio (CNT) hanno attirato l'interesse della comunità scientifica internazionale per le loro eccezionali proprietà meccaniche, l'elevata conducibilità termica e le peculiari proprietà elettroniche (trasporto balistico). Il legame carbonio-carbonio  $sp^2$  nel piano basale del grafene è il più rigido e il più forte in natura. I CNT possiedono una disposizione ideale di questi legami nelle loro strutture cilindriche e quasi prive di difetti, e quindi si avvicinano alla massima rigidità teorica e resistenza. I CNT hanno anche un limite elastico del 20-30% della deformazione a rottura e una densità molto bassa di circa  $1,75 \text{ g/cm}^3$ . Un modo per sfruttare le meravigliose proprietà dei CNT consiste nell'incorporarli in una matrice per costruire materiali compositi. I migliori candidati per questo compito sono senza dubbio i polimeri, che grazie alla loro forza, tenacità, peso ridotto e facilità di lavorazione sono stati utilizzati in un'ampia varietà di applicazioni industriali. Le straordinarie proprietà meccaniche, insieme ad elevati rapporti (100-10000) di aspetto geometrico, rigidità e peso, indicano tutti i CNT come agenti di rinforzo potenzialmente ideali nei compositi avanzati [es. 1-9]. Tuttavia, non solo le proprietà meccaniche del polimero possono essere migliorate aggiungendo CNT, ma anche proprietà termiche [ad es. 10-14], conduttività elettriche [ad es. 15-18] e proprietà ottiche [ad es. 19-22]. Come alcuni esempi di applicazioni dei compositi polimerici arricchiti con CNT possiamo menzionare: strutture aerospaziali, articoli sportivi, componenti automobilistici, dispositivi medici, barriere ottiche, dispositivi fotovoltaici, materie plastiche conduttive, materiali con elevata dissipazione elettrostatica, schermatura elettromagnetica di interferenze, verniciatura elettrostatica di materie plastiche, materie plastiche con elevata dissipazione termica, biomateriali, sensori di deformazione, rilevamento di danni, sensori di gas, optoelettronica e attuazione elettromeccanica.

Questo interessante potenziale ha attirato l'attenzione sia dell'industria che del mondo accademico che hanno impegnato in questo campo di ricerca un'impressionante quantità di lavoro, come dimostra l'altissimo numero di pubblicazioni. Tuttavia, prima di vedere un ampio uso di composti polimerici potenziati con CNT, ci sono alcune difficili sfide che devono essere affrontate. Una di queste è lo sviluppo di tecniche NDE in grado di verificare la qualità dei prodotti realizzati con questi nanocompositi, al fine di garantire il rispetto delle loro specifiche. Il parametro che molto più di altri può influenzare le capacità di miglioramento delle nanoparticelle aggiunte è la dispersione. Tutte le proprietà fisiche risultanti dei compositi polimerici a base di CNT dipendono fortemente dal livello di dispersione dei CNT in tutta la matrice: la distribuzione omogenea ottimizza le prestazioni, mentre la scarsa dispersione e la formazione di bundles limitano sempre il miglioramento delle proprietà rispetto al pulito polimero. Una possibile strategia per affrontare i problemi irrisolti nel controllo della dispersione del filler di nanoparticelle e la corrispondente influenza sulle proprietà dei materiali nanocompositi finali è stata presentata in [23], dove sono stati applicati metodi reologici per controllare la qualità della dispersione del grafene. Inoltre, è stato recentemente dimostrato che i metodi ad ultrasuoni sono strumenti eccellenti per studiare la distribuzione delle nanoparticelle sulla massa del materiale e per rivelare la probabile non uniformità [24]. La tecnica NDE basata sul metodo della microscopia acustica ad impulso è stata applicata per osservare la microstruttura di massa e per misurare le velocità sonore e i moduli elastici in campioni di nanocomposito di carbonio preparati con un metodo tradizionale e con l'uso di un miscelatore sottovuoto [25]. Tuttavia, questa tecnica NDE è piuttosto lenta e consente di scansionare solo campioni relativamente piccoli, ponendo così limiti rigorosi in vista di possibili applicazioni industriali.

Qui presentiamo una nuova tecnica NDE basata sulla termografia a infrarossi in grado di testare la dispersione delle nanoparticelle aggiunte nei nanocompositi. Sono state selezionate due diverse procedure per preparare nanocompositi epossidici con diverso grado di dispersione di nanoparticelle, quindi sono stati fabbricati diversi campioni con varie frazioni di volume e intervalli di diametro di CNT. La nuova tecnica NDE è stata utilizzata per confrontare coppie di campioni la cui unica differenza era rappresentata dai livelli di dispersione.

## 2. METODI SPERIMENTALI

### 2.1 Materiali

In questo studio abbiamo testato materiali nanocompositi realizzati con resina epossidica (Epikote 828, una resina a media viscosità fornita da Hexion Inc.) caricata con nanotubi di carbonio a più pareti commerciali (MWCNT), acquistati da Heji inc.. I MWCNT hanno due diverse gamme di diametro: 8-15 nm e 30-50 nm. In entrambi i casi la lunghezza varia tra 0,5 micron e 200 micron. La Figura 1 mostra immagini SEM dei MWCNT commerciali utilizzati come riempitivi

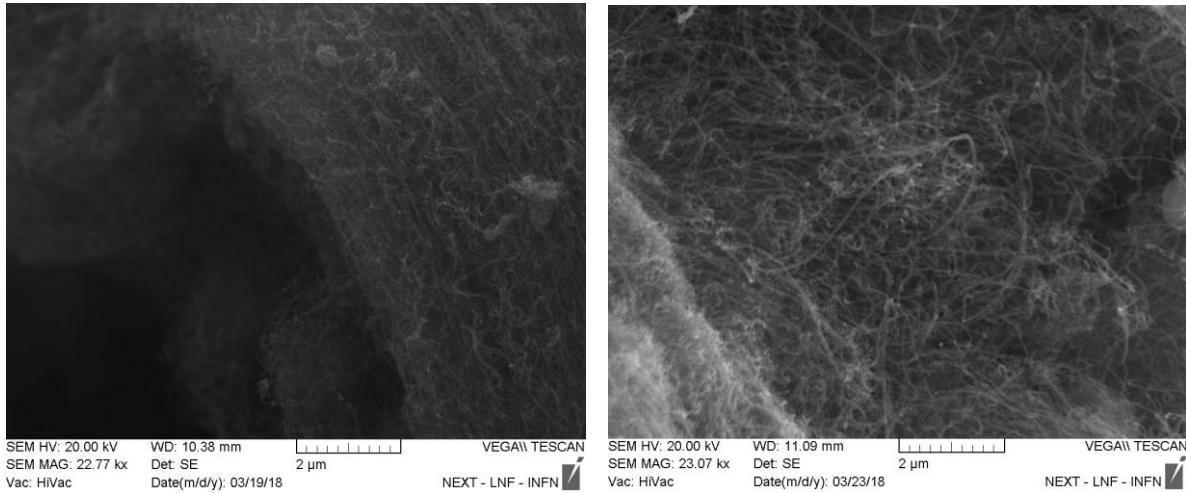


Figura 1. Immagini SEM dei MWCNT commerciali utilizzati: a sinistra, nanotubi con diametri nell'intervallo 8-15 nm, a destra, nanotubi con diametri nell'intervallo 30-50 nm.

Al fine di comprendere i risultati del nostro lavoro è importante sottolineare la differenza di conducibilità termica tra i singoli MWCNT e i MWCNT in bundles. Le previsioni teoriche anticipano una conducibilità termica estremamente elevata per singoli nanotubi di carbonio a parete singola (SWNT),  $\kappa = 6600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [26]. Diversi esperimenti [27-29] hanno dimostrato che la conducibilità termica dei singoli MWCNT è molto più bassa,  $\kappa_{\text{MWCNT}} = 600 \pm 100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , di quanto teoricamente previsto. Inoltre, è stato provato sperimentalmente [27-29] che l'accoppiamento all'interno di bundles MWCNT riduce ulteriormente questa conduttività termica a  $150 \pm 15 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ . La ragione è che la soppressione delle modalità fononiche nei MWCNT aggregati in bundles, rafforzata dalla deformazione radiale dei CNT da parte delle forze di van der Waals, riduce sostanzialmente le capacità di trasporto inerenti ai singoli CNT [27]. La tabella 1 riassume le proprietà termiche dei singoli MWCNT, MWCNT in bundle e EPOXY.

Tabella 1. Proprietà termiche dei singoli MWCNT, dei MWCNT in bundle e della resina epossidica

	MWCNT single	MWCNTs in bundle	EPOXY
Thermal Conductivity [W/m K]	600±100 [27-29]	150 [27-29]	0.35
Specific heat capacity [J/Kg K]	500 [28]	750 [28]	1000

## 2.2 Processing

I CNT sono stati usati come riempitivo in una resina epossidica indurita con un agente indurente chiamato A1 (un TEPA modificato) preparato nel nostro laboratorio [30-33]. Abbiamo testato due diverse procedure per preparare materiali nanocompositi, con l'obiettivo di confrontare il grado di dispersione delle particelle. In effetti, le due procedure differiscono nel metodo di miscelazione delle due fasi. Quindi, le differenze, apprezzate negli esperimenti, sono dovute solo alla diversa dispersione dei CNT. La prima procedura è una "miscelazione manuale", identificata nei seguenti paragrafi dalla parola HANDS, che richiede diversi passaggi [34-37], descritti come segue: prima di tutto, si esegue un degasaggio sottovuoto della resina epossidica liquida per 24 ore ad una pressione di 1-3 millibar. Il giorno dopo il trattamento della resina epossidica sottovuoto, inizia la preparazione della sospensione

di nanofiller. Le polveri CNT vengono aggiunte all'alcool isopropilico e quindi viene eseguita la sonicazione in bagno ad ultrasuoni per 1,5 ore per ottenere una buona dispersione. La dispersione così ottenuta viene miscelata con la resina epossidica liquida, l'alcool viene completamente evaporato a 150 °C e successivamente la soluzione viene nuovamente sonicata per 1,5 ore per disperdere il riempitivo nella resina. L'agente indurente A1 viene aggiunto alla miscela e seguito da miscelazione manuale per 7 minuti. Il processo termina con l'indurimento della sospensione per 4 ore in un forno a 40 °C, seguita da 20 ore in aria a condizioni normali e infine 4 ore in forno a 80 °C.

La seconda procedura è una "miscelazione automatica" e richiede l'uso di un miscelatore centrifugo planetario sottovuoto ARV-310 (Thinky Corporation, Tokyo, Giappone), identificato nei seguenti paragrafi con la parola THINKY. In questo miscelatore planetario il movimento di rotazione e rotazione sottovuoto consente la dispersione simultanea dei materiali e l'eliminazione delle bolle d'aria a livello submicron. Per questo motivo, il primo passaggio di 24 ore di degassaggio nella preparazione manuale viene eliminato. La circolazione intensiva del materiale all'interno del miscelatore (con 400 G di forza) provoca una miscelazione rapida e completa insieme all'aspirazione dell'aria dal contenitore. La velocità di rivoluzione è regolabile in un intervallo di 200-2000 giri/min e il rapporto tra la velocità di rivoluzione e la velocità di rotazione del portabicchieri è fissato su un rapporto 2:1. L'ARV-310 contiene fino a 310 g di materiale e il volume massimo di miscelazione del materiale è di 250 ml nello stato di vuoto e 300 ml nello stato dell'aria [38]. La nuova procedura richiede i seguenti passaggi. La resina epossidica prepolimerizzata liquida viene degassata sottovuoto per 8 minuti in Thinky, aumentando continuamente i giri al minuto fino a 2000 rpm a 0,2 kPa. Successivamente, i nanofiller vengono aggiunti direttamente in resina epossidica e dispersi usando una punta ad ultrasuoni al 40% di potenza per 10 minuti. La soluzione viene degassata e miscelata per 16 minuti in Thinky a 0,2 kPa. L'agente indurente A1 viene aggiunto alla miscela e degasato e miscelato per 7 minuti in Thinky a 30 kPa; La miscela viene infine indurita per 4 ore in forno a 40 °C, 20 ore in aria a condizioni normali e 4 ore in forno a 80 °C.

In precedenza [25], la tecnica della microscopia acustica a impulsi ha permesso di visualizzare una distribuzione non uniforme di nanofiller di carbonio sulla massa del campione, dimostrando così una riduzione del contenuto d'aria e un miglioramento delle proprietà elastiche, osservate quando si impiega la miscelazione sottovuoto THINKY tecnologia nella fabbricazione di nanocompositi.

I campioni prodotti hanno le seguenti dimensioni: lunghezza totale 50 mm, larghezza 20 mm e spessore 5 mm. Sono stati prodotti quattro tipi di nanocompositi, caratterizzati dalla frazione di volume e dalla gamma di diametri di MWCNT: 5% in peso e gamma di diametri 8-15 nm, 10% in peso e gamma di diametri 8-15 nm, 5% in peso e gamma di diametri 30-50 nm, 10% in peso e gamma di diametri 30-50 nm. Nel lavoro sono stati utilizzati diversi esemplari di ogni tipo, prodotti sia con la prima procedura che con la seconda.

### 2.3 Setup sperimentale

Per valutare le differenze nella risposta termica dei campioni, viene proposta la configurazione sperimentale termografica di Figura 2.

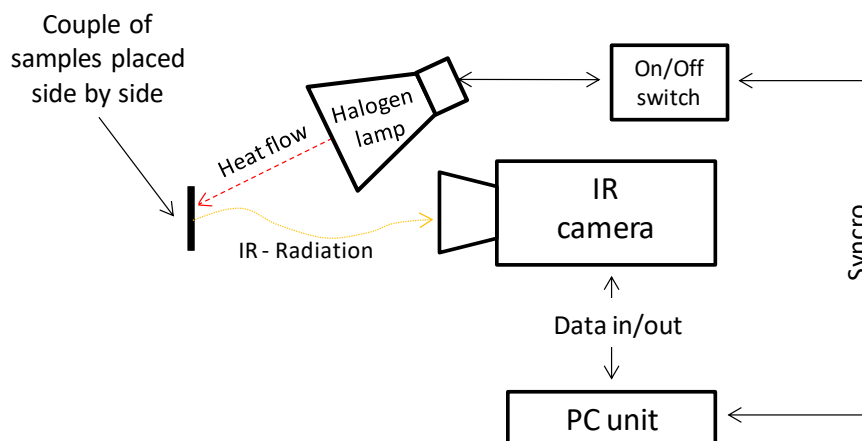


Figura 2. Setup sperimentale.

L'approccio di analisi termografica consiste nell'applicazione di un ciclo di riscaldamento e raffreddamento ai campioni, al fine di rilevare differenze nella risposta termica ai transitori di trasferimento di calore. Una lampada alogena, con la potenza di 1500 W, è stata utilizzata come fonte di calore ed è posizionata sul lato anteriore dei campioni leggermente inclinata verso il basso, come mostrato nella Figura 2. Una fotocamera a infrarossi è posizionata sullo stesso lato della lampada alogena e focalizzata sulla superficie del campione per monitorare le variazioni di distribuzione della temperatura nel tempo, le specifiche della telecamera IR sono riportate nella Tabella 2. Nella Tabella 3 sono elencati i principali parametri sperimentali utilizzati per la configurazione termografica.

Tabella 2. Specifiche della videocamera IR

<b>Thermocamera</b>	
Brand	FLIR
Model	X6540sc
Sensor	Focal Plane array, InSb
Resolution (h×v)	640×512 pixels
Spectral response	1.5-5 $\mu\text{m}$
Lens (hfov × vfov)	MW 25 mm F/2.0 (21.74°×17.46°)
Noise (NETD)	20 mK

Tabella 3. Parametri utilizzati negli esperimenti.

<b>Parameter setup</b>	<b>Value</b>
Distance sample to IR camera	~430 mm
Distance halogen lamp to sample surface	~300 mm
Sample rate IR camera	10 Hz
Instantaneous Field Of View (IFOV)	0.19 mm
Integration time	1500 $\mu\text{s}$

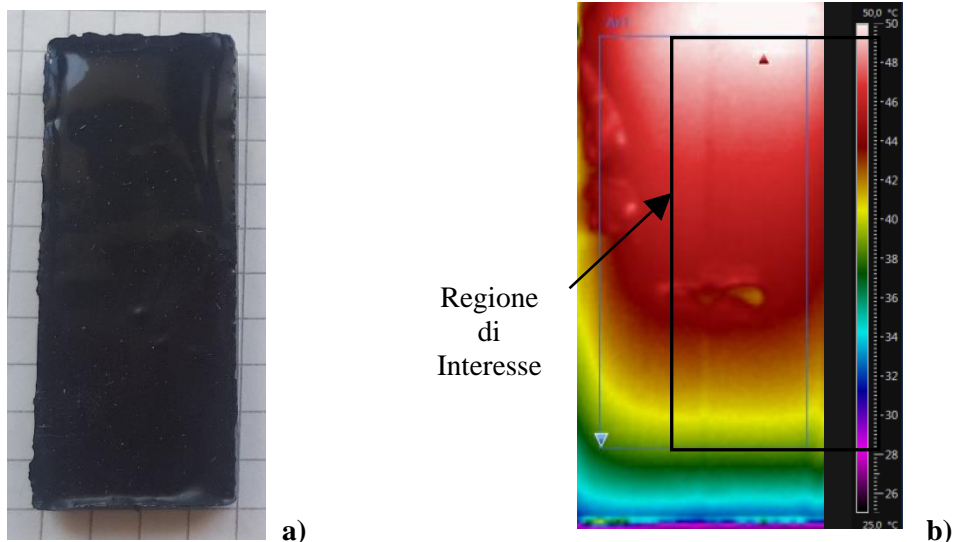


Figura 3. a) Campione, b) Immagine termografica acquisita del campione con definizione della Regione di Interesse (definita da una linea nera).

Per ogni esperimento la telecamera IR registra l'evoluzione della temperatura nel tempo in una regione di interesse del campione, vedere le Figure 3 (a) e 3 (b). La regione di interesse ha la stessa dimensione (di 16 mm x 32 mm) in tutte le analisi eseguite e include una grande percentuale della superficie frontale

totale dei campioni. Il comportamento termico si ottiene calcolando la media dei valori di temperatura acquisiti nella regione di interesse. Nella figura 4 è mostrato un esempio del comportamento termico acquisito durante il ciclo di riscaldamento/raffreddamento.

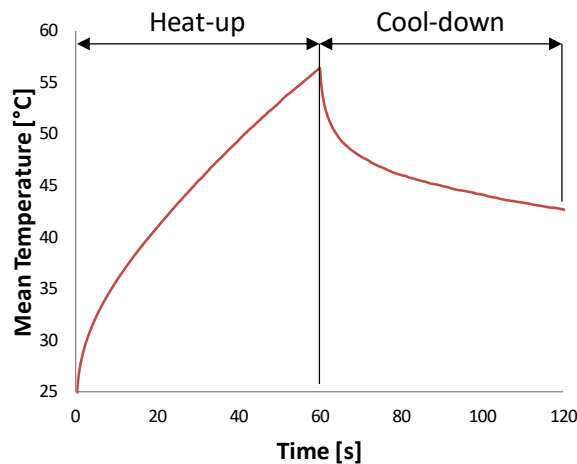
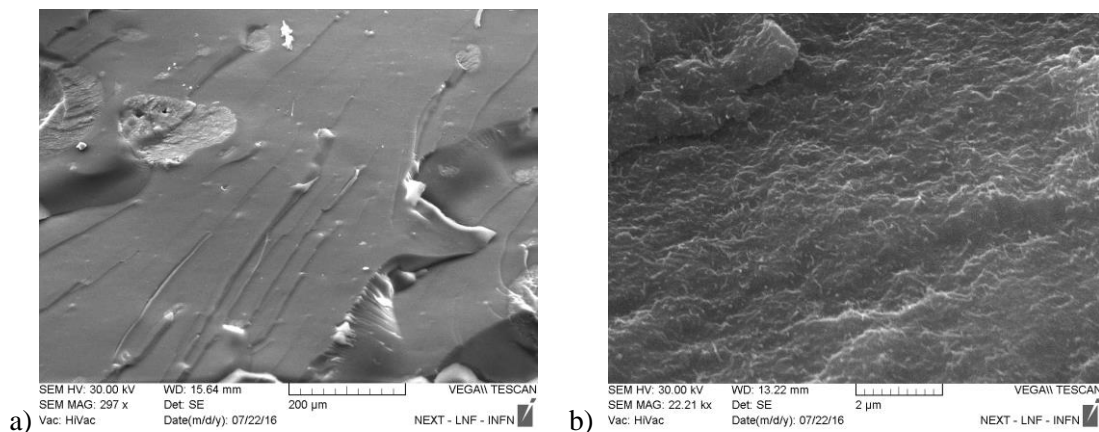


Figura 4. Esempio di ciclo di riscaldamento/raffreddamento ottenuto monitorando la temperatura media superficiale del campione.

Come mostrato in Figura 4, la parte di riscaldamento del ciclo termina quando la temperatura media della superficie raggiunge l'intervallo di 55-60 °C. Il motivo per cui è indicato un intervallo di temperatura, piuttosto che un preciso valore fisso, è che i grafici, come quello in Figura 4, sono stati ottenuti con un post-processo, dopo che l'acquisizione in laboratorio è stata completata. Durante l'acquisizione l'operatore fa riferimento a un indicatore locale per valutare la temperatura del campione e utilizza questa temperatura locale per interrompere il ciclo di riscaldamento. Le differenze tra la temperatura locale e globale (media) sono la causa di questa leggera variazione della temperatura massima raggiunta nei test. Detto questo, non c'erano prove che la tendenza potesse cambiare aumentando o riducendo i tempi di acquisizione e questo dimostra la solidità dei risultati.

## 2.4 Caratterizzazione dei materiali

Per caratterizzare la dispersione di nanofiller e la microstruttura dei nanocompositi, è stata utilizzata una microscopia elettronica a scansione (SEM). Le figure 5 mostrano una vista della superficie di frattura di un campione preparato con il miscelatore planetario sottovuoto THINKY e con MWCNT al 5% in peso. Nelle figure 5 (b) e 5 (c), che hanno un ingrandimento maggiore rispetto alla figura 5 (a), è possibile identificare una buona dispersione di MWCNT.



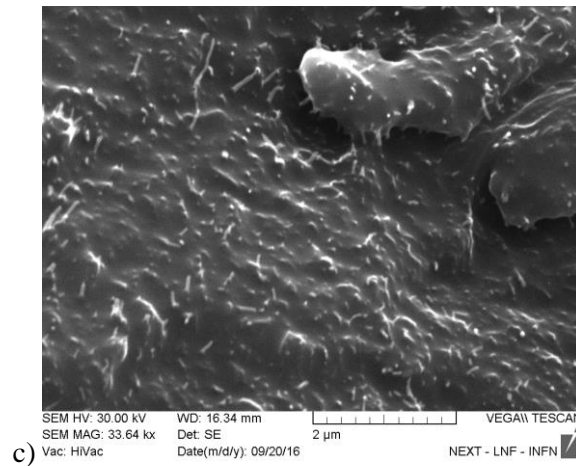


Figure 5. Immagini SEM della superficie di frattura di un campione preparato con la procedura THINKY e con MWCNT 30-50nm al 5% in peso. Nelle figure 5 b) e 5 c) è possibile identificare una buona dispersione di MWCNT grazie al maggiore ingrandimento

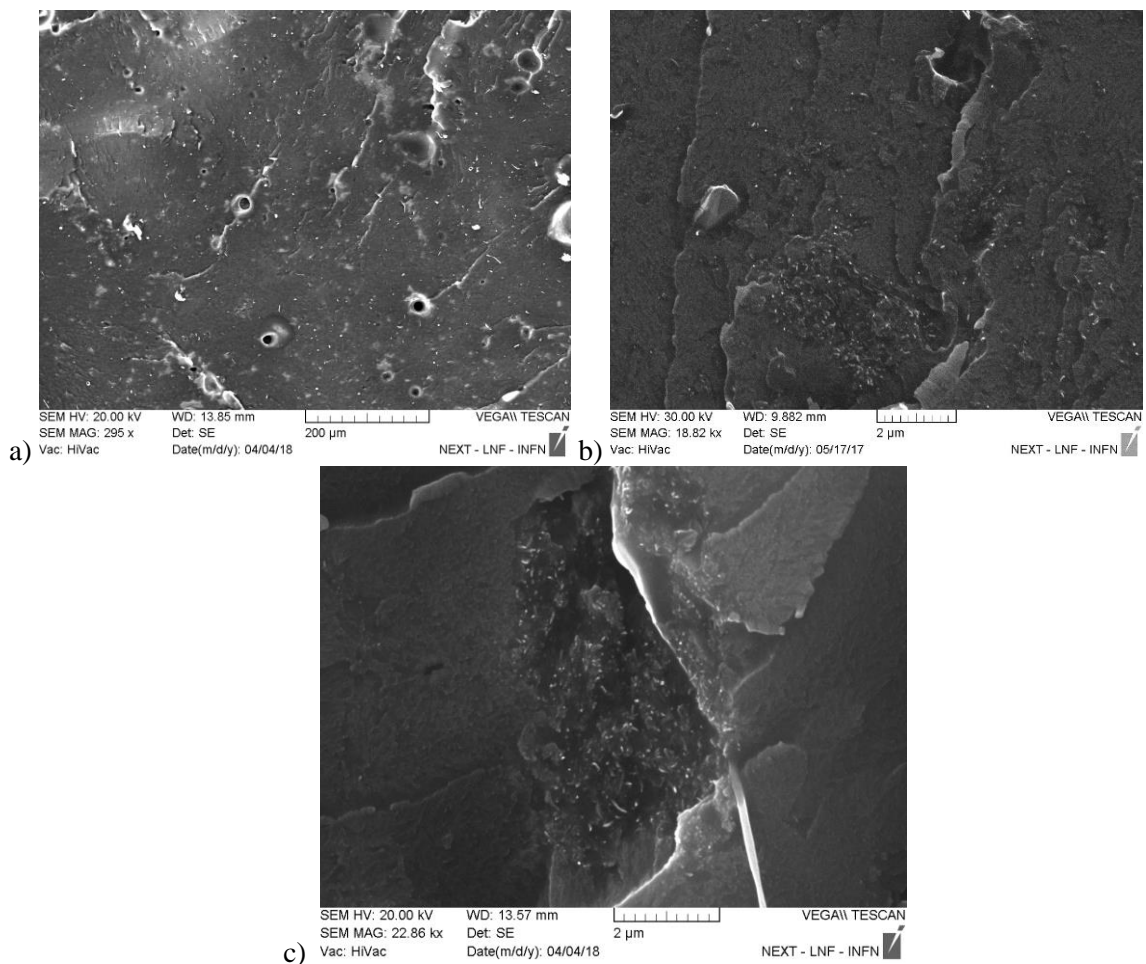


Figure 6. Immagini SEM della superficie di frattura di un campione preparato con la procedura HANDS e con MWCNT 30-50nm al 5% in peso. In a) e b) non è così semplice rilevare MWCNT, ma è possibile trovare diverse bolle d'aria. In c) grazie al maggiore ingrandimento è possibile vedere i MWCNT nella resina aggregati in bundles.

### 3. RISULTATI

Al fine di convalidare la nuova tecnica NDE, sono state prodotte e testate diverse coppie di campioni con varie frazioni di volume e diversi intervalli di diametro di CNT. L'approccio termografico NDE è stato quindi utilizzato per confrontare coppie di campioni la cui differenza è rappresentata solo dal livello di dispersione dei MWCNT nella matrice epossidica, che è molto migliore nei campioni prodotti da THINKY, cioè nel miscelatore planetario sottovuoto, rispetto a quelli prodotti con la procedura HANDS. Ciò che è stato trovato è una differenza significativa nella risposta termica ai transitori di trasferimento di calore, vale a dire che le coppie di campioni, con un diverso livello di dispersione, hanno esiti termografici chiaramente distinguibili.

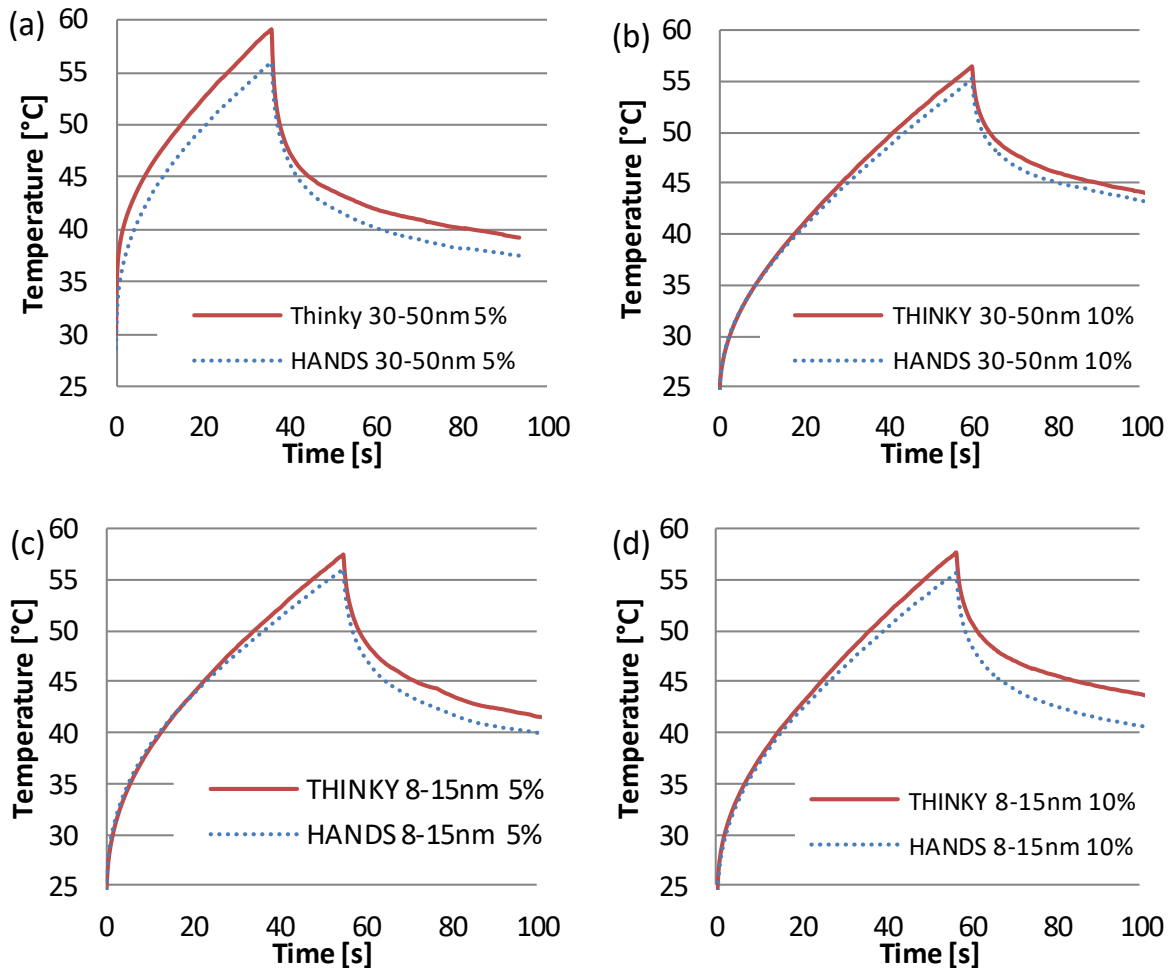


Figura 7. Confronti tra la risposta termica di una coppia di campioni caratterizzati dalle due diverse tecniche di fabbricazione, e quindi da diversi livelli di dispersione di MWCNT nella resina. Sono mostrati quattro grafici per la diversa % peso e diverso intervallo di diametro dei MWCNT: a) 5% in peso e intervallo di diametro 30-50 nm, b) 10% in peso e intervallo di diametro 30-50 nm, c) 5% in peso e intervallo di diametro 8-15 nm, d) 10% in peso e intervallo di diametro 8-15 nm.

Ogni confronto prevede una coppia di campioni affiancati alla stessa distanza dalla fonte di calore, al fine di garantire lo stesso livello di irradiazione per entrambi. Sono stati confrontati quattro tipi di nanocompositi, caratterizzati dalla frazione di volume e dall'intervallo di diametro dei MWCNT: 5% in peso e intervallo di diametro esterno 8-15 nm, 10% in peso e intervallo di diametro esterno 8-15 nm, 5% in peso e intervallo di diametro esterno 30-50 nm, 10% in peso e intervallo di diametro esterno 30-50 nm. Diversi esemplari di ogni tipo, prodotti sia con la prima procedura che con la seconda, sono stati utilizzati in questo lavoro. Nelle figure da 7 a) a d), per ciascuna delle quattro combinazioni di frazione di volume e gamma di diametri di MWCNT, è stato presentato un confronto tra la risposta termica di due campioni caratterizzati dalle due diverse tecniche di fabbricazione e quindi da diversi



livelli di dispersione. Il metodo termografico utilizzato per acquisire il comportamento termico di ciascun campione durante il ciclo di riscaldamento/raffreddamento è descritto nel paragrafo 2.3. Come specificato nella sezione 2.2, i campioni hanno esattamente lo stesso spessore di 5 mm, ma è stata registrata un'ulteriore serie di misurazioni termografiche per studiare in che modo una piccola variazione di spessore può influenzare i risultati. Dopo diversi confronti tra campioni, che differiscono solo per il loro spessore ma hanno lo stesso tipo di fabbricazione (THINKY o HANDS), lo stesso diametro CNT e la stessa frazione di peso di CNT, è possibile affermare che la temperatura media massima registrata nella regione di interesse non cambia a causa di variazioni di spessore fino all'8%. Ciò che cambia è il tempo necessario per raggiungere la stessa temperatura, quindi c'è un ritardo temporale per il campione più spesso rispetto a quello più sottile. Ciò dimostra la robustezza del metodo anche quando ci sono piccole variazioni nello spessore dei campioni.

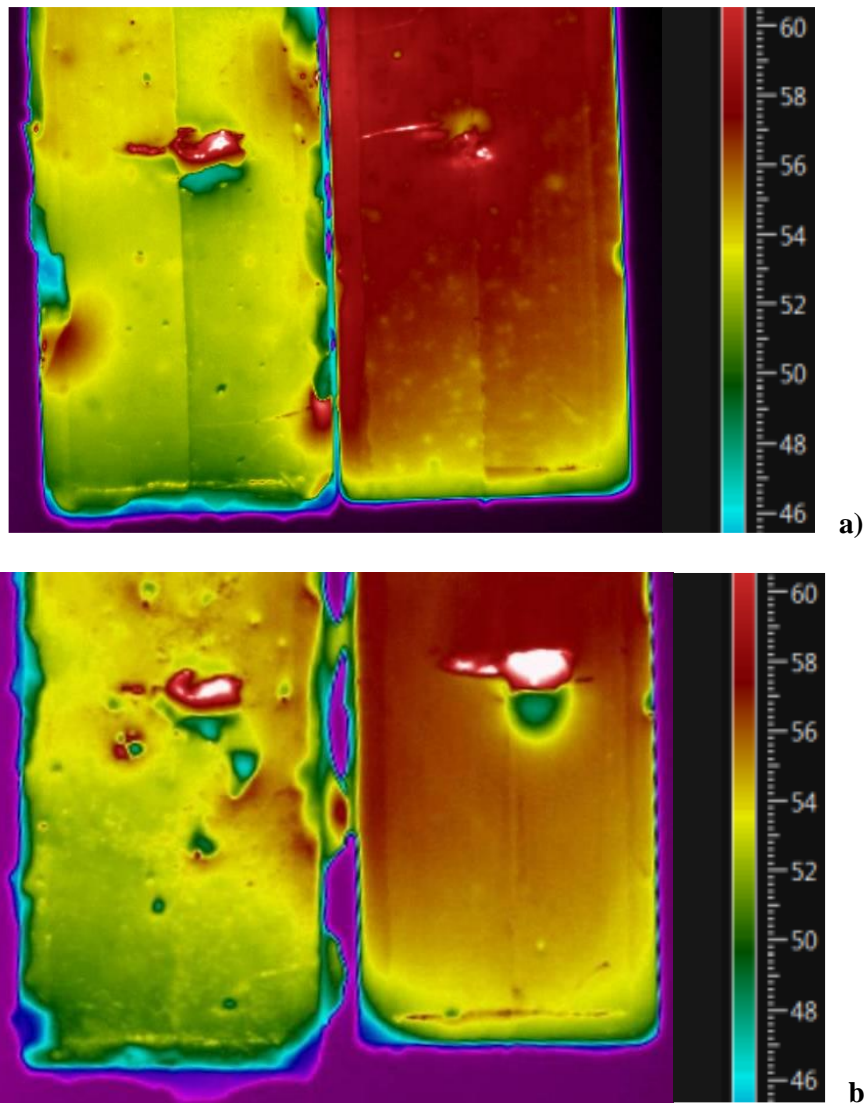


Figura 8. Termogrammi di una coppia di campioni affiancati al termine della fase di riscaldamento: a) per campioni con 5% in peso e un intervallo di diametro 30-50 nm di MWCNT, b) per campioni con 10% in peso e un intervallo di diametro 8-15 nm di MWCNT. In entrambi i termogrammi a) e b) il campione prodotto con la procedura HANDS si trova a sinistra, mentre il campione prodotto con la procedura THINKY si trova a destra.

Le figure 8 a), per campioni con 5% in peso e un intervallo di diametro 30-50 nm di MWCNT, e 8 b), per campioni con 10% in peso e un intervallo di diametro 8-15 nm di MWCNT, riportano le immagini termografiche di una coppia di campioni affiancati al termine della fase di riscaldamento. Sia nelle

Figure 8 a) che in 8 b) il campione prodotto con la procedura HANDS è a sinistra nell'immagine, mentre il campione prodotto con la procedura THINKY è mostrato a destra.

Le Figure 7 e 8 mostrano visibilmente gli effetti della dispersione di MWCNT sulla risposta termica dei nanocompositi ai transitori di trasferimento di calore. I campioni prodotti con la procedura THINKY raggiungono sempre temperature più elevate rispetto a quelli prodotti con la procedura HANDS se esposti alla stessa quantità di flusso di calore sulla superficie. La differenza massima nelle medie delle temperature acquisite nella regione di interesse al termine della fase di riscaldamento varia tra 1,5 °C e 3,5 °C. Considerando che la differenza di temperatura del rumore equivalente (NETD) della termocamera è pari a 20 mK, questo risultato conferma l'esistenza di una correlazione tra il comportamento termico del nanocomposito e il livello di dispersione dei CNT al suo interno. In termografia una differenza di 1,5 °C o superiore è considerata un risultato chiaramente distinguibile e può essere utilizzata per identificare in modo coerente la risposta termica di un materiale rispetto a un altro. Inoltre, possiamo affermare che l'innalzamento della temperatura nei campioni esposti allo stesso flusso di calore è più veloce per i campioni con un livello di dispersione migliore rispetto a quelli con un livello di dispersione scarso.

Pertanto, la nuova tecnica NDE può essere utilizzata per verificare la qualità, in termini di livelli di dispersione, di prodotti costituiti da nanocompositi a base di resina epossidica e MWCNT, al fine di garantire il rispetto delle specifiche di progetto. Un prodotto di riferimento, che ha il livello di dispersione atteso e raggiunge le prestazioni progettuali desiderate, può essere utilizzato per testare il comportamento termico di altri prodotti che escono dal processo di produzione e quelli con scarsa dispersione possono essere identificati.

Una chiara comprensione del meccanismo alla base degli effetti della dispersione di MWCNT sulla risposta termica dei nanocompositi ai transitori di trasferimento di calore può essere facilmente fornita tenendo conto delle tre seguenti considerazioni.

La conduttività termica della resina epossidica è quasi duemila volte inferiore a quella dei MWCNT, quindi la loro presenza nella matrice, anche in percentuali limitate, ha effetti drammatici sulla risposta termica dei nanocompositi risultanti. Per una frazione di peso di MWCNT, una dispersione omogenea massimizza l'area di interfaccia tra i MWCNT e la matrice e, di conseguenza, anche gli effetti di MWCNT sulla risposta termica dei nanocompositi risultanti sono massimizzati. Poiché un'aggiunta di MWCNT, per lo stesso ciclo di riscaldamento/raffreddamento, rende la temperatura massima registrata da un'analisi termografica di circa 10 °C superiore rispetto al caso della resina epossidica pura, [ad esempio 39], in un confronto tra compositi con diversi livelli di dispersione la differenza di temperatura non può che essere superiore a pochi gradi Celsius, che tuttavia in termografia rappresentano un risultato chiaramente distinguibile.

L'altro aspetto centrale che guida il fenomeno fisico riguarda la conducibilità termica dei singoli MWCNT, che è almeno quattro volte superiore alla conducibilità termica all'interno dei bundles di MWCNT [27-29], come discusso nel paragrafo 2.1. Pertanto, nei nanocompositi in cui una percentuale significativa di MWCNT è aggregata in bundles a causa della scarsa dispersione, le temperature registrate in un'analisi termografica, per lo stesso ciclo di riscaldamento/raffreddamento, sono inferiori rispetto ai nanocompositi con buona dispersione.

Il terzo meccanismo che spiega gli effetti della dispersione di MWCNT sulla risposta termica dei nanocompositi è che il calore specifico dei singoli MWCNT è inferiore del 33% rispetto al calore specifico dei bundles di MWCNT [28]. Poiché il calore specifico è la quantità di calore per unità di massa richiesta per aumentare la temperatura di un grado Celsius, una data frazione di volume di bundles di MWCNT richiederà più calore per aumentare la temperatura, rispetto alla stessa frazione di volume di singoli MWCNT dispersi in modo omogeneo.

Un'ultima considerazione deve essere fatta riguardo alle bolle d'aria viste nell'immagine SEM, Figura 6, per i campioni prodotti con la procedura chiamata HANDS. Poiché la conducibilità termica dell'aria è estremamente ridotta, intorno a 0,0257 W/mK a 20 °C, l'effetto della presenza di bolle d'aria è di aumentare le temperature rilevate dalla telecamera a infrarossi sulla superficie del campione. Pertanto, se l'effetto delle bolle d'aria fosse dominante, le temperature registrate nei campioni prodotti con la procedura HANDS sarebbero state più elevate rispetto a quelle prodotte con la procedura THINKY, ma non è stato il caso di nessuno degli esperimenti. Ne consegue che l'effetto delle bolle d'aria nei campioni

prodotti con la procedura HANDS è di importanza secondaria, rispetto ai livelli di dispersione dei MWCNT.

#### 4. CONCLUSIONI

Un più maggior impiego di compositi polimerici potenziati con CNT può essere incentivato da nuove tecniche NDE in grado di verificare la qualità dei prodotti realizzati con questi nanocompositi al fine di garantire il rispetto delle loro specifiche. È ben noto in letteratura che il parametro che molto più di altri può influenzare le capacità di miglioramento delle nanoparticelle aggiunte è la loro dispersione. Tutte le proprietà fisiche risultanti dei composti polimerici a base di CNT dipendono fortemente dal livello di dispersione dei CNT in tutta la matrice. Qui abbiamo presentato una nuova tecnica NDE basata sulla termografia a infrarossi in grado di testare la dispersione delle nanoparticelle nei nanocompositi. Sono state selezionate due diverse procedure per preparare nanocompositi epossidici con diverso grado di dispersione di nanoparticelle. La nuova tecnica NDE è stata quindi utilizzata per confrontare coppie di campioni la cui unica differenza è rappresentata dal livello di dispersione, che è molto migliore nei campioni prodotti con la procedura THINKY, un miscelatore planetario sottovuoto, rispetto a quelli prodotti con la procedura HANDS. Abbiamo trovato una differenza significativa nella risposta termica ai transitori di trasferimento di calore, vale a dire che le coppie di campioni, con un livello diverso di dispersione, hanno esiti termografici chiaramente distinguibili. L'innalzamento della temperatura in campioni esposti allo stesso flusso di calore è più veloce per quelli con un migliore livello di dispersione, rispetto a quelli con una scarsa dispersione. Pertanto, la tecnica NDE può essere utilizzata per identificare in modo coerente la risposta termica di un materiale rispetto a un altro. Un prodotto di riferimento, che ha il livello di dispersione atteso e raggiunge le prestazioni progettuali desiderate, può essere impiegato per testare il comportamento termico di altri prodotti che escono dal processo di produzione e quelli con scarsa dispersione possono essere individuati. Sono stati identificati i meccanismi alla base degli effetti della dispersione di MWCNT sulla risposta termica dei nanocompositi ai transitori di trasferimento di calore.

#### BIBLIOGRAFIA

1. M. El Achaby, A. Qaiss, *Materials and Design*, **2013**, 44, 81.
2. G. Zamfirova, V. Gaydarov, F. Faraguna, E. Vidović, A. Jukić, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2016**, 510, 169.
3. J. Zhong, A. I. Isayev, X. Zhang, *European Polymer Journal*, **2016**, 80, 16.
4. D. Lai, Y. Wei, L. Zou, Y. Xu, H. Lu, *Progress in Natural Science: Materials International*, **2015**, 25, 445.
5. R. Blake, J.N. Coleman, M.T. Byrne, J.E. McCarthy, T.S. Perova, W.J. Blau, A. Fonseca, J.B. Nagy and Y.K. Gun'ko, *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, 16, 4206.
6. H. Yazdani, B. E. Smith, K. Hatami, *Composites: Part A*, **2016**, 82, 65.
7. Q. Zhang, J. Wu, L. Gao, T. Liu, W. Zhong, G. Sui, G. Zheng, W. Fang, X. Yang, *Materials and Design*, **2016**, 94, 392.
8. E.Y. Choi, S.C. Roh, C.K. Kim, *Carbon*, **2014**, 72, 160.
9. J. Dong, Y. Fang, F. Gan, J. An, X. Zhao, Q. Zhang, *Composites Science and Technology*, **2016**, 135, 137.
10. A.A. Mamedov, N.A. Kotov, M. Prato, D.M. Guldi, J.P. Wicksted and A. Hirsch, *Nature Materials*, **2002**, 1, 190.
11. R. Haggenmueller, C. Guthy, J.R. Lukes, J.E. Fischer and K.I. Winey, *Macromolecules*, **2007**, 40, 2417.
12. W.T. Hong and N.H. Tai, *Diamond & Related Materials*, **2008**, 17, 1577.
13. C. Guthy, F. Du, S. Brand, K.I. Winey and J.E. Fischer, *J Heat Transfer*, **2007**, 129, 1096.
14. K. Yang, M. Gu, Y. Guo, X. Pan and G. Mu, *Carbon*, **2009**, 47, 1723.
15. P.C. Ma, A. N. Siddiqui, G. Marom and J.K. Kim, *Composites: Part A*, **2010**, 41, 1345.
16. J. Gorrasi, M. Sarno, A. Di Bartolomeo, D. Sannino, P. Ciambelli and V. Vittoria, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2007**, 45, 597.

17. F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, B. Fiedler, I. Kinloch, W. Bauhofer, A.H. Windle and K. Schulte, *Polymer*, **2006**, 47, 2036.
18. Y. Zeng, Z. Ying, J. Du and H.M. Cheng, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, 111, 13945.
19. I. Singh, P.K. Bhatnagar, P.C. Mathur, I. Kaur, L.M. Bharadwaj and R. Pandey, *Carbon*, **2008**, 46,1141.
20. N. He, Y. Chen, J. Bai, J. Wang, W.J. Blau, J. Zhu, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113, 13029.
21. M. Baibarac and P. Gómez-Romero, *Journal for Nanoscience and Nanotechnology*, **2006**, 6, 1.
22. J. Wang and W.J. Blau, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112, 2298.
23. E. Ivanov, H. Velichkova, R. Kotsilkova, S. Bistarelli, A. Cataldo, F. Micciulla and S. Bellucci. *Applied Rheology*, **2017**, 27, 12.
24. V. Levin, Y. Petronyuk, E. Morokov, L. Chernozatonskii, P. Kuzhir, V. Fierro, ... and S. Bellucci, *physica status solidi (b)*, **2016**, 253, 1952.
25. V. Levin, E. Morokov, Y. Petronyuk, A. Cataldo, S. Bistarelli, F. Micciulla and S. Bellucci, *Polymer Engineering & Science*, **2017**, 57, 697
26. S. Berber, Y-K Kwon, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, 4613–6.
27. A.E. Aliev, M.H. Lima, E.M. Silverman, R.H. Baughman, *Nanotechnology*, **2010**, 21, 035709.
28. N.R. Pradhan, H. Duan, J. Liang, G.S. Iannacchione, *Nanotechnology*, **2009**, 20, 245705.
29. L. Shi, D. Li, C. Yu, W. Jang, D. Kim, Z. Yao, P. Kim, A Majumdar, *J. Heat Transfer*, **2003**, 125, 881.
30. S. Bellucci; C. Balasubramanian; F. Micciulla; G. Rinaldi, *Journal of Experimental Nanoscience*, **2007**, 2, 193.
31. S Bellucci, C Balasubramanian, G De Bellis, F Micciulla, G Rinaldi, *Macromolecular symposia*, **2008**, 263, 21.
32. S Bellucci, L Coderoni, F Micciulla, G Rinaldi, I Sacco, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, **2011**, 11, 9110.
33. S Bellucci, L Coderoni, F Micciulla, G Rinaldi, I Sacco, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, **2011**, 3, 826.
34. P Kuzhir, A Paddubskaya, D Bychanok, A Nemilentsau, M ShubaA Plusch, S Maksimenko, S Bellucci, L Coderoni, F Micciulla, I Sacco, G Rinaldi, J Macutkevic, D Seliuta, G Valusis, J Banys, *Thin Solid Films*, **2011**, 519, 4114.
35. PP Kuzhir, AG Paddubskaya, MV Shuba, SA Maksimenko, A Celzard, V Fierro, G Amaral-Labat, A Pizzi, G Valušis, J Macutkevic, M Ivanov, J Banys, S Bistarelli, A Cataldo, M Mastrucci, Micciulla, I Sacco, E Stefanutti, S Bellucci, *Journal of Nanophotonics*, **2012**, 6, 061715.
36. P Kuzhir, A Paddubskaya, A Plyushch, N Volynets, S Maksimenko, J Macutkevic, I Kranauskaite, J Banys, E Ivanov, R Kotsilkova, A Celzard, V Fierro, J Zicans, T Ivanova, R Merijs Meri, I Bochkov, A Cataldo, F Micciulla, S Bellucci, Ph Lambin, *Journal of Applied Physics*, **2013**, 114, 164304.
37. J Macutkevic, PP Kuzhir, AG Paddubskaya, J Banys, SA Maksimenko, E Stefanutti, F Micciulla, S Bellucci, *Journal of Nanophotonics*, **2013**, 7, 073593.
38. Joseph H. Koo, *Fundamentals, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites*, Cambridge University Press, December **2016**
39. I. Taraghi, A. Fereidoon, *Composites Part B*, **2016**, 103, 51.