

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITA' DI BOLOGNA

FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Ruolo dell'ossido di grafene sulle proprietà di nuovi poliuretani espansi rigidi

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentata da

Gabriele Calapai

Relatore

Prof. Loris Giorgini

Co-Relatori:

Dr. Simone Ligi

Dr. Vincenzo Palermo

(ISOF-CNR Bologna)

III sessione

Anno Accademico 2011-2012

A cosa serve il grafene?

*“Non lo so. E' come presentare un pezzo
di plastica a un uomo di un secolo fa
e chiedergli cosa ci si può fare.
Un po' di tutto, penso.”*

Andre Geim

-premio Nobel per la Fisica 2010-

INDICE

	Pag.
1. Introduzione	1
1.1 Poliuretani	1
1.1.1 Materie prime per la preparazione dei poliuretani	3
1.1.1.1 Isocianato	3
1.1.1.2 Poliolo	5
1.1.2 Metodi di sintesi dei poliuretani	6
1.2 Espansi polimerici	7
1.2.1 Classificazione degli espansi polimerici	8
1.2.2 Reazioni per la sintesi di poliuretani espansi	10
1.2.3 Curva di crescita di un polimero espanso	13
1.2.4 Reagenti per la sintesi di poliuretani espansi	14
1.2.4.1 Catalizzatori	14
1.2.4.2 Agenti espandenti	15
1.2.4.3 Surfactanti	15
1.2.4.4 Additivi	16
1.2.5 Schiume poliuretatiche rigide	16
1.2.6 Schiume poliuretatiche flessibili	18
1.2.7 Produzione di schiume poliuretatiche	19
1.3 Grafene	20
1.3.1 Allotropi del carbonio	20
1.3.2 Il grafene	22
1.3.2.1 Struttura e proprietà del grafene	24
1.3.2.2 Applicazioni del grafene	28
1.3.2.3 Funzionalizzazione del grafene	29
1.3.2.4 Metodi di produzione del grafene	31
1.3.3 Ossido di grafene (GO) e proprietà strutturali	32
2. Scopo della tesi	38

3.	Risultati e discussione	42
3.1	Primo step: sintesi preliminari in un reattore batch-stampo	42
3.1.1	Sintesi in un reattore batch-stampo avente maggiori dimensioni	42
3.1.2	Formulazione con GO	43
3.1.3	Test meccanici in compressione	45
3.2	Secondo step: riproduzione ed ottimizzazione di espansi rigidi commerciali	46
3.2.1	Messa a punto della formulazione e della preparazione dei formulati	46
3.2.1.1	Formulati con poliolo α	46
3.2.1.2	Formulati con poliolo β	48
3.2.2	Addizione di GO in glicole etilenico ai formulati	48
3.2.3	Test meccanici in compressione	52
3.2.4	Determinazione della viscosità dei formulati (tempo di gelificazione)	55
3.3	Individuazione della quantità ottimale di GO da additivare alle formulazioni	56
3.3.1	Densità e test meccanici in compressione	57
3.3.2	Invecchiamento termico e prove in compressione	59
3.3.3.	Analisi FT-IR	62
3.3.4	Determinazione del grado di ingiallimento causato dall'invecchiamento termico	64
3.3.5	Analisi termica DSC	66
4.	Conclusioni	69
5.	Parte sperimentale	72
5.1	Reagenti, formulazioni e sistema di produzione utilizzato	72
5.1.1	Primo step	72
5.1.1.1	Ossido di grafene	73
5.1.2	Secondo step	74

5.2	Stumentazioni e medologie d'analisi eseguite	79
5.2.1	Analisi viscosimetrica	79
5.2.2	Analisi FT-IR in modalità ATR (Riflettanza Totale Attenuata)	80
5.2.3	Test meccanici in compressione	82
5.2.4	Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	83
5.2.5	Colorimetro	84
6.	Bibliografia	85

1. Introduzione

1.1 Poliuretani

I poliuretani sono composti organici ad alto peso molecolare preparati per mezzo di una reazione di poliaddizione basata sull'interazione di monomeri bifunzionali terminati da gruppi idrossilici -OH (dioli o polioli) con diisocianati o poliisocianati (-NCO). Il primo poliuretano è stato prodotto nel 1937 da Otto Bayer [1], per reazione dell'1,6-esanodiisocianato con l'1,4-butandiolo, ed è stato commercializzato con il nome di Perlon U a partire dal 1940 come prodotto da stampaggio; tuttavia venne poco venduto in Germania e suscitò scarso interesse anche negli Stati Uniti. La caratteristica che contraddistingue i poliuretani dagli altri polimeri è la presenza del gruppo uretanico o carbammato (fig.1), che si forma durante la poliaddizione:

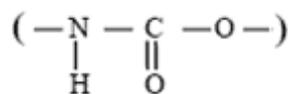


Figura 1: Gruppo uretanico

secondo la reazione (fig.2):

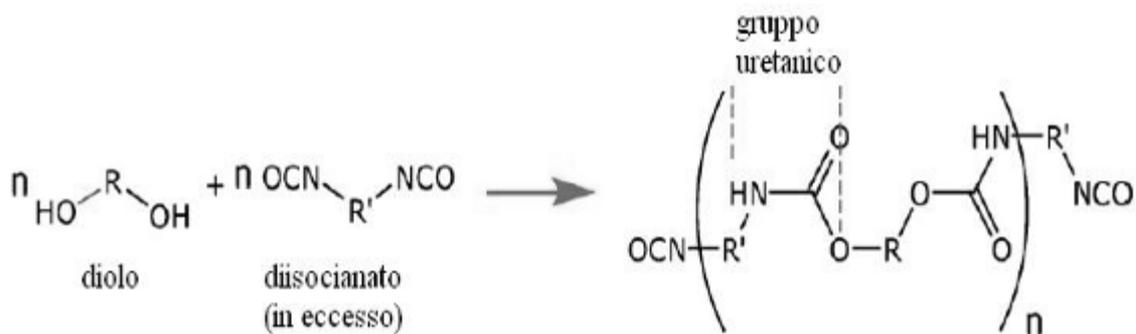


Figura 2: Reazione di poliaddizione

Ricordando che per funzionalità (f) di una molecola si intende il numero di gruppi reattivi presenti nella stessa, è chiaro che i reagenti per poter dar luogo ad un polimero devono avere funzionalità pari o superiore a due. A seconda della funzionalità si possono ottenere strutture lineari ($f=2$), ramificate o reticolate ($f>2$). Le proprietà e le caratteristiche del prodotto polimerico ottenuto dipendono sia dalla struttura dei prodotti di base, polioli e isocianati, sia dal tipo di catalizzatori e additivi impiegati al fine di

controllare la reazione di sintesi del poliuretano, e per modificare le proprietà del polimero finale; tali sostanze vengono premiscelate con i polioli. Il processo di poliaddizione per la sintesi dei poliuretani possiede le seguenti peculiarità [2]:

- disponibilità di un gran numero di reagenti differenti;
- la reazione è esotermica e può avvenire a temperatura ambiente;
- la velocità di reazione può essere controllata da un'ampia gamma di catalizzatori;
- la scelta dei rapporti stechiometrici tra i reagenti influenza la massa molecolare del polimero e le sue proprietà strutturali;
- la composizione può essere scelta per ottenere prodotti con diversi requisiti.

I poliuretani possono esistere in diverse forme, a seconda della loro composizione e della loro struttura. È possibile ottenere macromolecole lineari partendo da reagenti difunzionali, invece utilizzando monomeri trifunzionali o polifunzionali si ottengono materiali reticolari o espansi [3]. Uno dei grandi vantaggi offerti dalla chimica dei poliuretani risiede nella possibilità di produrre materiali partendo da reagenti allo stato liquido; ciò contribuisce a semplificare e ad accelerare i processi industriali di produzione. I poliuretani lineari sono prodotti dalla reazione di tre diverse molecole: diisocianato, macroglicole ed estensore di catena (diolo o diammina a basso peso molecolare). Il risultato dell'interazione di questi tre elementi è un copolimero a blocchi, caratterizzato da una struttura (fig.3), in cui si alternano segmenti soft (costituiti dal macrodiolo) e segmenti hard (costituiti da isocianato ed estensore di catena).

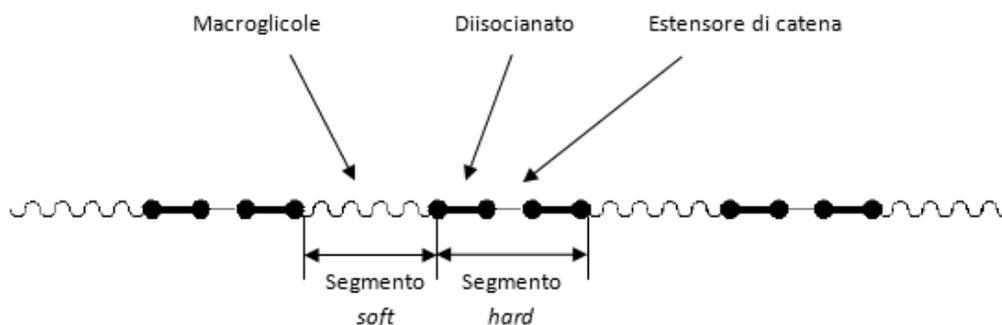


Figura 3: Struttura di un poliuretano lineare a segmenti

L'incompatibilità fisica tra i due tipi di segmenti porta alla formazione di una struttura bifasica, in cui i domini hard sono dispersi in una matrice costituita dai segmenti soft. I segmenti hard interagiscono tra loro mediante interazioni non covalenti (legami

intermolecolari, quali legami a idrogeno e forze di Van der Waals), formando domini semicristallini o vetrosi, a seconda della temperatura, all'interno della matrice polimerica amorfa e flessibile composta dai segmenti soft. L'elevato numero di ponti idrogeno tra i gruppi (N-H) e (C=O) di catene adiacenti, determina un'elevata forza d'interazione in grado, in presenza di un carico, di permettere spostamenti e riarrangiamenti nella disposizione delle molecole polimeriche. Dal momento che segmenti hard e soft sono uniti da legami covalenti, lo scorrimento delle catene è limitato e ciò, unito alle numerose interazioni fisiche tra le catene, determina le proprietà elastomeriche tipiche dei poliuretani a segmenti. La risposta meccanica di questi materiali dipende quindi dalla composizione chimica e dal contenuto dei diversi segmenti. Un numero elevato di domini hard ne incrementa la durezza, il modulo elastico e la resistenza meccanica, mentre al crescere del numero dei segmenti soft aumenta l'allungamento in campo elastico e diminuisce la temperatura di transizione vetrosa. Progettandone accuratamente la sintesi, è quindi possibile realizzare materiali con proprietà adatte alle specifiche applicazioni.

1.1.1 Materie prime per la preparazione dei poliuretani

1.1.1.1 Isocianato

Gli isocianati (R-NCO), i diisocianati (OCN-R-NCO) e più in generale i poliisocianati sono composti chimici caratterizzati dalla presenza rispettivamente di uno, due o più gruppi isocianici $-N=C=O$, che conferiscono una notevole affinità verso composti contenenti idrogeno attivo, nonché un certo grado di tossicità. I gruppi R possono essere uno o più anelli aromatici, gruppi alifatici o cicloalifatici. Più del 90% dei poliuretani sono prodotti da isocianati aromatici che hanno un'elevata reattività verso i composti idrossilici e conferiscono al prodotto finito proprietà meccaniche migliori rispetto ai monomeri alifatici e ciclo alifatici [2]. I poliisocianati possono essere costituiti da monomeri o da polimeri e si differenziano tra loro dal numero medio di gruppi isocianici reattivi per molecola. Tra i numerosi poliisocianati disponibili, l'industria del poliuretano si basa essenzialmente su: due diisocianati aromatici quali il toluene diisocianato (TDI) e il difenilmetano diisocianato (MDI) e le loro miscele polimeriche e su diisocianati alifatici, su tutti l'1,6-esametildiidisocianato (HDI), (fig.4).

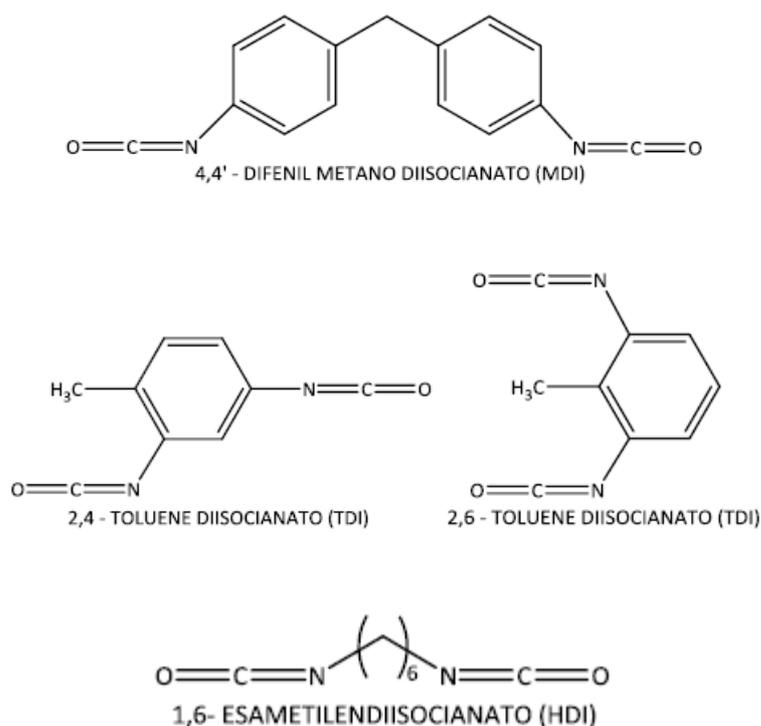


Figura 4: Isocianati maggiormente utilizzati nella produzione dei poliuretani

Gli isocianati aromatici, che occupano oltre il 95% del mercato mondiale, derivano da intermedi della petrolchimica, il TDI dal toluene e l'MDI dal benzene. Nonostante l'MDI abbia un processo di produzione più complesso del TDI e il suo utilizzo sia stato introdotto successivamente al TDI nell'industria dei materiali poliuretani, esso è ormai più diffuso del TDI. La rapida crescita del consumo di MDI nell'industria ha principalmente due motivazioni: da una parte il numero considerevole di modificazioni ottenibili dal MDI polimerico precursore, ha consentito di estenderne il campo delle funzionalità (tra 2 e 3.1) e, conseguentemente, di diversificare notevolmente le caratteristiche e la gamma dei prodotti finiti poliuretani ottenibili; inoltre la minore volatilità dell'MDI rispetto al TDI ne riduce la pericolosità e le connesse problematiche di sicurezza nell'impiego in ambienti chiusi o poco ventilati e/o con tecniche di spruzzatura [4]. La reattività del gruppo $-NCO$, che dipende dal carattere positivo dell'atomo di carbonio legato da doppi legami cumulativi a N e O, è la chiave per la chimica dei poliuretani. L'alto contenuto energetico e la polarizzabilità del doppio legame presente permette reazioni multiple. I monoisocianati sono utilizzati come prodotti intermedi, ma la loro importanza è considerabilmente inferiore a quella dei poliisocianati per la sintesi polimerica.

E' possibile calcolare la concentrazione dei gruppi -NCO reattivi nell'isocianato, rapportati al peso secondo l'equazione /1/:

$$\% - \text{NCO} = \frac{42 \times \text{funzionalità}}{\text{peso molecolare}} \times 100$$

Conoscendo tale indice, i numeri di ossidrilici dei polioli presenti e la quantità d'acqua utilizzata, è possibile calcolare la quantità stechiometrica di isocianato necessaria per la reazione di polimerizzazione.

1.1.1.2 Poliolo

I polioli utilizzati nella sintesi dei poliuretani sono prodotti poliossidrilici con peso molecolare compreso tra 400 g/mol e 6000 g/mol e con funzionalità (numero dei gruppi ossidrilici reattivi per molecola) compresa tra 2 ed 8. Esistono due grandi famiglie di polioli: i polieteri e i poliesteri, o miscele dei due tipi, e sono disponibili a diverse lunghezze di catena e struttura molecolare, da lineare a ramificata. I primi sono ottenuti per reazione di poliaddizione di epossidi (generalmente di etilene o propilene) ad iniziatori polifunzionali, quali ad esempio glicoli o ammine. Hanno il pregio di possedere una bassa viscosità, ma lo svantaggio di essere scarsamente resistenti alla luce e all'ossidazione. I polioli poliesteri invece si ottengono per policondensazione tra glicoli e acidi bicarbossilici. Un tempo, la maggiore viscosità e il maggior costo di questi polioli rispetto ai primi giustificavano il loro minore utilizzo; oggi sono diventati competitivi con i polieteri, dato che possono essere ottenuti a partire da diacidi di recupero per esempio del PET.

I dioli a basso peso molecolare hanno funzione di estensori di catena (cioè servono ad incrementare il peso molecolare delle catene polimeriche), mentre quelli a peso molecolare elevato sono definiti macrodioli. La lunghezza della catena del poliolo determina le proprietà meccaniche del prodotto finale; più estesa è la catena, più flessibile è il poliuretano. Dioli corti e strutture reticolate danno luogo a poliuretani rigidi. Le caratteristiche del poliolo utilizzato, in particolare la flessibilità della sua struttura molecolare, la funzionalità e il peso molecolare, contribuiscono in larga misura a determinare il grado di reticolazione e le proprietà finali del polimero poliuretano che si formerà quando questo reagirà con un isocianato. Per misurare la concentrazione dei

gruppi ossidrilici reattivi in un poliolo per unità di peso, viene definito il numero di ossidrile (nOH) attraverso l'equazione /2/:

$$nOH = \frac{56100 \times \text{funzionalità}}{\text{peso molecolare}}$$

I poliesteri sono impiegati per la produzione di poliuretani sia rigidi che flessibili, in forma compatta o espansa, dotati di ottima resistenza chimica, resistenza fisica a flessione e abrasione e buone proprietà elastomeriche; tuttavia, risultano suscettibili a idrolisi. I polieteri sono utilizzati per l'ottenimento di poliuretani flessibili, sono più resistenti all'idrolisi rispetto ai poliesteri, ma subiscono ossidazione.

1.1.2 Metodi di sintesi dei poliuretani

La sintesi di prodotti poliuretanicici avviene mediante due schemi generali di processo, che si differenziano per le modalità di conduzione della reazione di polimerizzazione: processo monostadio e processo con prepolimero (a due stadi). Nei processi monostadio si esegue una reazione diretta tra diisocianato, macroglicole e diolo, spesso già contenenti vari additivi e catalizzatori. Ciò è possibile per la natura chimica della reazione, spontanea, rapida e facilmente controllabile. La maggior parte dei prodotti poliuretanicici (espansi di varia natura e materiali prodotti con la tecnologia RIM: Reaction Injection Molding) viene sintetizzata attraverso processi in singolo stadio. Garantita una certa precisione nel dosaggio dei reagenti, la sintesi procede mantenendo le caratteristiche del prodotto all'interno di specifiche piuttosto restrittive. In un processo monostadio è quindi importante controllare accuratamente il dosaggio dei reagenti per assicurare la giusta stechiometria della reazione, soprattutto quando l'isocianato deve reagire con composti contenenti atomi di idrogeno a diversa reattività. Il corretto dosaggio può essere ostacolato dalle caratteristiche fisiche dei reagenti alla temperatura operativa: infatti, per temperature comprese tra 20°C e 50°C, i reagenti spesso presentano elevata viscosità. La sintesi a singolo stadio è fortemente esotermica, con temperature che possono raggiungere i 180°C, e la reazione può durare da trenta secondi a trenta minuti, a seconda del catalizzatore scelto. Nonostante il breve tempo richiesto per il completamento della reazione, il prodotto presenta le specifiche caratteristiche soltanto dopo 24-48 ore. I processi con prepolimero sono realizzati in più stadi e comportano la produzione di

intermedi di poliaddizione dagli isocianati. Inizialmente diisocianato e poliolo reagiscono a formare un prepolimero; in seguito, il macromonomero ottenuto reagisce con l'estensore di catena, producendo un polimero ad elevato peso molecolare. I prepolimeri sono sintetizzati tramite la reazione di un isocianato con un composto poliossidrilato: poiché si opera con eccesso di isocianato, per la stabilità del prodotto sono necessarie delle operazioni di purificazione del prepolimero ottenuto quali per esempio la distillazione in film sottile, l'estrazione con solventi idrocarburici per grado di purificazione attorno allo 0,1% o, per aumentare ulteriormente il grado di purificazione, stripping in gas inerte.

Il processo basato sulla sintesi del prepolimero ha il vantaggio di agevolare il controllo della reazione, di diminuire il quantitativo di diisocianato libero (quindi di ridurre il grado di tossicità) e di abbassare l'esotermicità della reazione. Lo svantaggio principale di questa tecnica risiede tuttavia nella sintesi del prepolimero, che aumenta i costi globali di produzione. Se confrontati con i processi monostadio, i processi con prepolimero permettono poliaddizioni selettive e meglio controllabili. La tecnologia dei prepolimeri è prevalente nelle aziende che già producono materie prime per la sintesi dei poliuretani.

1.2 Espansi polimerici

Gli espansi polimerici o foam, sono generalmente dei sistemi bifasici in cui una fase è costituita dal bulk polimerico e l'altra dalla frazione gassosa presente all'interno di esso. Durante il fenomeno di espansione, la formazione di bolle di gas all'interno della miscela viscosa di reazione determina la formazione dei pori. Da un punto di vista teorico ogni polimero può essere prodotto in foam, ma solamente alcuni possiedono determinate caratteristiche che li rendono indispensabili per la produzione di manufatti [5]. In larga parte il fattore determinante è dovuto alle difficoltà tecnologiche di ottenere una buona struttura espansa, evitando fallimenti nel processo di espansione o il successivo collasso della struttura cellulare appena formata. Nonostante ciò esiste un mercato molto ampio di questi manufatti polimerici. Infatti essendo prodotti eterogenei vi è la possibilità di combinare le proprietà della matrice polimerica con quelle della struttura cellulare ottenendo, così, un prodotto molto versatile le cui caratteristiche possono essere modificate in funzione dell'applicazione desiderata. Inoltre si può facilmente intuire che

le proprietà meccaniche dipendano fortemente dalla densità dell'espanso e dalla struttura interna. Gli espansi hanno un'infinità di applicazioni in ambienti che possono andare da:

- industria automobilistica per la produzione di parti caratterizzate da basso peso ma, contemporaneamente, da elevate capacità di assorbire energia ad impatto, quali ad esempio i paraurti;
- industria del packaging per la produzione di contenitori leggeri ed in grado di proteggere il contenuto;
- industria degli isolanti termici ed acustici, che sfruttano la natura cellulare degli espansi per ottenere manufatti ad elevata capacità di assorbimento termico e acustico;
- comparto energetico, espansi utilizzati come riempitivi strutturali;
- industria calzaturiera, per la produzione di parti delle scarpe in grado di assorbire gli impatti tra il suolo ed il piede e garantire, così, un maggior comfort durante la camminata.

Questo porta ad un continuo interesse da parte delle industrie a questa tipologia di materiali ed un conseguente sviluppo per trovare soluzioni innovative sia per quanto riguarda i processi di produzione industriale sia per quanto concerne il miglioramento delle caratteristiche meccaniche [6]. La porosità influenza fortemente le proprietà meccaniche degli espansi polimerici e determina il grado di flessibilità o di rigidità della schiuma. Sono compresi in questa categoria una grande varietà di prodotti con caratteristiche, quali la densità e la rigidità, molto diverse tra loro e conseguente vasta gamma di applicazioni: dalle fibre tessili, agli adesivi, alle schiume espanse per materassi e cuscini, alle schiume rigide con proprietà isolanti, ai prodotti autopellanti per la riproduzione del legno e simili, agli elastomeri utilizzati nel settore automobilistico.

1.2.1 Classificazione degli espansi polimerici

L'abbondante produzione di espansi polimerici ha introdotto il problema di classificare questi materiali in base ad alcune loro proprietà. Le classificazioni che normalmente vengono utilizzate in letteratura si rifanno alla logica secondo cui le caratteristiche finali di un espanso derivano dalla combinazione delle proprietà dei materiali di partenza e dalla specifica microstruttura che il processo di espansione è in grado di conferire al prodotto finito. Esistono tre classificazioni normalmente utilizzate, ognuna basata su una

caratteristica peculiare conferita al prodotto finito dal materiale di partenza e/o dalla specifica microstruttura derivante dal processo di espansione [7].

Una prima grossa classificazione distingue gli espansi flessibili da quelli rigidi. Essa si basa su una caratteristica propria della matrice polimerica di partenza: se la sua temperatura di transizione vetrosa è al di sotto della temperatura ambiente la sua espansione produrrà schiume appartenenti alla prima categoria, in caso contrario schiume appartenenti alla seconda. Questa classificazione dipende sicuramente dal tipo di polimero di partenza ma, a parità di tipologia di polimero, anche dalle sue caratteristiche specifiche quali, ad esempio, il grado di cristallinità o il livello di cross-linking. Un'ulteriore classificazione può essere fatta considerando la struttura cellulare generata in seguito al processo di espansione. In particolare, se le pareti dei pori sono identificabili con superfici fisiche, separate l'una dall'altra, si dice che l'espanso è a celle chiuse poiché il gas vi rimane confinato all'interno (schiume rigide), altrimenti l'espanso è detto a celle aperte, e le celle sono interconnesse tra loro, dal momento che il gas è libero di spostarsi da una cavità all'altra (schiume flessibili). Esiste, poi, tutta una vasta gamma di situazioni intermedie tra le due appena menzionate nelle quali si hanno celle parzialmente aperte (fig.5).

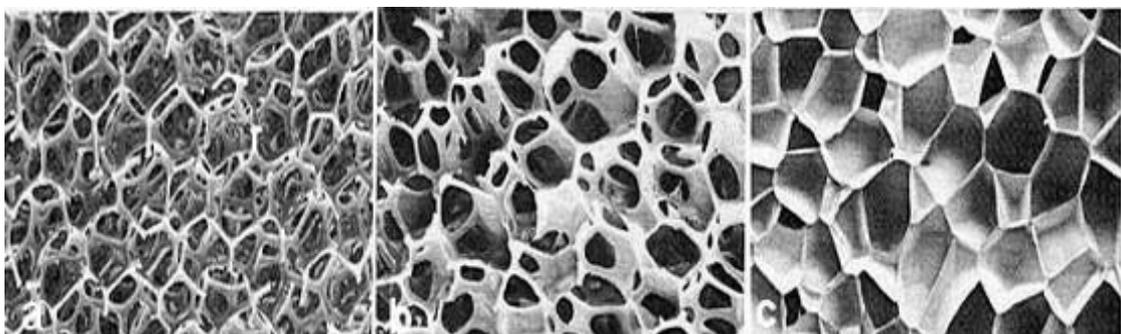


Figura 5: Espanso a celle aperte (a), espanso a celle parzialmente aperte (b) e espanso a celle chiuse (c).

Considerando la dimensione media delle celle costituenti l'espanso, infine, si può fare un'ulteriore classificazione secondo cui si parla di espansi convenzionali quando la dimensione media delle celle è dell'ordine di 10^2 μm ; di espansi microcellulari per dimensioni comprese tra 10 e 100 μm ; di espansi nanocellulari quando le dimensioni medie cellulari sono uguali o inferiori a 1 μm (fig.6).

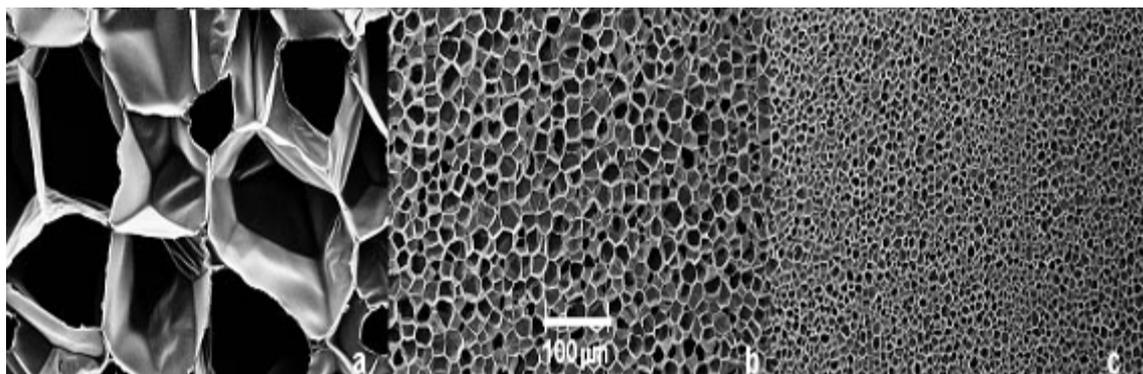


Figura 6: Espanso convenzionale (a); espanso microcellulare (b); espanso nanocellulare (c).

1.2.2 Reazioni per la sintesi di poliuretani espansi

Gli espansi poliuretanicici o schiume, sono sintetizzati a partire da una miscela composta da tre reagenti principali: isocianato, poliolo e agente espandente (solitamente liquidi bassobollenti o gas). La produzione degli espansi è il risultato di una combinazione di processi chimici, fisici e reologici e in fase di sintesi possono essere introdotti additivi (stabilizzanti, coloranti, agenti rinforzanti) e catalizzatori per aumentare la velocità di reazione. In pochi minuti la massa polimerica si trasforma in una struttura espansa. Come nel caso dei poliuretani lineari è possibile eseguire processi di sintesi a singolo stadio oppure a due stadi. L'isocianato reagisce, oltre che con i polioli, anche con composti contenenti altri gruppi funzionali, generalmente caratterizzati da idrogeni attivi (ossia legati ad atomi fortemente elettronegativi quali ossigeno/azoto). A causa della scarsa solubilità, gli isocianati reagiscono piuttosto lentamente in acqua in assenza di catalisi ed a temperature inferiori a 50°C; con l'aumento della temperatura la reazione diventa più rapida fino ad assumere caratteristiche violente. Le due reazioni principali che hanno luogo durante la sintesi dei poliuretani espansi sono conosciute come reazione di gelificazione (*gelling*), fig.7, e reazione di espansione (*blowing*), fig.8. La reazione di gelificazione avviene tra il monomero isocianato ed i gruppi ossidrilici del poliolo, a formare legami uretano responsabili dell'innalzamento del peso molecolare e della viscosità del polimero.

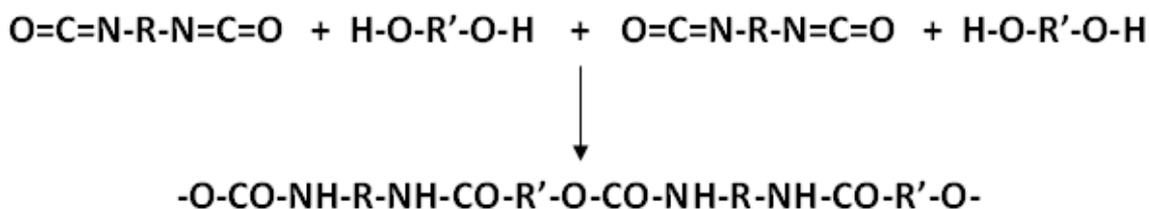


Figura 7: Reazione di gelificazione

La reazione di espansione, fig.8, è il risultato dell'interazione tra molecole d'acqua, espandente chimico, e gruppi isocianato in rapporto stechiometrico 1:2, in due passaggi successivi. Il primo stadio (reazione a) passa attraverso la sintesi di acidi carbammici instabili e porta alla formazione di ammine ed anidride carbonica che è l'agente porogeno responsabile della formazione della schiuma. La reazione tra le molecole d'acqua e i monomeri isocianato è fortemente esotermica e in fase di sintesi la temperatura della miscela può raggiungere i 180°C gradi. Tale reazione può essere catalizzata da acidi, basi, ammine terziarie e composti organometallici (contenenti stagno); si osserva che in caso di competizione ed in assenza di catalisi, l'attacco di un ossidrilico risulta cineticamente favorito rispetto a quello dell'acqua. In presenza di un eccesso di isocianato, l'idrolisi (reazione a) è seguita dalla rapida reazione dell'ammina con il gruppo isocianico appartenente ad un'altra molecola (reazione b): si producono uree disostituite. La resa sperimentale della reazione complessiva degli isocianati con l'acqua è del 20% in ammina e dell'80% in urea.

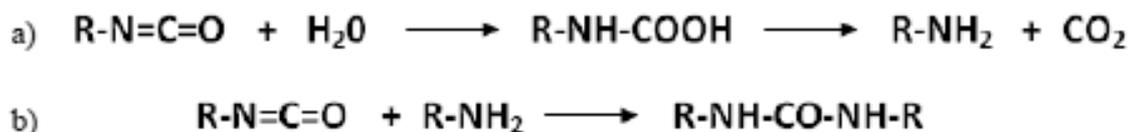


Figura 8: Reazione di espansione

La velocità di reazione aumenta con la basicità delle ammine, le ammine alifatiche reagiscono più velocemente di quelle aromatiche. La reazione degli isocianati con le ammine primarie, a temperatura ambiente e senza catalizzatori, è circa 100-1000 volte più veloce di quella con i gruppi ossidrilici o con l'acqua; non richiede catalizzatori in quanto viene catalizzata dagli stessi prodotti di reazione (autocatalisi). Nell'industria dei poliuretani le diammine vengono utilizzate come estensori di catena e come agenti indurenti: l'effetto delle diammine è infatti l'aumento di reattività della miscela di reazione, inoltre i segmenti di poliurea che si formano nel polimero ne aumentano il

potenziale di reticolazione. Le ammine terziarie, poiché non contengono atomi di idrogeno attivo, non reagiscono con gli isocianati, ma sono potenti catalizzatori sia delle reazioni del gruppo isocianico con l'acqua sia di quelle degli isocianati con i gruppi ossidrilici (l'effetto catalitico è dovuto alla formazione con i gruppi isocianici di complessi che reagiscono più facilmente con composti con atomi di idrogeno attivo).

Per ottenere un espanso stabile è necessario che le velocità delle reazioni descritte in precedenza, che avvengono in concomitanza, siano simili. In seguito all'innescio delle reazioni di *gelling* e di *blowing* la schiuma inizia la propria espansione finché la massa polimerica raggiunge il punto di gelificazione, in prossimità del quale si registra un aumento della viscosità del sistema. È necessario che la formazione di pori all'interno della miscela avvenga prima che la schiuma raggiunga il punto di gelificazione, per dare luogo ad un materiale stabile che non vada incontro a collasso. L'isocianato può reagire con qualsiasi composto idrogenato, inclusi i gruppi uretani o urea formati in precedenza. Questi fenomeni di reticolazione avvengono generalmente in ogni reazione di espansione e sono caratterizzati da cinetiche più lente rispetto alle reazioni di gelificazione ed espansione. In fase di sintesi, occorre quindi scegliere accuratamente il quantitativo di isocianato da utilizzare, considerando che una quantità eccessiva di isocianato dà luogo a queste reazioni secondarie che incrementano la rigidità della schiuma. Nella chimica dei poliuretani si introduce l'indice di isocianato (*isocyanate index*), definito come il rapporto percentuale tra la quantità di gruppi isocianato e i gruppi ossidrilici presenti nella miscela. Questo indice viene utilizzato per influenzare la struttura dell'espanso, determinando il grado di reticolazione tra le molecole polimeriche, che aumenta al crescere dell'indice isocianato. Un valore pari a 100 indica che nella formulazione è presente un quantitativo di isocianato esattamente sufficiente per reagire con l'acqua e con tutti i gruppi ossidrilici, un valore pari a 110 indica che la schiuma è stata prodotta con il 10% di isocianato in eccesso. Anche nel caso in cui l'indice di isocianato sia superiore a 100, nel prodotto finito non esistono gruppi isocianato non reagiti e ciò significa che l'isocianato in eccesso deve necessariamente reagire con gruppi urea e uretano. Incrementando l'indice si ottengono schiume più rigide a causa delle reticolazioni indotte dalle interazioni tra isocianato e gruppi urea e uretano.

1.2.3 Curva di crescita di un polimero espanso

Durante la formazione dell'espanso si possono identificare alcuni punti caratteristici in un grafico (fig.9) nel quale si riporta l'andamento del volume specifico della schiuma in funzione del tempo di reazione.

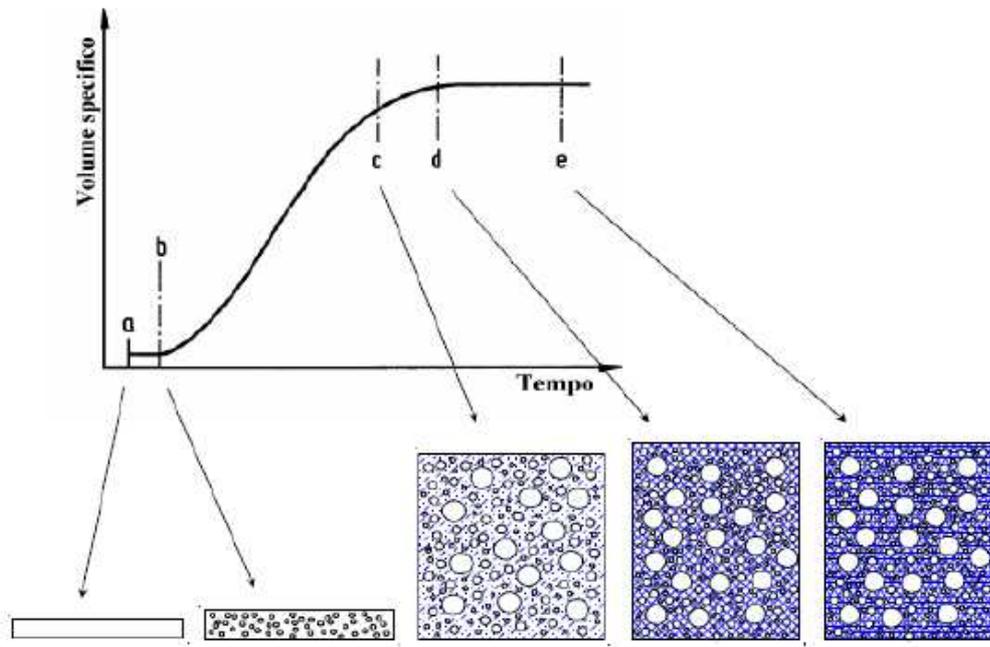


Figura 9: Curva di crescita di un polimero espanso

Il punto *a* identifica il tempo miscelazione o di agitazione, indica il tempo necessario per omogeneizzare i componenti di reazione, mentre al tempo *b*, definito tempo di crema, viene indicato il tempo che intercorre dall'inizio della miscelazione fino ai primi inizi visibili della formazione di schiuma. In molti casi questa fase si riconosce chiaramente da un viraggio di colore. Questa variazione di tonalità è da attribuire alla formazione di microbolle di CO₂ all'interno della miscela viscosa. Nell'arco della reazione, la viscosità incrementa esponenzialmente e, al tempo di filo o tempo di presa, individuato dal tempo *c*, si evidenzia il passaggio della miscela dallo stato liquido a quello solido e corrisponde approssimativamente al punto di gelo. Al raggiungimento di questo punto la resa di reazione è del 50 % circa. Al tempo *d*, chiamato tempo di fine crescita o di montata, la velocità di crescita della schiuma comincia a diminuire e definisce l'intervallo di tempo che intercorre fra l'inizio della miscelazione e il momento in cui secondo la percezione ottica dell'operatore la crescita della schiuma cessa. Al termine di questo processo la superficie della schiuma è ancora appiccicosa. Al tempo di fuori impronta, in

corrispondenza dell'istante e , la reazione si completa per circa il 70-80% e la schiuma raggiunge un grado di indurimento tale che, toccandone la superficie con un oggetto, non vi rimane più l'impronta. I tempi c ed e dipendono dal grado di reattività dei reagenti scelti e per questa ragione la loro posizione è determinata dalla composizione della miscela; al contrario i punti b e d sono fissi sul grafico e sono identificati dal passaggio della derivata della curva dal valore zero ad un valore positivo e viceversa. Il corretto posizionamento del punto c risulta un fattore critico nel processo di produzione dei poliuretani espansi.

1.2.4 Reagenti per la sintesi di poliuretani espansi

Tra i reagenti utilizzati per la sintesi di poliuretani espansi, oltre ad isocianati e polioli, utilizzati con la stessa funzione vista in precedenza, vengono impiegati specifici catalizzatori, agenti espandenti, surfactanti e additivi.

1.2.4.1 Catalizzatori

Generalmente le schiume poliuretaniche prodotte a livello industriale raggiungono la massima crescita in meno di due-tre minuti. L'elevata velocità di reazione migliora l'efficienza di produzione e minimizza l'intervallo di tempo critico tra l'espansione e la gelificazione, conferendo al prodotto buone proprietà strutturali. Schiume con velocità di reazione inferiori sono soggette a morfologie scarsamente porose, con possibili fenomeni di instabilità e collasso. A temperatura ambiente i monomeri isocianato reagiscono molto lentamente con acqua e gruppi ossidrilici, per questa ragione vengono utilizzati catalizzatori per accelerare la reazione e controllare la crescita della schiuma. Ogni catalizzatore influenza una reazione in modo differente, alcuni vengono impiegati per accelerare la reazione tra poliolo e isocianato (gel catalysts), altri catalizzatori sono utilizzati per ottimizzare l'interazione tra isocianato e acqua che conduce alla formazione del gas espandente (blow catalysts).

In generale, i catalizzatori metallici attivano il gruppo isocianato incrementandone il carattere elettrofilo, mentre le basi rendono maggiormente nucleofili i gruppi ossidrilici. Molti composti organometallici possiedono proprietà catalizzanti, i più comuni sono l'octoato di stagno e il dibutiltindilaurato. Inoltre, anche le tri-alcilammine sono

utilizzate come catalizzatori delle reazioni di gelificazione. Per accelerare la reazione di espansione sono impiegate ammine terziarie con due atomi di carbonio interposti tra il gruppo amminico catalitico e un'altra ammina terziaria o un gruppo etere. Questa struttura è in grado di formare un complesso con molecole d'acqua, aumentandone la reattività verso i gruppi isocianato.

1.2.4.2 Agenti espandenti

Gli agenti espandenti sono i responsabili della formazione della schiuma e della particolare struttura cellulare dei polimeri espansi. Durante la polimerizzazione, essi danno luogo a bolle di gas che rigonfiano la miscela, formando appunto delle celle. A seconda del meccanismo di formazione di tali vuoti gli espandenti si suddividono in due differenti categorie:

- *espandenti fisici*: si tratta di sostanze volatili, liquidi bassobollenti o gas liquefacibili a bassa temperatura e/o pressione che evaporano a causa del calore liberato durante la polimerizzazione; rientrano in questa categoria di espandenti i clorofluorocarburi (CFC), gli idrofluorocarburi (HFC) e gli idrocarburi (HC).
- *espandenti chimici*: sono sostanze che producono gas in seguito alla reazione chimica con un componente del formulato; l'esempio più tipico è quello dell'acqua che, reagendo con l'isocianato, conduce alla formazione di anidride carbonica provocando l'espansione della miscela di reazione nella fase di polimerizzazione e permette di ottenere un espanso. Altri esempi di espandenti chimici sono gli acidi carbossilici o derivati, come ad esempio l'acido formico.

1.2.4.3 Surfactanti

I surfactanti sono additivi multifunzionali essenziali per la realizzazione di poliuretani espansi. Questi agenti fungono da stabilizzanti e ricoprono tre funzioni fondamentali durante il processo di espansione. Il primo compito di un surfactante consiste nel ridurre la tensione superficiale all'interno della miscela di reazione, in modo tale da permettere la formazione di pori. La seconda funzione è quella di emulsionare acqua, poliolo, isocianato ed eventuali additivi per agevolare la formazione di un espanso con caratteristiche morfologiche omogenee. Ulteriore ruolo del surfactante è quello di

stabilizzare la creazione di celle e pori all'interno della miscela e di permetterne contemporaneamente la rottura, per favorire la formazione di una struttura a celle aperte. Esistono diverse tipologie di surfactanti e ciascuna è specifica per una precisa formulazione. Ad esempio, i surfactanti realizzati per schiume a base di poliesteri non funzionano correttamente in sistemi a base di polietere, e viceversa. A livello industriale la maggior parte dei surfactanti impiegati appartiene alla classe dei copolimeri a blocchi polisilossani-polieteri.

1.2.4.4 Additivi

Nella sintesi dei poliuretani vengono solitamente utilizzati i seguenti additivi:

- *stabilizzanti per la schiuma*: essenzialmente polisilossani;
- *stabilizzanti di idrolisi*: carboimmidi (mono e poli), epossidi, fenilimminoazolidine;
- *stabilizzanti di ossidazione*: fenoli, aniline alchilate, fosfiti, idrazidi, solfati, tioeteri, impiegati per prevenire la decolorazione nei materiali;
- *stabilizzanti alle radiazioni ultraviolette (UV)*: piperidine sostituite, benzofenoni, benzotriazoli;
- *ritardanti di fiamma*: normalmente vengono utilizzati composti contenenti azoto e/o fosforo (polifosfati di ammonio, melammina e derivati). Particolari composti alogenati, poliesteri basati sull'acido tetrabromoftalico e specialmente bromo poliesteri sono importanti per le schiume poliuretatiche rigide;
- *altri additivi* possono essere coloranti, agenti rinforzanti, estensori di catena o reticolanti a base di alcoli o polioli polifunzionali a basso peso molecolare, acqua come elemento di espansione e creatore di legami ureici, tensioattivi a base siliconica.

1.2.5 Schiume poliuretatiche rigide

Gli espansi poliuretatici rigidi sono stati introdotti per applicazioni industriali come isolanti a partire dagli anni '50 [8]. Per la produzione di questa tipologia di schiume, caratterizzate da una porosità di tipo chiuso, gli agenti espandenti non sono utilizzati con il solo scopo di conferire al materiale una forma espansa, ma, dal momento che rimangono confinati all'interno dei pori chiusi, essi influenzano le proprietà isolanti del

materiale (ad esempio in termini di isolamento termico). La scelta dell'agente espandente dipende dalla specifica applicazione e nella maggior parte dei casi si utilizza la combinazione di un agente fisico con un agente chimico. Le schiume poliuretatiche rigide possono essere distinte in schiume poliuretatiche (*PU foams*) e poliisocianurati (*PIR foams*). Alla prima categoria appartengono schiume prodotte dalla reazione di isocianati (solitamente MDI, principalmente utilizzato nella produzione di schiume poliuretatiche rigide per isolamento o sistemi poliuretatici CASE, Coatings, Adhesives, Sealants and Elastomers) con polioli a basso peso molecolare, inferiore a 1000 g/mole, mentre i poliisocianurati sono sintetizzati a partire da quantitativi di isocianato più elevati rispetto a quelli stechiometrici, maggiori del 50%, in presenza di particolari catalizzatori a base di sali metallici. La struttura finale del materiale contiene sia gruppi uretano che isocianurato e tali composti risultano termicamente più stabili rispetto alle PU foams, mostrando una maggiore resistenza alle elevate temperature. Il rapido incremento dell'utilizzo di schiume poliuretatiche rigide, dopo la loro introduzione sul mercato agli inizi degli anni '50, è da attribuire principalmente alla stabilità e resistenza all'acqua, oltre che alla bassa conducibilità termica. I primi espansi rigidi prodotti a livello industriale per applicazioni di isolamento mostravano valori di conducibilità termica intorno ai 30 mW/m*K a 10°C e possedevano generalmente una struttura a celle aperte, che determina l'abbassamento delle proprietà isolanti. I nuovi espansi, con struttura a celle chiuse, sono essenzialmente impermeabili all'acqua e mediante l'utilizzo in fase di espansione di gas con basso coefficiente di conducibilità termica, i valori di conducibilità del materiale vengono ridotti a 17 mW/m*K [8]. Nelle applicazioni industriali lo spessore degli strati isolanti può essere dimezzato rispetto a quello utilizzato con i materiali precedenti; è tuttavia da sottolineare come le performance isolanti di questi nuovi materiali a celle chiuse diminuiscano progressivamente nel tempo in seguito alla fuoriuscita dell'agente espandente all'esterno del materiale, causata da fenomeni diffusivi. La densità standard è compresa tra 25 e 60 kg/m³, ma possono essere realizzate schiume con valori di densità che raggiungono i 200 kg/m³. Proprietà meccaniche quali resistenza a trazione, resistenza a compressione e modulo elastico sono importanti per applicazioni in cui è richiesto il supporto di carichi e i valori di questi parametri crescono con l'aumentare della densità. Le maggiori applicazioni di queste schiume sono legate alle eccellenti proprietà di isolamento termico (fig.10) e sono da ricercarsi nell'ambito degli elettrodomestici (frigoriferi, congelatori),

dell'isolamento termico di serbatoi, tubazioni e dei pannelli per l'edilizia, ma si utilizzano schiume rigide anche in campo automobilistico, navale ed aeronautico.



Figura 10: Pannelli isolanti in schiuma poliuretanicca rigida

1.2.6 Schiume poliuretanicche flessibili

Le schiume flessibili (comunemente note come spugne o gommapiuma), a differenza delle schiume rigide, sono caratterizzate da una morfologia a celle aperte e interconnesse il cui volume è riempito al 99% da aria. I polioli comunemente utilizzati per l'ottenimento delle schiume flessibili sono ad elevato peso molecolare, 2000 - 8000 g/mole, con una funzionalità compresa tra 2 e 6, mentre per quanto concerne gli isocianati, la miscela 80/20 dei due isomeri del toluene diisocianato (TDI) risulta la più impiegata a livello industriale. Le proprietà meccaniche di questi materiali sono determinate dai reagenti, dalla formulazione scelta e dalla densità apparente. La densità standard è generalmente compresa tra 20 e 40 kg/m³, tuttavia per specifici campi di applicazione è possibile produrre schiume ultraleggere e ultrapesanti (da 16 a 130 kg/m³). La scelta della densità è determinata dalla tipologia di utilizzo del prodotto. La durezza, misurata come lo sforzo corrispondente ad un valore di compressione pari al 40%, è una proprietà importante delle schiume flessibili che può essere controllata entro ampi limiti, variando i rapporti stechiometrici tra i reagenti.

Oltre alla durezza, altre proprietà caratteristiche delle schiume flessibili possono essere ricavate analizzando il ciclo di isteresi della curva sforzo - deformazione: la pendenza della curva di carico e l'area sottesa tra le curve di carico e scarico (isteresi) sono misure dell'elasticità e dell'energia assorbita dalla schiuma. La conoscenza di questi parametri è necessaria per la produzione di schiume con proprietà adatte alla specifica applicazione; ad esempio, la stima della durezza e dell'energia assorbita è fondamentale per

applicazioni in cui gli espansi sono utilizzati come ammortizzatori o riempitivi. In questi casi è importante conoscere quanta forza è necessaria per dare luogo ad una particolare deformazione del materiale, oppure qual è il massimo carico supportato dall'espanso.

La vasta gamma di proprietà e il continuo sviluppo di nuove tipologie di espansi hanno reso questi prodotti indispensabili per molte applicazioni. Ad esempio, schiume flessibili sono impiegate nel settore dell'arredamento (materassi, cuscini, tappeti), fig.11, nel settore dell'automotive (riempitivi, isolanti acustici), a livello industriale come materiali per l'imballaggio e l'isolamento termico [8]. Esistono inoltre numerosi ambiti di applicazione per i quali sono necessarie schiume con particolari requisiti tecnici, che vengono prodotte in bassi volumi. Queste applicazioni richiedono dimensioni e struttura dei pori controllate, particolari caratteristiche di porosità e specifiche proprietà meccaniche. A partire dai primi esperimenti, risalenti agli anni '40, si sviluppò un'ampia produzione a livello industriale e nell'arco di un decennio sorsero centri manifatturieri sia in Europa sia in Nord America. Oggi l'industria è in continua espansione verso nuovi mercati e nuove tipologie di espansi sono costantemente sviluppate per soddisfare le richieste dei consumatori.



Figura 11: Schiuma poliuretanică flessibile all'interno di un materasso

1.2.7 Produzione di schiume poliuretaniche

A livello industriale, le schiume poliuretaniche rigide e flessibili sono prodotte seguendo due tecniche principali: processi di schiumatura in continuo oppure in batch all'interno di stampi. Con il processo di schiumatura in continuo si realizzano blocchi di poliuretano espanso di grandi dimensioni, mediante l'utilizzo di un nastro trasportatore in movimento. Normalmente alle lastre viene impartita una forma a parallelepipedo al fine di minimizzare le perdite di materiale durante le successive operazioni di taglio, per la

realizzazione di manufatti di vario tipo. Nella massa colata si raggiungono temperature attorno ai 180°C a causa della reazione esotermica che si svolge: il processo di schiumatura può considerarsi completato dopo circa tre minuti, tuttavia la fase di polimerizzazione necessita dalle 12 alle 72 ore, a seconda della tipologia di schiuma. I processi di schiumatura all'interno di stampi sono invece utilizzati quando risulta impossibile o troppo costoso realizzare geometrie complesse a partire da lastre di grandi dimensioni, oppure nel caso in cui sia necessario incorporare nella schiuma inserti metallici (ad esempio per applicazioni nel settore dell'arredamento). In questo caso si utilizzano stampi metallici la cui superficie è trattata con prodotti a base di cera o silicone, al fine di impedire l'adesione della schiuma alle pareti. Gli stampi sono appositamente progettati e realizzati con spessore delle pareti in grado di resistere all'incremento di pressione interna dovuta all'espansione della schiuma. Esistono diversi metodi di taglio e formatura delle lastre poliuretatiche, per la realizzazione di articoli di vario genere. Le tecniche più semplici consistono nel taglio in direzione orizzontale oppure verticale, mentre processi di taglio secondo profili appositamente disegnati e processi di punzonatura sono impiegati per ottenere una vasta gamma di forme.

1.3 Grafene

1.3.1 Allotropi del carbonio

Quando Lavoisier, nel 1789, elencò il carbonio nel suo “*Traité élémentaire de chimie*” come uno degli elementi chimici identificati, ne era già stata individuata la sua versatilità. Da allora sono state scoperte più forme allotropiche del carbonio e la comunità scientifica si è appassionata nel decifrare le proprietà di questo elemento che può adottare molte strutture, che vanno, dal diamante e la grafite (3D), al grafene (2D), ai nanotubi (1D) ed ai fullereni (0D). Gli allotropi tridimensionali sono stati ampiamente utilizzati per secoli, mentre i fullereni e i nanotubi sono stati scoperti e studiati solo negli ultimi due decenni. Le forme allotropiche del carbonio sono le seguenti:

- la *grafite*, costituita da atomi di carbonio disposti ai vertici di esagoni regolari planari, dove ciascun atomo di carbonio è legato ad altri tre atomi di carbonio (fig.12a). La distanza del legame carbonio-carbonio è di 1,415 Å, valore intermedio tra il legame

semplice (1,54 Å) e quello doppio (1,33 Å); i vari piani sono tenuti insieme da deboli forze di van der Waals e sono separati da una distanza di 3,35 Å. Il legame di un atomo di carbonio con tre altri atomi deriva da un mescolamento (ibridizzazione) dei quattro elettroni di legame con la creazione di tre orbitali sp^2 (disposti su un piano con angoli di legame di 120°), in ognuno dei quali si colloca un elettrone, mentre il quarto elettrone rimane in un orbitale p . Questo orbitale si dispone perpendicolarmente rispetto al piano definito dagli orbitali sp^2 e così ogni atomo di carbonio possiede un elettrone spaiato in un orbitale p parallelo a quello di tutti gli altri atomi di carbonio, che, invece, si legano tra loro sovrapponendo gli orbitali sp^2 . In questa situazione, la grafite ha la possibilità di trasmettere il movimento degli elettroni in maniera facile lungo l'asse del piano definito dagli atomi di carbonio. Le deboli forze di van der Waals che tengono uniti i piani possono essere facilmente vinte, ed è ciò che accade quando si scrive con la punta della matita su un foglio di carta. La sua utilità nella scrittura si deve alla capacità degli strati di carbonio di sfaldarsi e depositarsi sul foglio;

- il *diamante*, è la forma più preziosa. I cristalli di diamante (fig.12b) sono costituiti da atomi di carbonio tetraedrici tetralegati, dove la lunghezza del legame tra gli atomi di carbonio è pari a 1,54 Å. Essi sono organizzati in anelli esagonali non planari, con i legami carbonio-carbonio che si estendono anche tra i piani definiti dagli anelli esagonali. La durezza del diamante è il valore massimo della scala di Mohs, cioè 10; ciò lo rende massimamente abrasivo, da qui il suo principale uso industriale;
- il *fullerene*: è un oggetto zero-dimensionale che possiede una struttura sferica (fig.12c). Il fullerene più abbondante, il C_{60} , è costituito da 60 atomi di carbonio che formano 20 esagoni e 12 pentagoni, disposti in modo tale da formare una sfera. In questa molecola vi sono due tipi di legami carbonio-carbonio: 30 congiungono i pentagoni agli esagoni e 60 formano i pentagoni. I primi possiedono una lunghezza di 1,386 Å e i secondi di 1,434 Å, vicino cioè ai valori per un legame doppio e singolo, rispettivamente (la media tra i due corrisponde alla lunghezza del legame nella grafite, dove tutte le lunghezze di legame sono equivalenti). Il diametro del fullerene è di circa 7 Å: se assumiamo che il raggio di un atomo di carbonio è di 0,7 Å, risulta che il 54% del volume del fullerene è vuoto;

- i *nanotubi di carbonio*: scoperti fortuitamente nel 1991, sono delle strutture tubolari di diametro dell'ordine di decine di nanometri derivanti dall'avvolgimento su se stesso di un foglio di grafite di spessore atomico (fig.12d). Hanno forma cilindrica e sono costituiti da un corpo a struttura esagonale come la grafite e da estremità arrotondate come i fullereni. Possono essere distinti in due categorie: nanotubo a parete singola o SWCNT (*Single-Walled Carbon NanoTube*), costituito da un singolo foglio grafitico avvolto su sé stesso; nanotubo a parete multipla o MWCNT (*Multi-Walled Carbon NanoTube*): formato da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro.

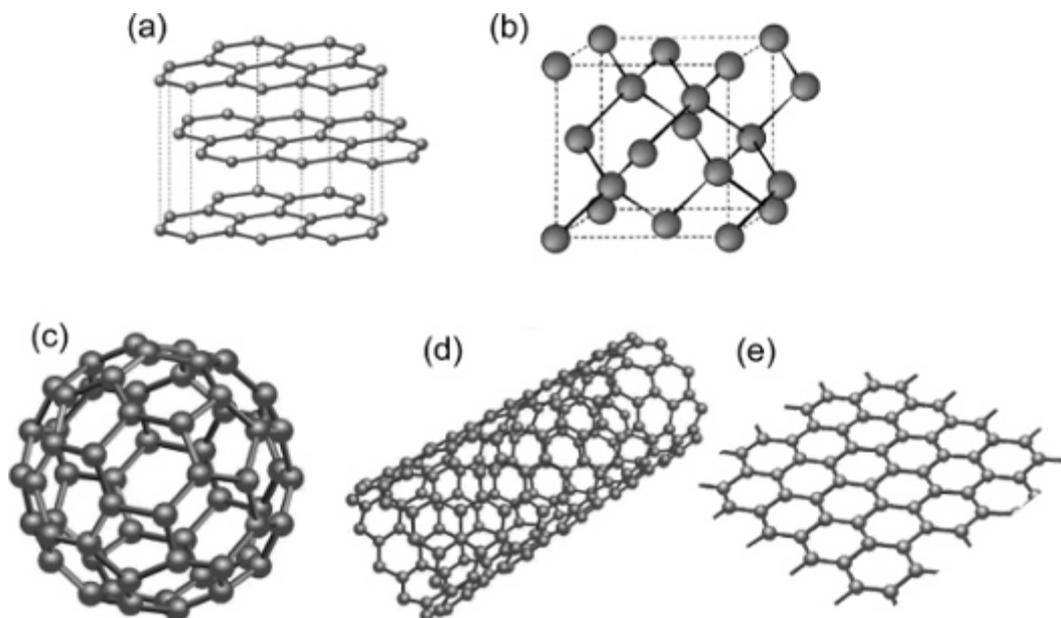


Figura 12: Forme allotropiche del carbonio

1.3.2 Il grafene

Il grafene (fig.12e) rappresenta molto più di un cristallo bidimensionale, poiché in soli 0,4 nm di spessore sono racchiuse delle proprietà non comuni a nessun altro materiale che sin da subito hanno catturato l'attenzione dell'intera comunità scientifica, tanto che è stato descritto come un materiale in grado di segnare profondamente la scena scientifica e tecnologica per diversi decenni. D'altro canto, è sorprendente notare come, nonostante sia conosciuto sin dal 1564, anno a cui risale l'invenzione della matita, il grafene non sia mai stato effettivamente riconosciuto come tale, soprattutto a causa dell'assenza di opportuni strumenti di indagine. Il grafene è studiato con approcci teorici da circa sessanta anni, e fino a pochi anni fa era considerato un materiale puramente accademico poiché si pensava non potesse esistere isolato termodinamicamente [9-10] e che fosse instabile

rispetto alla formazione di strutture curvate (fullereni e nanotubi). Nel 1986, Boehm ed i suoi colleghi coniano il termine “grafene” dalla combinazione di “grafite” e del suffisso *-ene* che si riferisce agli idrocarburi aromatici policiclici; nel 1999 si ottengono le prime isole di grafite allo stato libero. Solamente nel 2004, Konstantin Novoselov e Andre Geim, due fisici russi dell’università di Manchester, riuscirono ad isolare, identificare e caratterizzare sperimentalmente il grafene attraverso una semplice tecnica divenuta universalmente nota come il metodo “*scotch-tape*” [11]. Venne ideato un metodo estremamente semplice ma efficace basato sull’esfoliazione meccanica o “peeling” della grafite, mediante un semplice nastro adesivo così da strappare degli strati sottili da scaglie di grafite (fig.13).

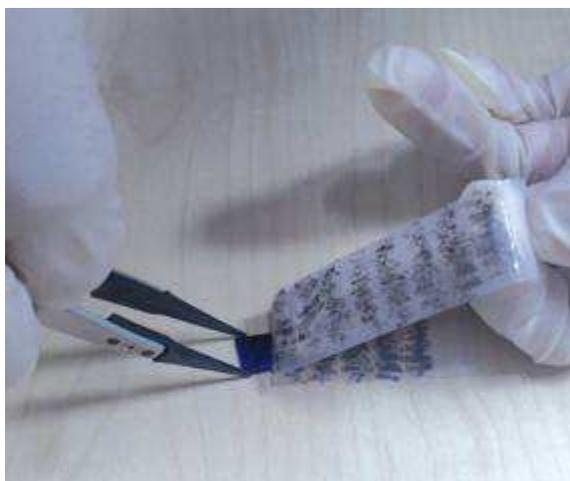


Figura 13: Flocchi di grafite-grafene depositati su nastro adesivo

Il metodo richiede molta pazienza e con la pratica i risultati di questa tecnica danno cristalli di alta qualità, i quali possono avere dimensioni maggiori di $100 \mu\text{m}^2$. Al fine di visualizzare flocchi singoli di grafene, i due scienziati russi, che sono stati insigniti del premio Nobel per la fisica nel 2010, intuirono che il grafene diventa visibile al microscopio ottico se posto su un wafer di Si ricoperto da un sottile strato di SiO_2 [12-13]. In realtà, la presenza del materiale isolante introduce molteplici elementi innovativi tra cui, innanzitutto, l’utilizzo della microscopia ottica come primo e più importante strumento di indagine per l’individuazione di un materiale in cui è sostanzialmente assente la terza dimensionale spaziale; in secondo luogo, vi è la considerazione che, nonostante il suo spessore e l’elevato valore di trasmittanza, pari al 97,7% della luce incidente [14], il grafene non risulti completamente trasparente alla radiazione luminosa, ma è reso visibile dalla variazione del cammino ottico del raggio luminoso, introdotta

dallo strato di ossido. La scelta di questo materiale come substrato isolante rispetto ad esempio a SiO o Al₂O₃, si spiega proprio in termini di una maggiore riflettenza che contribuisce ad incrementare la visibilità del grafene.

1.3.2.1 Struttura e proprietà del grafene

Il grafene è un materiale costituito da un singolo strato di atomi di carbonio tutti ibridizzati sp^2 , legati da forti legami σ disposti in modo tale da formare esagoni con angoli di 120° , con una distanza tra gli atomi pari a $1,42 \text{ \AA}$ (fig.14).

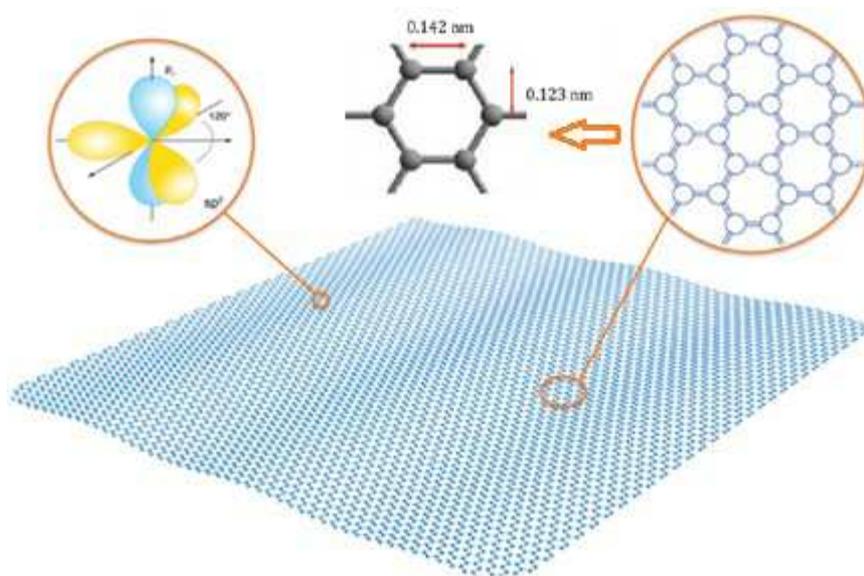


Figura 14: Struttura del grafene [13]

La struttura cristallina che ne consegue è molto simile alle celle degli alveari (*honeycomb*), e può essere vista come una serie “infinita” di anelli benzenici condensati. Esso è il primo vero esempio di materiale cristallino bidimensionale; tale bidimensionalità viene mantenuta fino ad un massimo di 10 strati, sebbene le proprietà cambino a seconda del loro numero. Per strati superiori a dieci il materiale viene considerato come un sottile strato di grafite. Ogni elettrone appartenente all’orbitale p non coinvolto nell’ibridazione sp^2 viene messo in condivisione con gli altri atomi e fa parte di una banda π semipiena, il grafene è perciò un materiale semiconduttore zero-gap. L’interesse nel rivoluzionario strato monoatomico è confermato dalla crescita esponenziale degli studi sull’argomento tanto da affermare che questo innovativo ambito di ricerca risulta, a tutt’oggi, tra i più esplorati al mondo, non solo da un punto di vista

prettamente sperimentale, ma anche da un punto di vista teorico. Il grafene si può considerare la struttura di base per tutti gli allotropi del carbonio, infatti, la grafite è un insieme di strati di grafene sovrapposti l'uno sull'altro con una distanza tra gli strati pari a $3,35 \text{ \AA}$, legati da deboli forze di tipo Van der Waals; i nanotubi di carbonio sono strutture unidimensionali ottenute avvolgendo uno strato di grafene a forma di cilindro, mentre il fullerene si ottiene ripiegando su se stesso, in forma sferica, il foglio di grafene (fig.15).

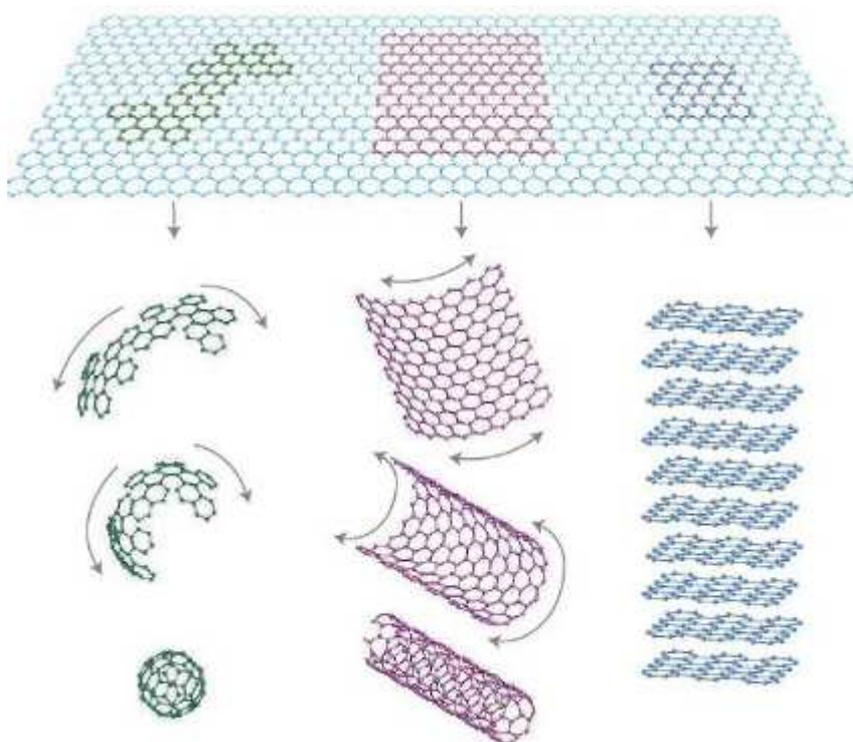


Figura 15: Il grafene è il *building block* di tutte le forme grafitiche [13]

Le proprietà del grafene sono determinate principalmente dalla sua conformazione strutturale, in particolare da due caratteristiche uniche che influenzano le sue proprietà. La prima è la perfezione strutturale, esso è costituito unicamente da atomi di carbonio uniti tra loro da legami forti e allo stesso tempo flessibili, che formano una struttura cristallina priva di difetti. La seconda peculiarità è che gli elettroni si comportano come particelle prive di massa, come i fotoni, con un'elevatissima mobilità degli elettroni (μ). Le più importanti proprietà del grafene sono riportate di seguito:

- *proprietà elettriche:* gli elettroni degli atomi di carbonio essendo confinati a muoversi nel piano bidimensionale entro una rete ad elevata simmetria esagonale, si trovano infatti nelle condizioni simili a quelle della superconduzione a bassa dispersione di energia. Tale

caratteristica costituisce la proprietà ideale per un conduttore e, unita alle dimensioni nanoscopiche, giustificano l'interesse riversato da parte dell'industria elettronica in questo rivoluzionario materiale. La capacità di conduzione elettrica del grafene è superiore dalle 10 alle 100 volte quella dei conduttori tradizionali, in cui gli elettroni collidendo con gli atomi dissipano la propria energia come calore. Quindi, grazie alle sue proprietà elettriche, le applicazioni più promettenti del grafene sono legate all'elettronica vista la combinazione nello stesso materiale delle caratteristiche richieste al conduttore ideale, come il più basso valore di resistività ($\sim 1,0 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$), inferiore a quella dell'argento ($1,59 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$), e l'elevata densità di corrente che vi può fluire ($>10^8 \text{ A/cm}^2$);

- *proprietà ottiche*: il grafene nella regione visibile dello spettro assorbe una frazione significativa della luce bianca incidente pari al 2,3 % ed è pertanto visibile anche ad una semplice osservazione al microscopio ottico. Il grafene è quasi trasparente non solo alla luce visibile, ma anche all'infrarosso e all'ultravioletto, quindi potrebbe essere molto adatto per la produzione di touch-screen stampabili su fogli di plastica invece che di vetro, pannelli solari e celle solari sostituendo così i più fragili e costosi ossidi di indio-stagno;
- *proprietà termiche*: i valori di conducibilità termica ottenuti sperimentalmente per lo strato di grafene a temperatura ambiente variano nell'intervallo 4800-5300 W/mK e, confrontato con quello del diamante (1000-2200 W/mK), evidenzia come il grafene risulti il migliore conduttore di calore presente in natura [15], parecchio più alta di quella del rame che è il miglior metallo conduttore di calore. La differenza tra la conducibilità termica del grafene e quella della grafite, circa cinque volte inferiore, è dovuta alla struttura bidimensionale del primo;
- *proprietà meccaniche*: con un modulo di Young pari a 1 TPa ed un carico di rottura di 130 GPa [16], il grafene è uno dei materiali più forti e resistenti mai testati. Esso mostra simultaneamente proprietà solitamente contrastanti quali un'elevata flessibilità (che porta alla formazione di strutture ripiegate su se stesse) e la fragilità (per alti carichi si frattura come un materiale vetroso). Tramite misure di Atomic Force Microscopy (AFM) è possibile osservare come la durezza del grafene sia superiore a quella del diamante e almeno cento volte maggiore rispetto all'acciaio. In aggiunta a ciò il grafene è anche molto estensibile, fino al 20% della lunghezza iniziale. Queste proprietà sono molto interessanti per applicazioni nel campo di nuovi materiali compositi estremamente resistenti e tuttavia flessibili. Il parametro fisico che esprime la misura della rigidità di un

solido è il modulo di Young (E), una caratteristica propria di ogni materiale poiché dipende dalle forze interatomiche ed, in generale, è utilizzato nei mezzi continui ed isotropi per definire le proprietà meccaniche [17]. Tale grandezza è data dal rapporto tra il tensore della tensione meccanica applicata al materiale, detto anche tensore di stress (σ), e quello della deformazione subita (ϵ). Se i due tensori sono uni-assiali, si ha lungo l'asse x, /3/:

$$E = \frac{\sigma_x}{\epsilon_x} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E_S}{\partial \epsilon_x^2} \right)_{E_0}$$

dove V_0 è il volume di equilibrio ed E_S è l'energia di deformazione. Nel caso del grafene, ha più senso considerare la rigidità nel piano piuttosto che quella 3D, a causa della bi-dimensionalità del materiale, cosicché, /4/:

$$E = \frac{1}{A_0} \left(\frac{\partial^2 E_S}{\partial \epsilon_x^2} \right)_{E_0}$$

dove si normalizza per la superficie all'equilibrio.

Tuttavia, i valori sperimentali riportati da molti autori, possono variare in un ampio intervallo, a causa della difficoltà di determinare la precisa geometria del campione di grafene, la tensione nei punti di contatto della membrana con la struttura di supporto e per la densità intrinseca dei difetti del materiale, mai completamente nulla;

- *proprietà chimiche*: oltre che adsorbire e desorbire sulla sua superficie diverse specie chimiche, il grafene può anche essere funzionalizzato con diversi gruppi, per esempio OH^- o F^- , per dare ossido di grafene o grafene fluorurato. L'area superficiale teorica del grafene è altissima: $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [18], inoltre esso è impermeabile ai gas standard incluso l'elio.

Grazie a queste straordinarie proprietà, il grafene è diventato negli ultimi venti anni, uno degli argomenti più caldi della ricerca, come viene dimostrato dall'incremento delle pubblicazioni (fig.16).

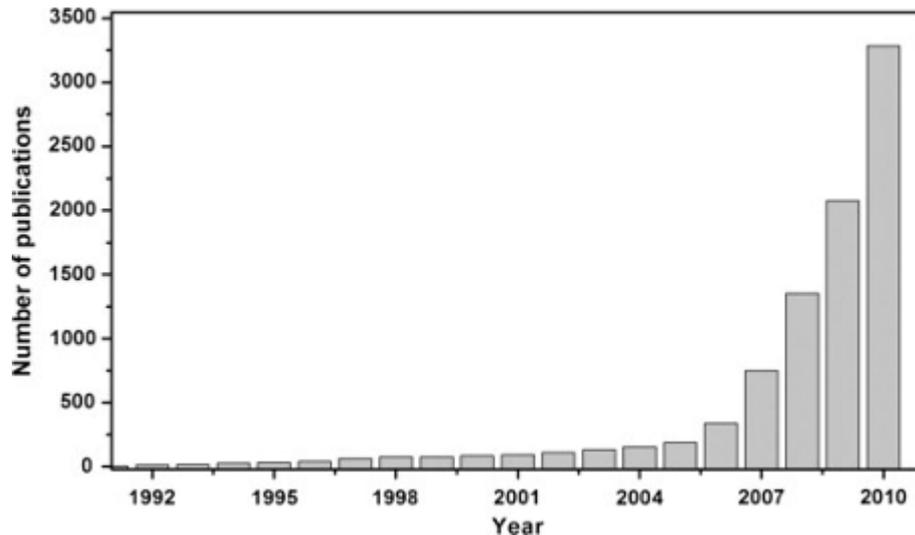


Figura 16: Numero di pubblicazioni relative al grafene negli ultimi venti anni [16]

1.3.2.2 Applicazioni del grafene

L'elevata conduttività termica del grafene è una delle proprietà più interessanti dal punto di vista applicativo, ed il suo utilizzo per la costruzione di circuiti elettronici sempre più piccoli costituiti da elementi nanometrici è sicuramente uno dei campi applicativi più studiati. I transistor a base di grafene [19], risulterebbero molto più veloci rispetto a quelli di silicio tuttora utilizzati, infatti la velocità e l'efficienza energetica dipendono dalle dimensioni; col silicio le dimensioni minime consentite per il funzionamento sono molto maggiori, mentre utilizzando il grafene si potrebbero ottenere dei chip molto più piccoli. Un'interessante applicazione del grafene è la sua capacità di agire come condensatore per accumulare energia elettrica prodotta da celle solari [20]. Questi supercondensatori basati su grafene mostrano una densità di energia specifica di 85,6 Wh/kg a temperatura ambiente e 136 Wh/kg a 80 °C, che è simile a quella delle batterie nichel-idruri metallici. La principale differenza è che i supercondensatori possono essere riutilizzati un numero indefinito di volte e possono essere caricati e scaricati in maniera estremamente veloce. Numerosi sono anche gli studi che riguardano l'impiego del grafene per lo stoccaggio d'idrogeno nelle celle a combustibile. Simulazioni indicano che quando uno strato di grafene viene compresso lateralmente formando ondulazioni con creste e valli, l'idrogeno aderisce chimicamente alle creste delle onde. L'idrogeno ha una forte affinità per le zone convesse del grafene e poca per quelle concave e ciò accade perché l'energia del legame è proporzionale alla curvatura del reticolo atomico. Invertendo successivamente la curvatura del grafene diventa possibile rilasciare l'idrogeno.

Poiché il grafene è quasi trasparente, esso può essere usato in innovativi materiali conduttori (dispositivi optoelettronici) in cui è richiesta tale proprietà, quali LED, celle fotovoltaiche e display a cristalli liquidi, ottenendo sistemi più forti e flessibili, con dimensioni minori, altamente conduttivi e con bassissima densità. Recenti ricerche hanno mostrato che la particolare struttura molecolare del grafene permette di utilizzarlo nel processo di desalinizzazione dell'acqua [21]. Infatti il grafene, grazie alle dimensioni dei suoi pori è in grado di impedire il passaggio delle molecole di NaCl, lasciando invece passare le molecole d'acqua, realizzando così una sorta di setaccio molecolare. Nelle simulazioni realizzate, il grafene nanoporoso si è dimostrato essere in grado di ottenere la desalinizzazione dell'acqua marina con un metodo centinaia di volte più efficiente delle tradizionali tecniche di osmosi inversa e ad un costo energetico più basso. Questi ultimi sistemi richiedono una pressione elevatissima (e quindi un alto consumo di energia) per forzare l'acqua attraverso membrane che sono circa un migliaio di volte più spesse del grafene. Al contrario con un foglio di grafene si potrebbe operare a pressioni molto più basse e purificare l'acqua ad un costo inferiore. In letteratura sono riportate molte altre possibili applicazioni del grafene, oltre a quelle appena nominate, dall'utilizzo in processi di distillazione, alla messa a punto di apparecchi per applicazioni biomediche fino all'azione antibatterica per scopi legati all'igiene e alla conservazione dei cibi. Infine anche i polimeri possono essere usati in queste applicazioni, infatti introducendo nel materiale quantità di grafene o di nanostrutture basate sul grafene, parecchio minori allo 1% in peso, si ottiene un notevole incremento delle proprietà meccaniche [22]. L'introduzione di una nanocarica all'interno della matrice polimerica dà origine a una forte interazione tra le due componenti, che porta ad un miglioramento delle proprietà meccaniche, termiche e di barriera del materiale.. Questa sembra l'applicazione più immediata, infatti numerosi nanocompositi con grafene sono stati già ottenuti con ossido di grafite oppure con la sua forma ridotta.

1.3.2.3 Funzionalizzazione del grafene

Nonostante le possibili applicazioni di questo materiale e l'ampia ricerca svolta fino ad oggi, esistono ancora diversi problemi da superare per sfruttare totalmente le sue grandi potenzialità, come ad esempio la mancanza di opportuni metodi per produrre grafene su larga scala e per creare delle nanostrutture (*pattern*) di grafene ben definite. Inoltre se da

un lato il grafene presenta un'elevata conducibilità elettrica grazie all'estesa condensazione π , dall'altro per un suo impiego come semiconduttore, capace di soppiantare il silicio, è necessaria la creazione di una gap energetico tra le due bande elettroniche. Un'ulteriore complicazione nella processabilità del grafene è costituita dalla sua scarsa solubilità in solventi organici e dalla sua alta tendenza ad aggregare in soluzioni acquose. Questi problemi rendono difficoltosi anche gli usi relativamente più semplici del grafene come l'integrazione con matrici polimeriche e altri substrati, inclusi quelli di tipo biologico. Apparentemente, per queste applicazioni è infatti indispensabile un'alterazione delle proprietà della superficie del grafene in modo da ottenere delle dispersioni stabili in vari solventi.

Nel caso del grafene si è visto che la modifica chimica della struttura permette sia il cambiamento e il controllo delle proprietà elettroniche attraverso la formazione di un gap energetico tra la banda di valenza e quella di conduzione, che l'aumento della solubilità nei comuni solventi organici e della compatibilità con vari polimeri o altri substrati. Quest'ultima caratteristica è risultata finora indispensabile ad esempio per l'impiego del grafene in dispositivi a cristalli liquidi, in polimeri compositi o in materiali per l'immagazzinamento dell'energia. Le funzionalizzazioni chimiche del grafene possono essere suddivise in due categorie: modifiche covalenti e non covalenti. In quest'ultimo tipo di approccio è possibile ancorare piccole molecole organiche sulla superficie del grafene, sfruttando le interazioni elettrostatiche deboli (forze di van der Waals e/o interazioni π - π) senza distruggere l'estesa coniugazione π . La funzionalizzazione covalente rappresenta invece un metodo con cui è possibile modificare notevolmente la struttura geometrica ed elettronica del grafene, attraverso la formazione di veri e propri legami covalenti. Quest'ultimi possono coinvolgere in linea di principio atomi di carbonio che si trovano nel piano o nei bordi del grafene e che risultano strutturalmente differenti, determinando comunque in entrambi i casi una re-ibridazione da sp^2 a sp^3 dell'atomo di carbonio interessato. Durante l'addizione covalente, gli atomi di carbonio interni che sono vincolati nel piano devono sporgersi fuori dal piano per adottare una geometria tetraedrica sp^3 , introducendo una tensione nel piano e aumentando notevolmente l'energia della struttura. Viceversa, gli atomi di carbonio dei bordi possono invece adottare geometrie tetraedriche più liberamente. È per questo motivo che i carboni esterni sono i siti preferenziali per l'addizione covalente. Le funzionalizzazioni covalenti possono essere convenientemente suddivise sulla base del tipo di substrato di grafene utilizzato che può essere ossido di grafene (GO) o grafene puro. Queste due metodologie

si differenziano per il tipo di pretrattamento applicato sulla grafite di partenza, che mira ad agevolare l'esfoliazione dei vari strati di grafene e all'ottenimento di sospensioni stabili, più facilmente processabili.

1.3.2.4 Metodi di produzione del grafene

In letteratura vengono riportate diverse tecniche per la produzione del grafene (tab.1). Prima tra tutte l'esfoliazione meccanica della grafite, che consiste nella applicazione di una forza sulla superficie di cristalli di grafite altamente orientata (HOPG), per staccare e dispiegare gli strati cristallini fino ad ottenere il singolo strato. I primi tentativi risalgono al 1998 [13] quando l'interazione di punte per analisi AFM (Atomic Force Microscopy) e STM (Scanning Tunnelling Microscopy) con la superficie della grafite HOPG, viene sfruttata per fornire un'energia sufficiente a superare le forze di attrazione inter-piano e portare alla rimozione e isolamento dello strato monoatomico cristallino. In seguito, il gruppo di ricerca di Manchester, ha sviluppato il metodo *scotch-tape* già descritto in precedenza. L'esfoliazione micromeccanica permette di ottenere dei campioni di grafene di piccole dimensioni che, per la qualità dei campioni ottenuti, si presta perfettamente per gli studi della ricerca di base [23].

Un secondo tipo di approccio alla preparazione del grafene è la deposizione chimica da vapore, Chemical Vapour Deposition (CVD), seguita da crescita epitassiale. La tecnica CVD consente la crescita del materiale su substrati metallici, generalmente di nichel (Ni) o rame (Cu), utilizzando una miscela di idrocarburi precursori, come il metano o l'etilene in presenza di H_2 e ad una temperatura compresa tra i $700^\circ-1000^\circ C$ [24]. Un ulteriore metodo è la crescita epitassiale su superfici isolanti elettriche di SiC che avviene per desorbimento termico di Si, portando lo stesso substrato a temperatura $1200^\circ-2000^\circ C$ in ultra-alto vuoto, sebbene risultati soddisfacenti si ottengano anche a pressione atmosferica. Nonostante queste ultime due tecniche permettano di ottenere film delle dimensioni laterali dell'ordine del centimetro, nel caso della CVD, ad esempio, le sfoglie richiedono il trasferimento su substrati isolanti per poter essere utilizzate nelle applicazioni, mentre su SiC si ottengono cristalli di grafene composti da una moltitudine di piccoli domini, poco omogenei tra loro. I metodi CVD e di crescita epitassiale sono entrambi del tipo bottom-up. Un'ulteriore tipologia di preparazione si basa sull'ottenimento di sospensioni colloidali di grafene. Questo metodo, top-down, si basa

sull'esfoliazione di grafite, derivati della grafite (es. ossido di grafite) o prodotti di intercalazione della grafite. Il grafene è stato prodotto anche partendo direttamente dalla grafite in polvere. Il metodo originario [25] era basato sulla sonicazione in solventi quali *N*-metilpirrolidone, dimetilacetammide, γ -butirrolattone. Più in generale, esso si basa sull'utilizzo di solventi che hanno energie coesive simili all'energia superficiale del grafene [26]; tuttavia le concentrazioni e le rese sono piuttosto basse. Dopo questo primo lavoro, il metodo è stato migliorato aumentando il tempo di sonicazione o usando altri mezzi disperdenti quali tensioattivi, liquidi ionici, superacidi, e solventi bassobollenti. Questi metodi forniscono rese in *monolayer* che possono arrivare fino al 50% in peso. Tuttavia, questi solventi sono costosi e richiedono particolare attenzione nel maneggiarli. Il problema principale di questi processi è però lo scarso controllo che si riesce ad avere sul numero di strati dei fogli di grafite dispersi, che si traduce in un'elevata polidispersità della sospensione.

Tabella 1: Metodi di produzione del grafene con le rispettive caratteristiche

Metodo	Esfoliazione micromeccanica	Riduzione del GO	Crescita sui substrati metallici	Desorbimento del Si da SiC	Esfoliazione diretta della grafite	CVD
Qualità dei fiocchi	buona	Presenza di O residuo	buona	buona	buona	buona
Dimensioni	10-100 μm	Da nm a μm	∞	Dimensioni del wafer di SiC	da nm a μm	100-300 nm
Trasferibilità	si	si	Si (Ni e Cu)	no	si	si
Scalabilità	no	si	si	si	si	forse

1.3.3 Ossido di grafene (GO) e proprietà strutturali

L'ossido di grafite è stato sintetizzato per la prima volta dal chimico inglese Brodie nel 1859, trattando dei fiocchi di grafite con una miscela di clorato di potassio (KClO_3) e acido nitrico (HNO_3) fumante, in modo da introdurre dei gruppi polari sulla superficie della grafite ed ampliando così la distanza interstrato dei piani di grafene. Nel 1957 Hummers e Offeman svilupparono un processo che è ancora oggi ampiamente utilizzato in quanto maggiormente sicuro, veloce e efficiente per ossidare la grafite. Si utilizza una miscela di acido solforico (H_2SO_4), nitrato di sodio (NaNO_3) e permanganato di potassio

(KMnO_4), [27]. L'ossido di grafite è un materiale composto da strati di fogli di grafene ossigenato idrofilico sostenuto da gruppi funzionali di ossigeno sui loro piani basali e sugli spigoli. L'ossido di grafene (fig.17), che è l'analogo del grafene, è un composto di colore nero opaco contenente ossigeno, carbonio e in misura minore idrogeno, nel quale il carbonio si trova in prevalenza nella struttura lamellare multistrato tipica della grafite, viene solitamente ottenuto dall'esfoliazione di ossido di grafite.

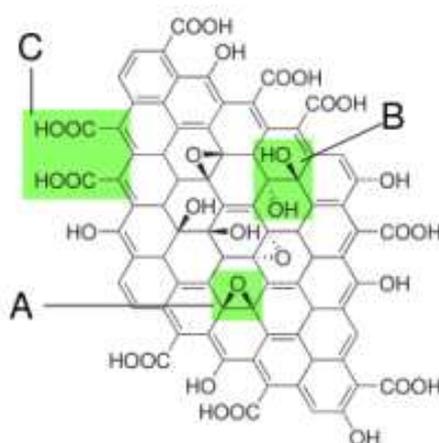


Figura 17 : Foglio di ossido di grafene con evidenziati i gruppi funzionali. Si notano in particolare **A**: gruppo epossidico, **B**: gruppo idrossilico, **C**: gruppi carbonilici.

L'ossigeno è presente in quantità variabile e legato alla struttura carboniosa dando luogo a diversi gruppi funzionali, l'idrogeno satura le valenze del carbonio lungo il perimetro della lamella grafiteica o entra a far parte dei gruppi funzionali. Le numerose funzionalità ossigenate presenti nell'ossido di grafene alterano le interazioni di van der Waals tra i vari strati, rendendoli fortemente idrofili e consentendo l'intercalazione di molecole d'acqua. Analogamente alla grafite, anche l'ossido di grafite è composto da una serie di fogli impilati l'uno sull'altro, con una distanza tra un foglio e l'altro che varia da 5 a 10 Å dipendente dall'umidità relativa. Relativamente alla struttura chimica dell'ossido di grafite, ancora oggi non esiste un modello univoco. Ciò è dovuto da un lato alla complessità del materiale in questione e al suo carattere amorfo e dall'altro alla mancanza di precise tecniche analitiche per la caratterizzazione di questi sistemi. Nell'ossido di grafite al contrario del grafene puro, la rete di legami tra i carboni sp^2 è fortemente distrutta e una significativa frazione di quest'ultimi è legata a gruppi ossigenati. Originariamente Hofmann ed Holst proposero nel 1939 una struttura (fig.18) in cui l'ossigeno è legato agli atomi di carbonio attraverso legami epossidici e avente una formula empirica ideale di C_2O , [28].

Hofmann

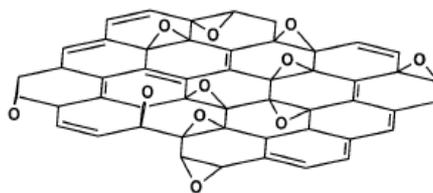


Figura 18: Struttura dell'ossido di grafite proposta da Hofmann [28]

Successivamente Ruess propose uno strato rugoso di carboni costituito da cicloesani condensati in cui il quarto legame degli atomi di carbonio saturi è condiviso con dei gruppi ossidrilici assiali e contenente gruppi epossidici in posizione 1,3. Questo modello fu il primo a considerare il contenuto di idrogeno nell'ossido di grafite (fig.19), [28].

Ruess

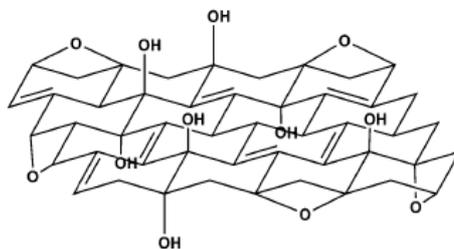


Figura 19: Struttura dell'ossido di grafite proposta da Ruess [28]

Nel 1969, Scholz e Boehm ipotizzarono l'assenza di ossigeni eterei e la presenza di strati di carbonio corrugati costituiti da strutture chinoniche (fig.20), [28].

Scholz-Boehm

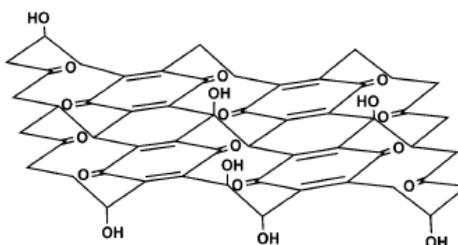


Figura 20: Struttura dell'ossido di grafite proposta da Scholz-Boehm [28]

Un altro modello di rilievo è quello proposto da Nakajima e Matsuo in cui si assume una struttura simile a quella del poli(monofluoruro di dicarbonio) (C₂F)_n, fig.21, [28].

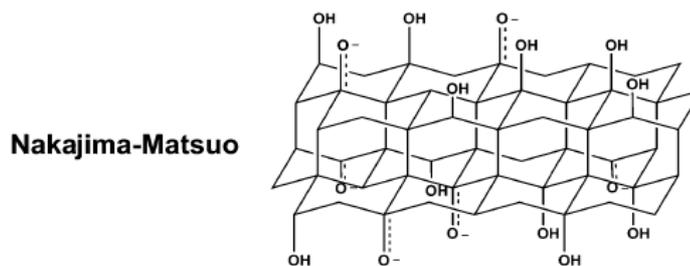


Figura 21: Struttura dell'ossido di grafite proposta da Nakajima-Matsuo [28]

Il modello più recente e attualmente più attendibile è quello proposto da Lerf e Klinowski (fig.22), basato su studi avanzati di NMR allo stato solido, che descrive il GO come un materiale formato da regioni in cui si ha una struttura aromatica piatta con anelli benzenici non ossidati, separate tra loro da regioni alifatiche contenenti gruppi epossidici, ossidrilici e doppi legami; ogni strato termina poi con gruppi alcolici o $-COOH$, in accordo con i dati spettroscopici IR [28].

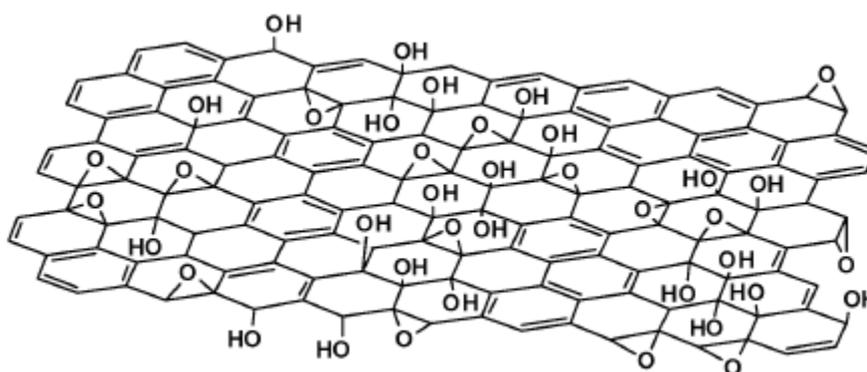


Figura 22: Struttura dell'ossido di grafite proposta da Lerf-Klinowski [28]

I diversi gruppi ossidrilici determinano la formazione di forti legami ad idrogeno con le funzionalità epossidiche, contribuendo significativamente alla sovrapposizione dei vari strati di GO. Il GO è dunque polare e può essere completamente esfoliato per trattamento con ultrasuoni in solventi acquosi [29] o organici polari per sonicazione o attraverso agitazione di una miscela acqua/ossido di grafite per un tempo sufficientemente lungo, cedendo sospensioni quasi interamente individuali di fogli di ossido di grafene con uno spessore laterale di dimensioni approssimativamente di $1 \mu\text{m}$. La potenza del bagno di sonicazione ha un ruolo fondamentale poiché, se troppo elevata, può determinare la rottura dei fogli di grafene. Dopo la sonicazione, si ottiene un liquido costituito da una fase omogenea e da un gran numero di aggregati macroscopici che possono essere separati attraverso un'operazione di centrifugazione. L'esfoliazione risulta più semplice

in acqua debolmente basica e con una bassa concentrazione di elettroliti; nel caso invece di condizioni leggermente acide e con un'alta concentrazione di elettroliti, l'idratazione è fortemente compromessa e la distanza massima osservata tra gli strati di ossido di grafene è pari a circa 12 Å. Un gran numero di lavori riporta i risultati ottenuti attraverso l'esfoliazione di GO, anche se il limite principale del materiale che ne deriva è l'alta densità di difetti. Infatti, l'ossido di grafite, risulta chimicamente funzionalizzato ed i piani hanno una distanza tra loro molto maggiore di quella esistente tra i piani della grafite. Quest'ultima proprietà facilita la separazione dopo la sonicazione [30], mentre la presenza di diversi gruppi funzionali distrugge la struttura elettronica del grafene in seguito alla creazione dei legami sp^3 . Sebbene il GO sia di per sé non conduttore, l'ossidazione della grafite produce un materiale in cui la struttura aromatica è compromessa, infatti il GO è un isolante e risulta anche fortemente idrofilico tanto da essere molto stabile in acqua. Per ripristinare almeno in parte la conducibilità elettrica del grafene è necessaria la riduzione del GO, che può essere effettuata utilizzando agenti riducenti (idrazina [31], idrochinone, NaBH_4), metodi termici e trattamenti con raggi UV in presenza di TiO_2 , ma tale processo lo lascia ancora con molti difetti al suo interno. Ciò è dovuto alla forza di interazione tra l'acqua e i "contenitori" di ossigeno (epossido e idrossile), funzionalità introdotta nel piano basale durante l'ossidazione. L'idrofilia porta l'acqua a intercalare facilmente tra i fogli e a disperderli come individuali. Tuttavia, la riduzione dell'ossido di grafene non è mai completa, l'analisi elementare mostra infatti sempre la presenza di ossigeno, per cui non si riesce mai ad ottenere un materiale analogo al grafene, sia dal punto di vista elettrico che di stabilità termica. Il materiale che si ottiene dopo il processo di ossidazione-riduzione (fig.23), è chiamato *chemically reduced graphene* (CRG).

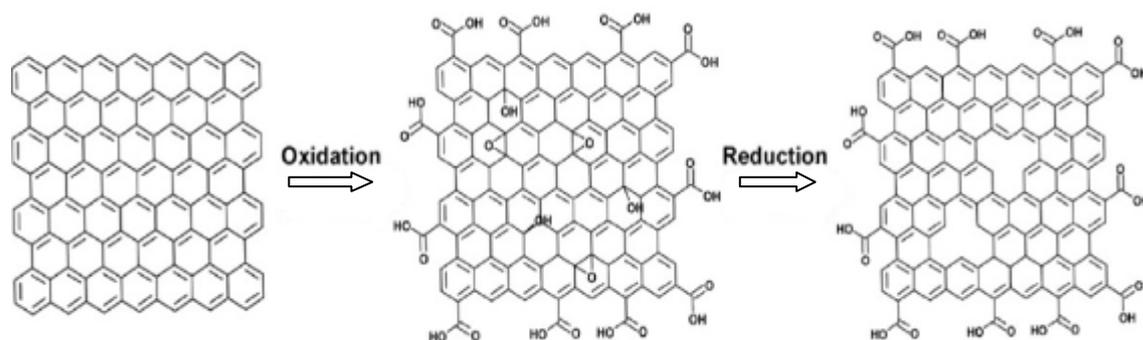


Figura 23: Struttura del grafene, dell'ossido di grafene e del grafene chimicamente ridotto [32]

In conclusione, la struttura e le proprietà dell'ossido di grafene dipendono notevolmente dalla natura dei materiali di partenza (in particolare dalla grafite) e dalla tipologia di ossidazione impiegata che ne determina l'entità. Recentemente, l'ossido di grafene ha guadagnato parecchia attenzione perché è facile da funzionalizzare, inoltre i fogli di ossido di grafene sono significativamente più compatibili con i polimeri organici. Per questo motivo, il GO sta suscitando notevole attenzione come riempitivo nei nanocompositi polimerici.

2. Scopo della tesi

Fin dalla loro scoperta avvenuta nel 1937 ad opera di Otto Bayer [1], i poliuretani hanno avuto un ruolo importante sia per uso industriale che per uso domestico. Sono materiali polimerici sintetizzati mediante poliaddizione e caratterizzati dalla presenza del gruppo uretanico [R-NH-CO-O-R']. Il gruppo R, appartenente al monomero bifunzionale contenente gruppi isocianati (-NCO), e il gruppo R', appartenente al diolo (monomero con gruppi ossidrili (-OH)), influenzano notevolmente le proprietà del polimero finale. I poliuretani sono ottenuti in presenza di catalizzatori per aumentare la velocità della reazione e di vari additivi per conferire determinate caratteristiche, solitamente: surfactanti per abbassare la tensione superficiale, agenti espandenti (nel caso in cui si voglia aumentare il volume o la qualità delle schiume poliuretatiche) e ritardanti di fiamma. Dal momento che la natura dei suoi componenti può essere ampiamente varia, si evince che questi polimeri trovano applicazioni in diversi settori merceologici, quali schiume (che sono flessibili o rigide a seconda del grado di reticolazione), elastomeri termoplastici, rivestimenti protettivi, finte pelli ed adesivi.

Il XXI secolo, dopo le ere del carbone e del silicio, può essere definito l'inizio dell'era del grafene, visto che la grafite, l'allotropo del carbonio da cui si origina il grafene, è un materiale povero e, soprattutto, abbondante in natura. Il grafene è un materiale bidimensionale costituito da un singolo strato di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 e strettamente impaccati in una struttura a nido d'ape. L'isolamento e la caratterizzazione del grafene è abbastanza recente, risale al 2004 [11]: sebbene fosse già ben noto, in quanto costituente dei piani della grafite, si pensava che fosse impossibile isolarlo poiché ritenuto termodinamicamente instabile [9]. L'importanza di tale risultato è testimoniata dall'attribuzione del premio Nobel per la Fisica nel 2010 a Konstantin Novoselov e Andre Geim, e dall'esplosione del numero di pubblicazioni su questo argomento. Le proprietà elettriche, termiche, meccaniche e ottiche del grafene sono eccezionali e si riflettono nella vasta gamma di potenziali applicazioni a cui questo nanomateriale può essere destinato. Queste vanno dall'elettronica (transistor, circuiti integrati, processori, LED) all'ottica (display, touchscreen), alle energie rinnovabili (componenti per celle fotovoltaiche ed immagazzinamento di idrogeno), alla sensoristica, alle applicazioni biomediche, all'ingegneria dei materiali (materiali nanocompositi). L'ossido di grafene (GO) è un materiale stratificato prodotto dall'ossidazione di cristalli di grafite con una

miscela di acido solforico, nitrato di sodio e permanganato di potassio (metodo Hummers-Offerman) [27]. A differenza del grafene, l'ossido di grafene è fortemente ossigenato, reca gruppi funzionali ossidrilici ed epossidici sui piani basali, che sono dei punti di attacco ottimali per la funzionalizzazione e la compatibilizzazione del grafene con la matrice polimerica, oltre a gruppi carbonilici e carbossilici situati ai bordi dei piani. La presenza di questi gruppi funzionali rende l'ossido di grafene fortemente idrofilo e quindi facilmente disperdibile in acqua. Una delle applicazioni più promettenti di questo materiale è nei nanocompositi polimerici, ovvero materiali a matrice polimerica che incorporano materiali riempitivi nanodimensionali. L'interesse per i nanocompositi risale a quando la Toyota Motor Corporation ha dimostrato i miglioramenti ottenuti utilizzando la montmorillonite come nanoriempitivo in una matrice di Nylon 6 [33]. In questo lavoro, l'ossido di grafene, è stato introdotto e disperso in matrici polimeriche ottenendo un generale beneficio sulle proprietà dei materiali polimerici risultanti: l'introduzione di una nanocarica (*filler*) all'interno della matrice polimerica dà origine a una forte interazione tra le due componenti, i nanocompositi grafene-polimero hanno mostrato notevoli miglioramenti delle proprietà meccaniche, di stabilità termica e di barriera del materiale. Grazie alle dimensioni estremamente ridotte della carica e della sua elevata area superficiale, che garantisce una elevata interazione interfacciale polimero/riempitivo, basse quantità di nanocariche sono in grado di modificare pesantemente le proprietà della matrice migliorandone notevolmente le performance, così da ottenere notevoli incrementi prestazionali nel polimero, minimizzando inoltre gli effetti indesiderati come l'aumento della densità, la diminuzione della lavorabilità e l'alterazione delle proprietà di resistenza all'urto e di aspetto superficiale del polimero che si osservano nel caso dei materiali compositi tradizionali. In particolare, nuovi nanocompositi che incorporano fogli funzionalizzati di grafene esfoliato presentano straordinarie proprietà termiche e meccaniche, simili o anche migliori a quelle dei polimeri contenenti nanotubi di carbonio a singola parete.

I metodi top-down, basati sull'esfoliazione/separazione della grafite sia naturale che modificata sono quelli più utilizzati per la produzione di nanocompositi con grafene, poiché permettono una produzione su larga scala; in particolare, fino ad ora la maggior parte di questi materiali è stata prodotta a partire dall'ossido di grafene (GO), che è stato introdotto nelle matrici polimeriche sia direttamente che dopo riduzione o modificazione chimica. L'ossido di grafene è oggetto di ricerca in diverse parti del mondo e sta prendendo sempre più piede in molti settori industriali. Un problema tecnologico legato

al grafene è che, essendo costituito da fogli piatti, tende a riaggregarsi e a perdere la sua natura di nanocarica, soprattutto dopo essere stato sottoposto a riduzione. In genere per prevenire questo comportamento si utilizzano dei surfactanti per stabilizzare le particelle in sospensione, oppure si introducono dei polimeri prima di effettuare la riduzione. Il meccanismo di interazione tra polimero e grafene dipende da numerosi fattori, quali polarità, peso molecolare, idrofobicità e gruppi reattivi del polimero, del grafene e dell'eventuale solvente. Su scala industriale il costo per ottenere materiali polimerici rinforzati con grafene o ossido di grafene è ancora troppo elevato a causa della mancanza di una tecnica d'essfoliazione a basso costo. La Commissione Europea poche settimane fa ha lanciato *Graphene*, un progetto di innovazione tecnologica basata sul grafene, che non ha precedenti nella storia: dieci anni di ricerca e un finanziamento di un miliardo di euro, che coinvolge 126 gruppi di ricerca di 17 paesi dell'UE.

In questo contesto, nel lavoro di tesi sperimentale, realizzato presso il CNR sede di Bologna, nella sezione "ISOF Istituto per la Fotoreattività e la Sintesi Organica" e il Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna, si è studiata la possibilità di aggiungere il GO in matrice poliuretanicca al fine di migliorarne le proprietà.

Un precedente e preliminare lavoro di tesi [34] aveva dimostrato questa possibilità. Per questo motivo, inizialmente ci si è dedicati alla riproducibilità dei dati sperimentali ottenuti per poi cercare l'ottimizzazione utilizzando espansi rigidi commerciali. Le attività svolte possono essere riassunte in due fasi principali

1

- Verifica dei reali miglioramenti delle proprietà e riproducibilità di risultati precedentemente ottenuti per la produzione di espansi poliuretanicci addizionati di GO.
- Aggiunta dell'ossido di grafene nella formulazione ottimale precedentemente trovata.
- Verifica della riproducibilità dei prodotti e loro caratterizzazione mediante prove meccaniche in compressione, per valutare l'incremento delle proprietà meccaniche.

- Preparazione e ottimizzazione di espansi rigidi commerciali (additivati di GO). Prove per la determinazione delle condizioni operative ottimali.
- Aggiunta del GO nella formulazione, in particolare è stata studiata la sostituzione dell'acqua con una soluzione di GO in glicole etilenico.
- Prove di sintesi: sono state eseguite diverse sintesi di espansi relativi ai formulati scelti. Le prove hanno permesso di individuare le problematiche relative a processi di miscelazione dei reagenti, e al taglio dei prodotti per la successiva caratterizzazione.
- Caratterizzazione degli espansi poliuretanicici sia per quanto riguarda le proprietà meccaniche (prove in compressione) sia per le proprietà termiche mediante DSC e di struttura chimica mediante spettroscopia IR. Inoltre è stato studiato e analizzato l'invecchiamento termico dei prodotti e sono state effettuate prove reologiche di tipo viscosimetrico.

3. Risultati e discussione

3.1 Primo step: sintesi preliminari in un reattore batch-stampo

In un precedente lavoro di tesi [34], era stata determinata dopo numerosi test utilizzando un piccolo reattore batch/stampo in acciaio, la formulazione ottimale per la preparazione di campioni di poliuretano espanso utilizzando due reagenti industriali coperti da brevetto: A (miscela di isocianati a base di TDI) e B (miscela di polioli e agente espandente). La stechiometria, riportata in tab.2, permetteva quindi di ottenere un ottimo compromesso tra espansione, omogeneità delle bolle, durezza e integrità del prodotto (fig.24):

Tabella 2: Stechiometria ottimale trovata per la sintesi degli espansi poliuretanic [34]

TDI (g)	B (g)	H ₂ O distillata (g)
5,0	1,40	0,24

Le condizioni operative e la procedura per ottenere gli espansi sono riportate nel § 5.1.1.



Figura 24: Provino intero di espanso e sua sezione

3.1.1 Sintesi in un reattore batch-stampo avente maggiori dimensioni

In seguito alla buona espansione dei prodotti, si è deciso di sostituire lo stampo cilindrico a favore di una geometria a forma di parallelepipedo di dimensioni 115x115x32 mm, così da ottenere un campione simile in geometria ai prodotti industriali (pannello), ma in

dimensioni ridotte in scala. Le condizioni operative e la procedura per ottenere gli espansi rimane la stessa, cambiano le quantità assolute dei reagenti, ma non le quantità relative, tab.3.

Tabella 3: Stechiometria utilizzata nello stampo grande

Campione	TDI (g)	B (g)	H ₂ O distillata (g)
1	46,60	13,10	2,24

Il prodotto ottenuto (fig.25), è stato tagliato in modo da ricavare diversi provini geometricamente regolari per le successive caratterizzazioni meccaniche.

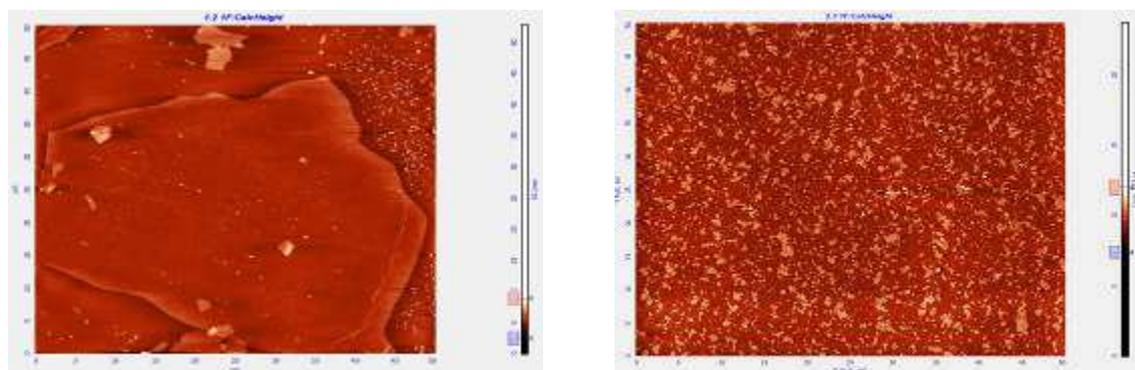


Figura 25: A sinistra, campione di pannello intero. A destra, cubetti ottenuti dal taglio del pannello.

3.1.2 Formulazione con GO

Dal momento che il GO possiede molti gruppi ossidrilici, lo si può facilmente “solubilizzare” in acqua e aggiungere in questo modo alla formulazione. Per questo motivo, l’ossido di grafene è stato quindi solubilizzato in H₂O a differente concentrazione: la prima con concentrazione di 0,5 mg/ml in peso di GO in acqua, e la seconda con 4,3 mg/ml in peso di GO in acqua. Aliquote di queste soluzioni (2,24 g di GO e acqua totali) sono state utilizzate per le prove successive in maniera tale da avere una concentrazione in peso di GO nel materiale finale dello 0,002% ($\frac{g_{GO}}{g_{totali\ reagenti}}$) utilizzando GO “diluito”, e dello 0,016% ($\frac{g_{GO}}{g_{totali\ reagenti}}$) utilizzando la soluzione di GO “concentrato”. Dal momento che il GO utilizzato ha foglietti abbastanza grandi (circa 200 μ m), è stato studiato il comportamento del poliuretano finale in funzione della dimensione dei foglietti. Per questo la soluzione contenente GO con foglietti di circa 200

μm , è stata sottoposta a sonicazione per 3 ore, riducendo così la dimensione dei foglietti a circa 8-10 μm . La riduzione dei foglietti di GO è stata monitorata mediante microscopio a forza atomica (AFM). In fig.26 sono riportate le immagini AFM dei foglietti grandi (A) e dei foglietti piccoli (B) ottenuti dopo sonicazione.



A

B

Figura 26: Differenza tra foglietti di GO prima (A) e dopo sonicazione (B) visualizzati tramite AFM.

La procedura per la sintesi dell'espanso, riportata nel § 5.1.1, rimane invariata così come le quantità dei reagenti, tranne che per l'introduzione di GO in acqua al posto della sola acqua. In particolare le formulazioni utilizzate sono descritte in tab.4:

Tabella 4: Formulazioni per prove con GO nel reattore grande

Campione	TDI (g)	B (g)	GO diluito in H ₂ O (0,5 mg/ml) sonicato (g)	GO concentrato in H ₂ O (4,3 mg/ml) sonicato (g)	GO nel materiale finale (gGO/g _{totali reagenti}) (wt%)
2	46,60	13,10	2,24	/	0,002
3	46,60	13,10	/	2,24	0,016

A causa della presenza della soluzione di GO i pannelli ottenuti sono di colore grigio chiaro, fig.27. Al tatto si nota immediatamente che la durezza dei campioni è aumentata rispetto a quello con sola acqua e che i campioni con GO concentrato e sonicato appaiono più rigidi di quelli con il GO diluito e sonicato. La distribuzione delle bolle interne non è ideale (bolle piccole e bolle grandi) a causa dell'agitazione dei reagenti non ottimale, ma comunque soddisfacente.

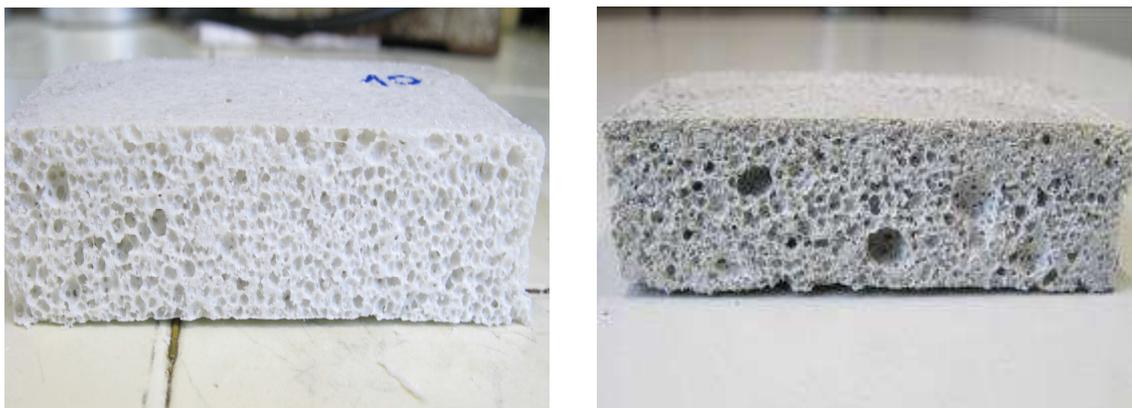


Figura 27: A sinistra, campione con GO diluito. A destra, campione con GO concentrato

3.1.3 Test meccanici in compressione

Allo scopo di studiare il comportamento meccanico degli espansi prodotti, sono state effettuate diverse prove sforzo-deformazione in modalità di compressione su provini di materiale espanso. I valori di modulo elastico e di carico massimo così ottenuti sono riportati in tab.5.

Tabella 5: Valori del modulo elastico e del carico massimo

	Ec modulo elastico		Fm carico massimo		GO nel materiale finale
	MPa	Dev.Std (MPa)	MPa	Dev.Std (MPa)	wt%
Campione 1	49	± 4	2,17	± 0,23	/
Campione 2	53	± 4	2,38	± 0,27	0,002
Campione 3	57	± 3	2,73	± 0,45	0,016

I risultati ottenuti mostrano chiaramente che la presenza del GO incrementa le caratteristiche meccaniche, rinforzandone la struttura del materiale. In particolare rispetto al bianco, il campione con GO diluito e sonicato presenta un incremento del modulo elastico di oltre il 9% e quello con GO concentrato e sonicato del 18%. Questo comportamento suggerisce che i foglietti di grafene, piccoli e omogenei tra loro a causa della sonicazione, permettono un migliore impaccamento della struttura macromolecolare aumentandone le proprietà meccaniche. Inoltre è probabile che gli stessi gruppi ossidrilici del GO reagendo con gli isocianati, incrementino la rigidità del materiale finale.

3.2 Secondo step: riproduzione ed ottimizzazione di espansi rigidi commerciali

Il progetto di tesi, di conseguenza ai confortanti risultati ottenuti nel primo step, sia in termini di riproducibilità che in termini di prestazioni meccaniche, mira a riprodurre ed ottimizzare degli espansi rigidi commerciali (additivati di GO), partendo da reagenti sperimentali coperti da brevetto: due differenti miscele di polioli con agente espandente (poliolo α) e (poliolo β) ed una miscela di isocianati (γ).

3.2.1 Messa a punto della formulazione e della preparazione dei formulati

Allo scopo di verificare e mettere a punto la formulazione migliore contenente il giusto mezzo veicolante del GO sono state effettuate una serie di prove preliminari utilizzando i due polioli e la miscela di isocianati senza e con acqua o glicole etilenico. Gli espansi trattati in questa sezione sono stati preparati seguendo il metodo descritto nel § 5.1.2. La reazione si sviluppa all'interno di vasetti in PP, in modo da poter realizzare simultaneamente un maggior numero di prove.

3.2.1.1 Formulati con poliolo α

Le fig. 28 e 29, mostrano gli studi iniziali sull'evoluzione delle prove per i formulati con il poliolo α (grado di espansione, colorazione e uniformità delle bolle) senza GO.



A: $\alpha + \gamma$

B: $\alpha + \gamma + \text{H}_2\text{O}$

C: $\alpha + \gamma + \text{glicole etilenico}$

Figura 28: Differenti tipologie di espansi poliuretanicici ottenuti con il poliolo α



A: $\alpha + \gamma$

B: $\alpha + \gamma + \text{H}_2\text{O}$

C: $\alpha + \gamma + \text{glicole etilenico}$

Figura 29: Sezioni degli espansi

Gli espansi ottenuti risultano cromaticamente differenti e con diversa omogeneità delle bolle. Dato che alla formulazione iniziale ($\alpha + \gamma$) occorre aggiungere una soluzione di GO in acqua, si è notato che l'aggiunta di acqua ha peggiorato drasticamente la stabilità chimica del prodotto: si ha una notevole accelerazione nell'espansione e ciò causa all'interno del materiale una pessima espansione delle bolle (fig.29B).

Per questo il quantitativo di acqua (che agisce da terminatore di catena e non permette lo sviluppo delle proprietà dell'espanso) è stato sostituito con del glicole etilenico ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) che avendo due gruppi OH agisce da estensore della catena polimerica favorendo così sia una corretta espansione della schiuma che una migliore omogeneità nella dimensione delle bolle, fig.29C.

3.2.1.2 Formulati con poliolo β

Le problematiche osservate nei formulati con il poliolo α si ripetono tal quali anche in queste formulazioni (similitudine tra le due miscele di polioli). Le fig. 30 e 31 mostrano le tipologie di espansi ottenuti e le relative sezioni.



A: $\beta + \gamma$

B: $\beta + \gamma + \text{H}_2\text{O}$

C: $\beta + \gamma + \text{glicole etilenico}$

Figura 30: Tipologie differenti di espansi poliuretanicici ottenuti con il poliolo β



A: $\beta + \gamma$

B: $\beta + \gamma + \text{H}_2\text{O}$

C: $\beta + \gamma + \text{glicole etilenico}$

Figura 31: Sezioni degli espansi

3.2.2 Addizione di GO in glicole etilenico ai formulati

Verificato che l'espansione migliore avviene utilizzando, come agente veicolante del GO, glicole etilenico e non acqua, sono stati preparati diversi espansi dei due polioli variando la quantità percentuale in peso di GO (bianco, 0,004wt% GO e 0,013wt% GO) al fine di determinare un trend che rispecchi sia un miglioramento delle proprietà degli

espansi che le modalità di miscelazione del formulato iniziale. Nelle figure successive (a sinistra il campione di bianco senza GO, nel centro quello con GO al 0,004wt% e a destra quello allo 0,013wt%) sono riportate le immagini degli espansi e delle relative sezioni.

La fase di miscelazione si è rivelata particolarmente critica. La casa produttrice delle materie prime suggerisce nella scheda tecnica di miscelare i reagenti a 4500 rpm per 10 secondi. Le prime prove, con entrambi i polioli sono state effettuate miscelando i reagenti a circa 1400 rpm per 30 secondi (fig. 32 e 33). In questo modo i prodotti ottenuti risultano compatti e visivamente ben omogeneizzati, ma non hanno un trend di espansione affidabile: nel caso della formulazione con poliolo alfa, (campioni 1-2-3 di fig.31 A,B,C), il provino più espanso appare quello centrale avente minore quantità di GO; nel caso della formulazione con poliolo beta (campioni 4-5-6 di fig.32 A,B,C), il bianco risulta maggiormente espanso rispetto ai due provini addizionati di GO.



Fig. 32A



Fig. 33A



Fig.32B

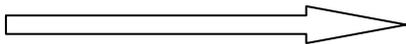


Fig.33B

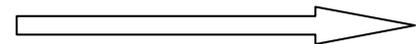




Fig.32C

Figura 32: Tipologie e sezioni di espansi poliuretanicici ottenuti dopo miscelazione a 1400 rpm con il poliolo α a quantità crescente di GO.



Fig.33C

Figura 33: Tipologie e sezioni di espansi poliuretanicici ottenuti dopo miscelazione a 1400 rpm con il poliolo β a quantità crescente di GO.

Si è cercato quindi di ottimizzare il processo di miscelazione dei reagenti aumentando la velocità di agitazione (sempre per 30 secondi) mediante l'uso di un trapano a colonna e modificando le giranti (in questo modo si sono raggiunti i 3000 rpm) e facendo le prove nel minor tempo possibile in modo da rendere uniforme il procedimento. In questo modo si è ottenuta l'espansione desiderata dei foam poliuretanicici (campioni 7-8-9 di fig.34 A,B,C con poliolo alfa e campioni 10-11-12 di fig.35 A,B,C con poliolo beta).

I bianchi in entrambi i casi (formulazioni con poliolo α e β) risultano essere i meno espansi, in successione i provini con lo 0,004 % in peso di GO ed infine quelli con lo 0,013% in peso di GO risultano essere i più espansi.



Fig. 34A



Fig. 35A



Fig. 34B

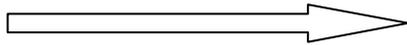


Fig. 35B

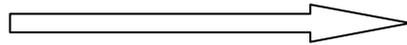


Fig. 34C



Fig. 35C

Figura 34: Tipologie e sezioni di espansi poliuretanicî ottenuti dopo miscelazione a 3000 rpm con il poliolo α a quantit  crescente di GO.

Figura 35: Tipologie e sezioni di espansi poliuretanicî ottenuti dopo miscelazione a 3000 rpm con il poliolo β a quantit  crescente di GO.

Tutti gli espansi prodotti presentano strutture interne caratterizzate da celle chiuse. La dimensione delle bolle varia da qualche millimetro nei casi delle bolle di maggiori dimensioni, fino a diametri di qualche centinaio di micrometri per le bolle pi  piccole (fig.36).



Figura 36: Superficie di un campione visualizzata mediante microscopio digitale (5X).

Per effettuare le successive prove di resistenza meccanica (sensibili alla geometria del provino) gli espansi sono stati sezionati al tornio e infine tagliati per ottenere cubetti di dimensione regolare 2x2x2 cm, (fig.37 e 38).



Figura 37: Fette e cubetti ricavati da un espanso



Figura 38: Provini ottenuti da un espanso

3.2.3 Test meccanici in compressione

Allo scopo di studiare il comportamento meccanico degli espansi prodotti, sono state effettuate diverse prove sforzo-deformazione in modalità di compressione su alcuni provini di materiale espanso. In questo modo è possibile determinare il modulo elastico (E_c) e il carico massimo (F_m) per ogni singolo provino. Per ottenere dati consistenti occorre testare almeno 5 provini per campione ed esprimere i risultati come valori medi correlati dalla loro deviazione standard. Inoltre, considerando che i vari espansi hanno peso specifico diverso è necessaria una normalizzazione sia di E_c che di F_m rispetto al peso (g); per questo i dati sperimentali ottenuti, riportati in tab.6 e in tab.7,

rispettivamente, per le formulazioni di poliolo alfa e di poliolo beta, sono espresse in MPa/g.

Tabella 6: Valori del modulo elastico e del carico massimo, formulazioni con poliolo α

	Ec normalizzato al peso		Fm normalizzato al peso		GO nel materiale finale	Densità (g/cm ³)
	MPa/g	Dev.Std (MPa/g)	MPa/g	Dev.Std (MPa/g)		
Campione 1	17	± 3	0,79	± 0,09	/	0,075
Campione 2	17	± 2	0,67	± 0,04	0,004	0,048
Campione 3	18	± 7	0,68	± 0,16	0,013	0,064
Campione 7	13	± 2	0,57	± 0,06	/	0,067
Campione 8	15	± 1	0,57	± 0,06	0,004	0,061
Campione 9	14	± 4	0,56	± 0,13	0,013	0,051

A causa probabilmente della scarsa gestione della fase di miscelazione ed espansione, i risultati ottenuti per la prima serie di espansi (campioni 1-2-3) mostrano che la presenza del GO non modifica sostanzialmente i valori ottenuti in termini di modulo elastico e peggiora i valori di Fm. I valori di carico massimo ottenuti per la seconda serie di espansi (campioni 7-8-9) restano più o meno invariati mentre i moduli elastici con GO aumentano, fig.39. In particolare il campione 8, con una percentuale in peso di GO dello 0,004%, ha un aumento di circa il 20% in termini di modulo elastico. Anche il campione 9, contenente una percentuale in peso di GO dello 0,013%, presenta un miglioramento nel valore del modulo elastico, seppur minore rispetto al campione 5 (circa l'11%).

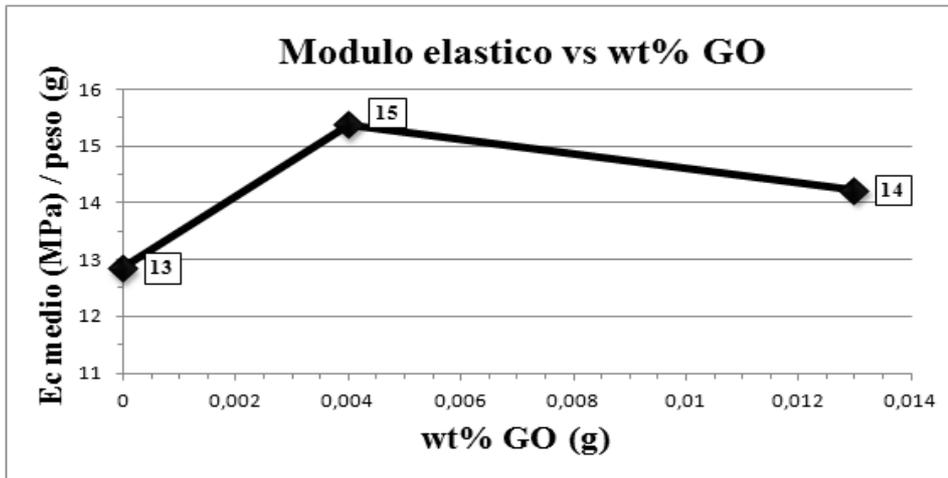


Figura 39: Andamento del modulo elastico in funzione della % in peso di GO (campioni 7-8-9)

Per quanto riguarda i provini ottenuti con il poliolo β si osserva un andamento crescente del modulo elastico all'incrementare della quantità di GO nella prima serie di espansi (campioni 4-5-6), anche se con alto valore di deviazione standard, tab.7.

Tabella 7: Valori del modulo elastico e del carico massimo, formulazione con poliolo β

	Ec normalizzato al peso		Fm normalizzato al peso		GO nel materiale finale	Densità
	MPa/g	Dev.Std (MPa/g)	MPa/g	Dev.Std (MPa/g)	wt%	(g/cm ³)
Campione 4	22	± 6	0,84	± 0,13	/	0,084
Campione 5	24	± 4	1,03	± 0,15	0,004	0,128
Campione 6	27	± 4	1,00	± 0,05	0,013	0,115
Campione 10	11	± 1	0,67	± 0,05	/	0,110
Campione 11	19	± 3	0,86	± 0,12	0,004	0,100
Campione 12	16	± 3	0,72	± 0,05	0,013	0,081

La seconda serie di espansi (campioni 10-11-12) mostra invece un incremento delle proprietà meccaniche (fig.40), simile a quanto ottenuto in precedenza nella formulazione con poliolo α . In particolare il campione 11, con una percentuale in peso di

GO dello 0,004%, ha un aumento di oltre l'80% in termini di modulo elastico. Il campione 12, contenente una percentuale in peso di GO dello 0,013%, presenta un miglioramento nel valore del modulo elastico, seppur minore rispetto al campione 11, del 48%. Anche i valori di carico massimo rispecchiano il trend osservato nei valori del modulo elastico.

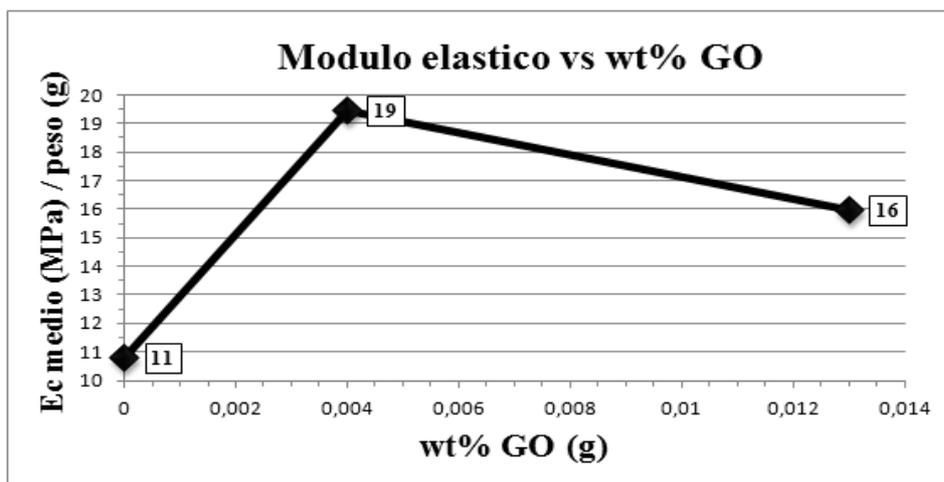


Figura 40: Andamento del modulo elastico in funzione della % in peso di GO (campioni 10-11-12)

3.2.4 Determinazione della viscosità dei formulati (tempo di gelificazione)

Allo scopo di valutare l'influenza del grado di reticolazione sulla viscosità e l'eventuale effetto della presenza o meno di GO, i vari formulati composti sono stati sottoposti a misure di viscosità a temperatura ambiente al variare del tempo mediante un viscosimetro rotazionale. In generale, può essere affermato che con il passare del tempo la viscosità aumenta a causa delle reazioni tra isocianato e poliolo (polimerizzazione) con il grado di reticolazione (fig. 41 e 42). In questo modo è possibile osservare che le formulazioni con poliolo α (fig.41) necessitano di un maggior tempo, più di un minuto, per gelificare e quindi per reticolare, rispetto alle formulazioni con poliolo β , (fig.42). La presenza del GO fa aumentare la viscosità dei prodotti prima del punto di gelificazione.

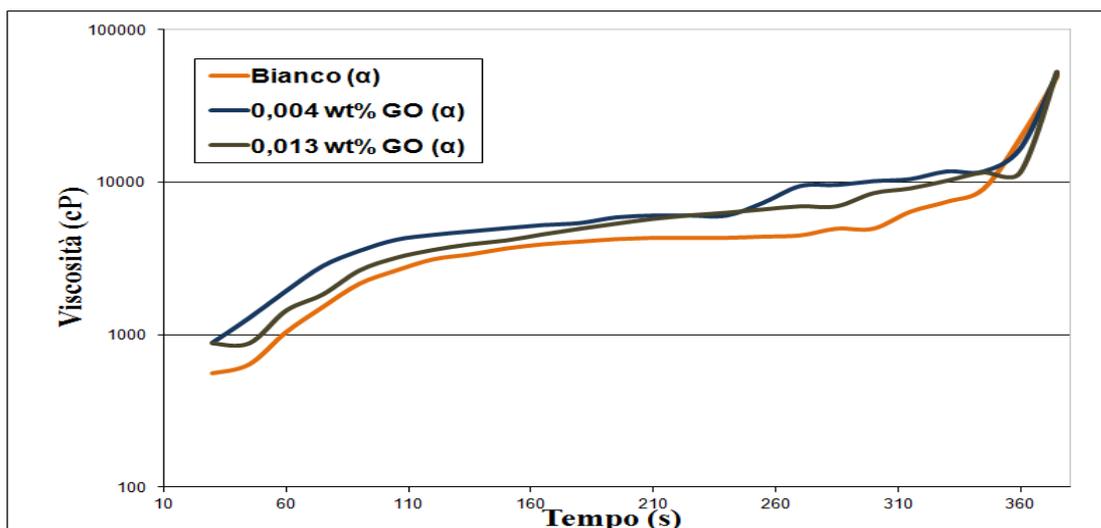


Figura 41 : Andamento della viscosità nel tempo delle formulazioni con poliolo α

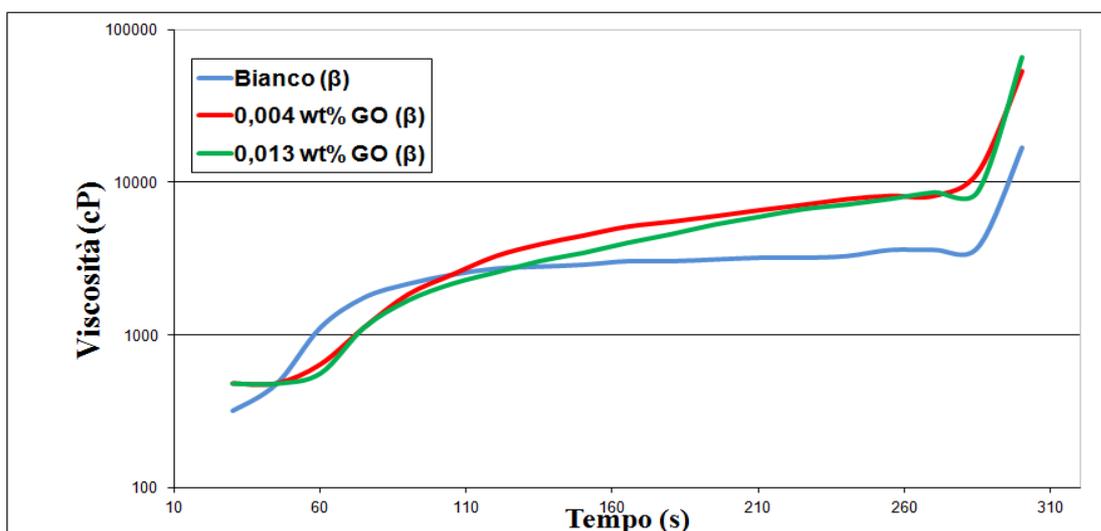


Figura 42: Andamento della viscosità nel tempo delle formulazioni con poliolo β

3.3 Individuazione della quantità ottimale di GO da aggiungere alle formulazioni

Verificato che le formulazioni con poliolo β presentano i migliori risultati ai test meccanici, per definire al meglio il comportamento delle schiume poliuretaniche in base alla percentuale in peso di GO addizionata sono state preparate e testate delle nuove formulazioni con quantità crescente di GO (bianco, 0,002, 0,004, 0,009 e 0,013 wt% GO), fig.43. Il trend di espansione ottenuto mostra un incremento del volume proporzionale alla quantità di soluzione di GO introdotta nelle formulazioni.



Figura 43: Espansione crescente dei prodotti con poliolo β all'aumentare del contenuto di GO (bianco, 0,002, 0,004, 0,009 e 0,013 wt%)

3.3.1 Densità e test meccanici in compressione

I valori di modulo elastico e di sforzo massimo per unità di peso ed i valori di densità di questi espansi sono riportati in tab.8.

Tabella 8: Valori del modulo elastico e del carico massimo delle formulazioni finali

	Ec normalizzato al peso		Fm normalizzato al peso		GO nel materiale finale	Densità
	MPa/g	Dev.Std (MPa/g)	MPa/g	Dev.Std (MPa/g)	wt%	(g/cm ³)
Campione A	12	± 2	0,70	± 0,17	/	0,074
Campione B	13	± 1	0,70	± 0,06	0,002	0,071
Campione C	17	± 1	0,76	± 0,05	0,004	0,069
Campione D	14	± 1	0,60	±0,03	0,009	0,062
Campione E	12	± 2	0,60	±0,15	0,013	0,059

Il trend dei dati sperimentali è quello atteso sulla base dei precedenti risultati: il quantitativo dello 0,004% in peso di GO (campione C) risulta quello che offre il miglior vantaggio sia in termini di modulo elastico che di carico massimo, si ha una crescita, rispettivamente, del 43% e del 9% (fig.44 e 45). L'incremento del modulo elastico è

costante sino al campione C, successivamente i valori tendono a diminuire rimanendo comunque maggiori rispetto al bianco (fig.44).

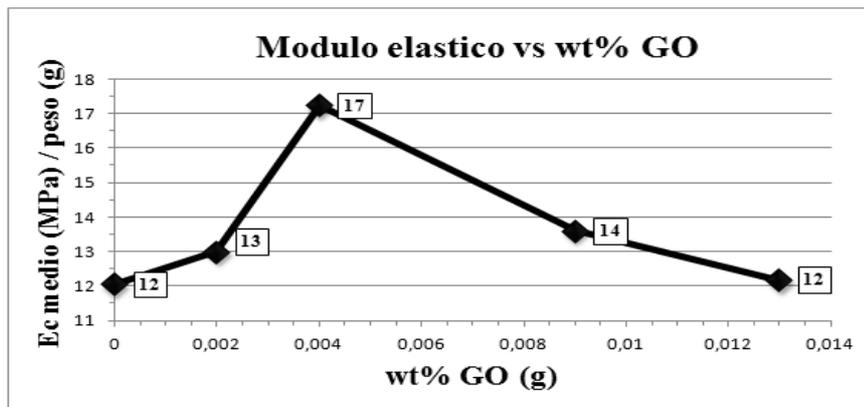


Figura 44: Andamento del modulo elastico in funzione della % in peso di GO (campioni A-B-C-D-E)

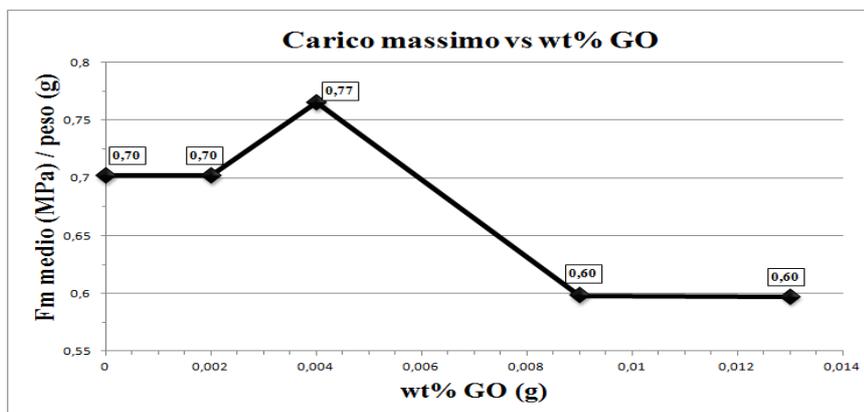


Figura 45: Andamento del carico massimo in funzione della % in peso di GO (campioni A-B-C-D-E)

Inoltre, occorre specificare che con l'aumento della wt% di GO, si ha una diminuzione praticamente lineare della densità; si ottiene così un prodotto più leggero, ma più performante (fig.46).

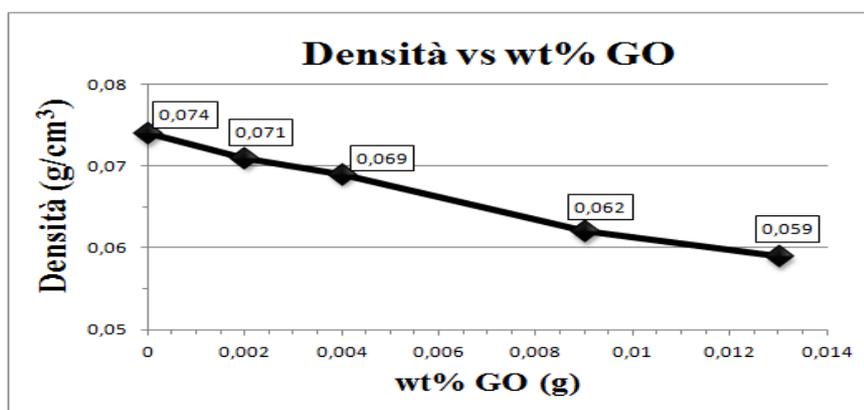


Figura 46: Andamento della densità in funzione della % in peso di GO (campioni A-B-C-D-E)

3.3.2 Invecchiamento termico e prove in compressione

Al fine di valutare le prestazioni meccaniche degli espansi in condizioni sfavorevoli, si è eseguito un trattamento termico mettendo i cubetti dei campioni con poliolo β (A, B, C, D e E) in stufa per una settimana a 100°C (fig.47 a-b-c-d-e).



Fig.47a: Campione A post trattamento termico



Fig.47b: Campione B post trattamento termico



Fig.47c: Campione C post trattamento termico



Fig.47d: Campione D post trattamento termico



Fig.47e: Campione E post trattamento termico

E' possibile notare visivamente che i cubetti per nulla o poco additivati di GO risultano molto deformati a differenza dei cubetti dei campioni D e soprattutto E che subiscono

meno marcatamente tale effetto. Risulta immediatamente chiaro che il GO ha un benefico effetto sulla resistenza termica-dimensionale dei provini.

La contrazione dei vari provini è dovuta principalmente a un ritiro dimensionale del materiale che avviene a temperature prossime alla temperatura di transizione vetrosa del manufatto. Il campione E tal quale, appare quindi il materiale avente Tg più alta (vedi § 3.3.5). Questa netta contrazione porta a una coalescenza delle bolle interne e un aumento di densità con contemporanea modifica di tutte le proprietà meccaniche rispetto ai provini tal quali. Per poter effettuare nuovamente le prove di compressione è stato necessario tagliare nuovamente i provini per renderli dimensionalmente omogenei. In tab.9 sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 9: Valori del modulo elastico e del carico massimo. Formulazioni sottoposte a trattamento termico

Dopo trattamento termico	Ec normalizzato al peso		Fm normalizzato al peso		GO nel materiale finale	Densità
	MPa/g	Dev.Std (MPa/g)	MPa/g	Dev.Std (MPa/g)	wt%	(g/cm ³)
Campione A	6	± 1	0,71	± 0,19	/	0,093
Campione B	6	± 1	0,55	± 0,07	0,002	0,099
Campione C	7	± 1	0,40	± 0,23	0,004	0,093
Campione D	7	± 2	0,51	± 0,06	0,009	0,069
Campione E	8	± 2	0,41	± 0,06	0,013	0,059

Nelle fig.48-49-50 sono riportati a confronto i valori dei moduli elastici, dei carichi massimi e delle densità prima e dopo il trattamento termico.

Osservando gli andamenti e soprattutto i valori assoluti delle varie grandezze prima e dopo l'invecchiamento termico è possibile affermare che il trattamento termico a 100°C influisce sempre negativamente sulle proprietà dei manufatti probabilmente anche a causa della parziale degradazione termica del polimero che causa modifica dei gruppi funzionali, rottura delle catene polimeriche e rilascio di composti volatili. Occorre sottolineare che la temperatura di 100°C fa contrarre enormemente i provini e quindi i risultati prima e dopo riscaldamento non sono minimamente confrontabili.

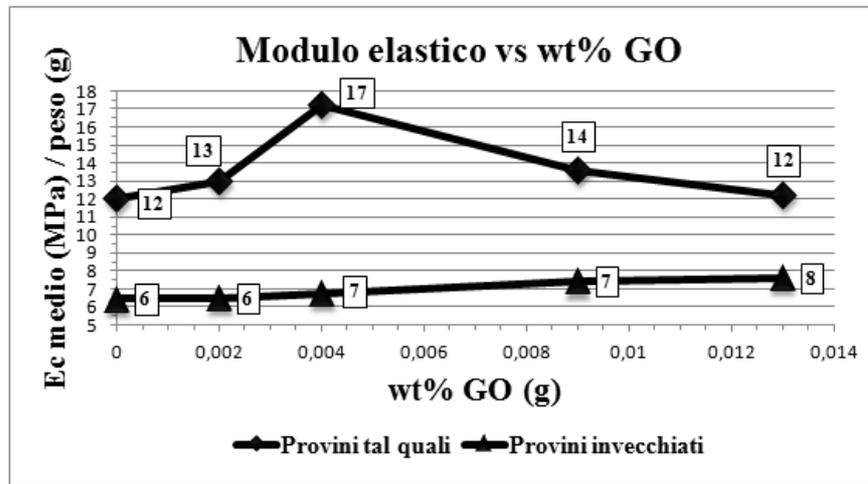


Figura 48: Confronto tra gli andamenti del modulo elastico in funzione della % in peso di GO (campioni A-B-C-D-E) senza e dopo trattamento termico

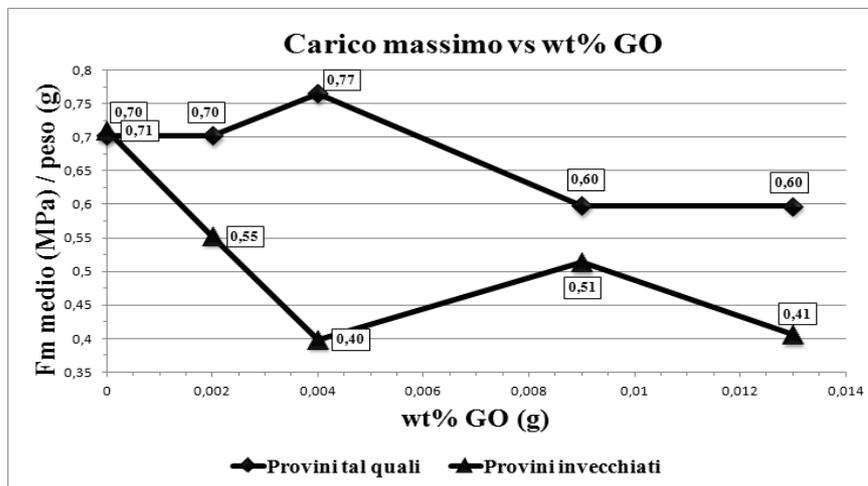


Figura 49: Confronto tra gli andamenti del carico massimo in funzione della % in peso di GO (campioni A-B-C-D-E) senza e dopo trattamento termico

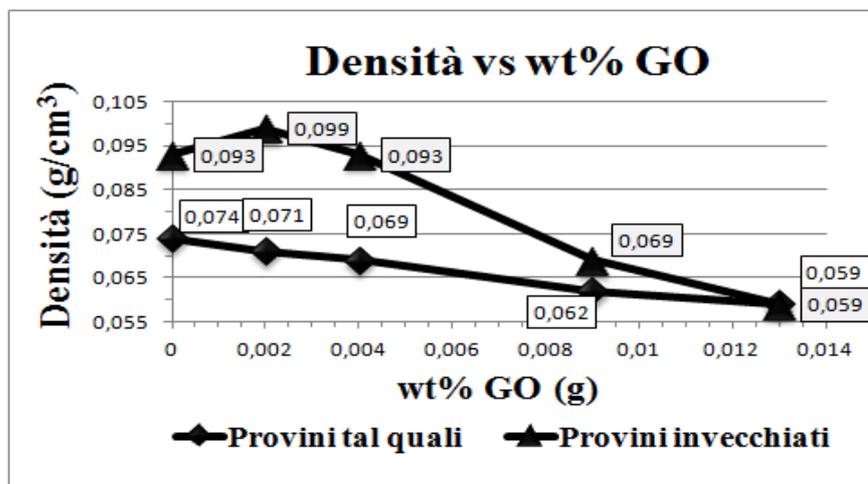


Figura 50: Confronto tra gli andamenti della densità in funzione della % in peso di GO (campioni A-B-C-D-E) senza e dopo trattamento termico

3.3.3. Analisi FT-IR

I campioni sono stati sottoposti a spettroscopia FT-IR in modalità ATR allo scopo di caratterizzare chimicamente gli espansi ottenuti. Gli spettri IR dei 5 campioni, mostrati in fig. 51, risultano simili fra loro. In fig. 52 è mostrato a titolo di esempio, lo spettro IR del campione C, cioè quello maggiormente significativo in termini di caratteristiche meccaniche.

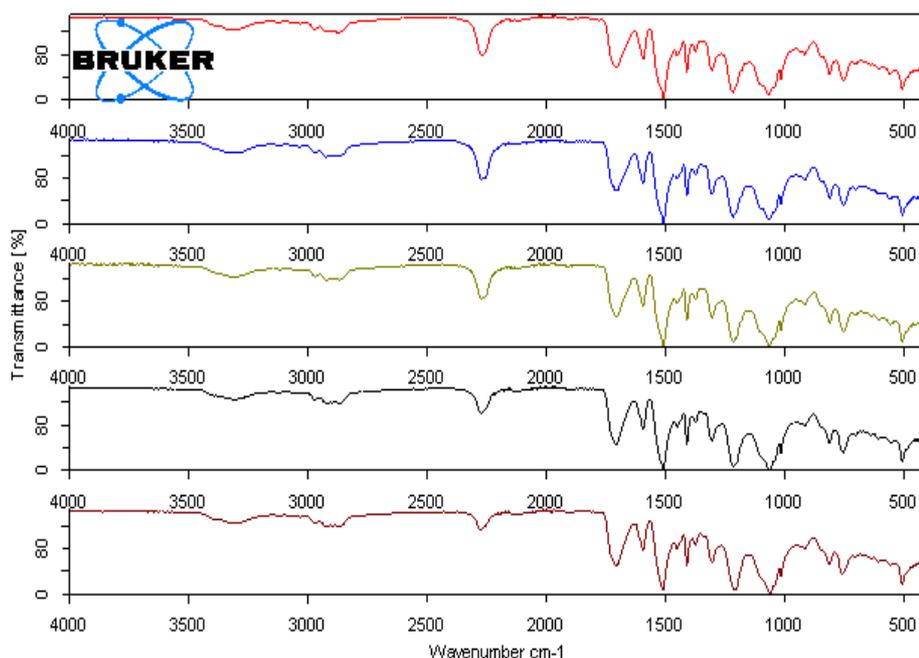


Figura 51: Serie di spettri IR, dall'alto verso il basso: campione "A" (spettro rosso), campione "B" (spettro blu), campione "C" (spettro verde), campione "D" (spettro nero), campione "E" (spettro bordeaux)

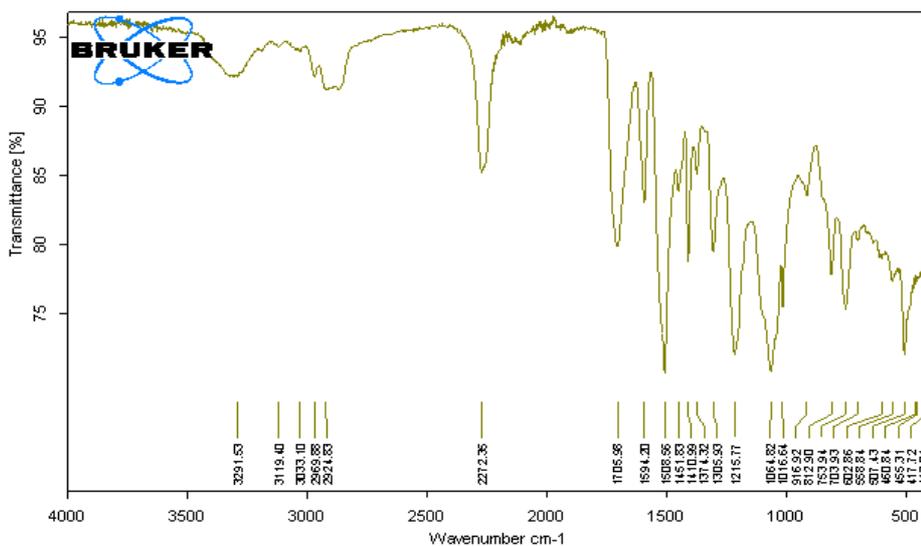


Figura 52: Spettro IR del campione C senza trattamento termico

Questi spettri appaiono simili fra loro evidenziando la presenza di tutti i segnali tipici della matrice polimerica. Le tipiche bande del GO, in particolare del carbonile C=O (1733 cm^{-1}), dell'O-H (3400 cm^{-1}), lo stretching del C-OH (1226 cm^{-1}) e del C-O sono coperte dalle ben più intense bande della matrice polimerica che indicano anche che la reazione tra poliolo e isocianato è avvenuta. La frequenza a 1733 cm^{-1} del C=O del GO, viene coperta dal segnale più intenso dovuto allo stretching del carbammato a 1705 cm^{-1} . L'osservazione dei segnali di assorbimento a 1705 cm^{-1} e 1508 cm^{-1} indica la presenza di legami uretanici all'interno del materiale (segnali rispettivamente di *stretching* del legame C=O e di *bending* del legame N-H appartenenti a gruppi uretano). Il segnale presente a 2272 cm^{-1} denota la presenza di gruppi NCO ovvero isocianati, non ancora completamente reagiti e quindi si denota la non corretta reticolazione di questi gruppi funzionali. È fondamentale sottolineare che all'aumentare della concentrazione di GO nei formulati l'intensità relativa della banda relativa ai gruppi di isocianato non reagito decresce ad indicare un effetto benefico del GO sulla completa reticolazione del manufatto espanso. In fig.53 sono riportati gli spettri IR della medesima serie di campioni dopo invecchiamento termico a 100°C per una settimana. Il confronto di questi spettri con quelli riportati in fig.51 mostra chiaramente la diminuzione del segnale relativo all'isocianato che tende a zero.

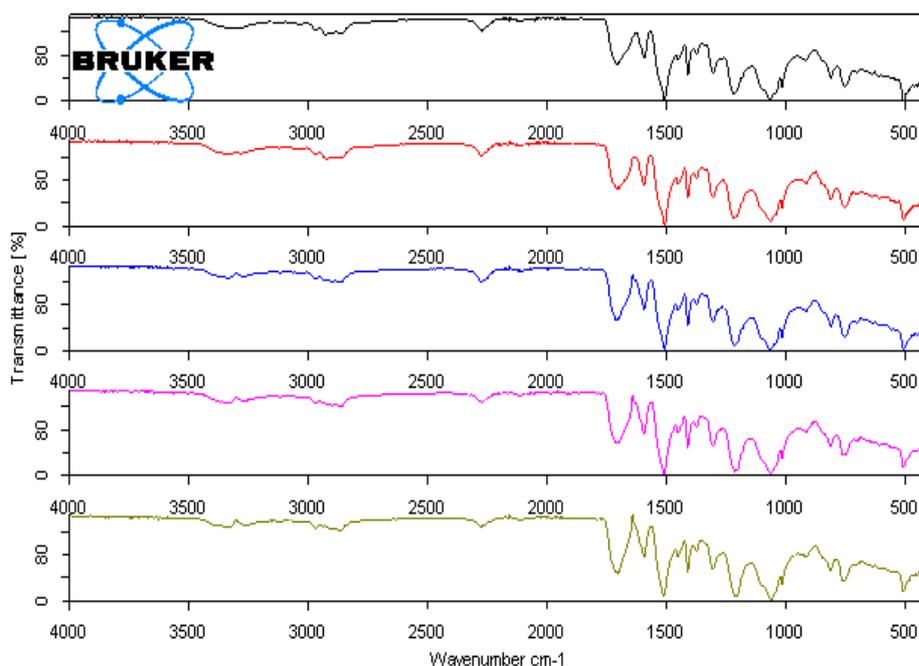


Figura 53: Serie di spettri dei campioni invecchiati termicamente, dall'alto verso il basso: campione "A" (spettro rosso), campione "B" (spettro blu), campione "C" (spettro verde), campione "D" (spettro nero), campione "E" (spettro bordeaux)

Questo comportamento suggerisce che un post-trattamento termico a temperature sui 50-70°C (stagionatura) non degrada il materiale e contemporaneamente permette la completa reazione dei gruppi di isocianato residui.

3.3.4 Determinazione del grado di ingiallimento causato dall'invecchiamento termico

Allo scopo di determinare la resistenza alla degradazione termica e l'influenza del GO, gli espansi, prima e dopo invecchiamento termico (una settimana in forno a 100°C), sono stati analizzati mediante colorimetro. In particolare, è stato determinato l'indice di ingiallimento (YI *yellowness index*) del trattamento termico. In altre parole, si è valutato lo sviluppo di colorazione gialla, causata dalla formazione di doppi legami tipica dell'invecchiamento delle plastiche. L'analisi è stata condotta eseguendo dieci misure colorimetriche su ogni campione (sezionato). I risultati dei test, mediati sulle 10 misure, sono riportati in tab.10-11-12, dove è riportato l'indice di ingiallimento (% ingiallimento) prima ($t = 0h$) e dopo trattamento termico ($t = 7d$).

Tabella 10: Dati colorimetrici relativi ai campioni A e B

<i>Indice/tempo</i>	Campione A			Campione B		
	<i>t = 0 h</i>	<i>t = 7 d</i>	<i>Errore^a</i>	<i>t = 0 h</i>	<i>t = 7 d</i>	<i>Errore^a</i>
L	43,70	42,86	0,334	45,22	42,54	0,388
a	0,560	0,360	0,028	0,470	0,270	0,029
b	3,000	4,240	0,087	2,690	3,940	0,110
YI	10,52	15,35	0,120	10,75	15,89	0,450
% ingiallimento	/	45,91	/	/	47,81	/

^aMedia aritmetica eseguita sui 10 errori corrispondenti alle 10 misure effettuate

Tabella 11: Dati colorimetrici relativi ai campioni C e D

<i>Indice/tempo</i>	Campione C			Campione D		
	<i>t = 0 h</i>	<i>t = 7 d</i>	<i>Errore^a</i>	<i>t = 0 h</i>	<i>t = 7 d</i>	<i>Errore^a</i>
L	48,18	47,13	0,414	55,07	53,02	0,534
a	0,390	0,210	0,020	0,380	0,090	0,032
b	2,370	4,690	0,117	2,230	4,620	0,121
YI	8,470	15,55	0,510	7,080	14,52	0,620
% ingiallimento	/	83,59	/	/	105,1	/

^aMedia aritmetica eseguita sui 10 errori corrispondenti alle 10 misure effettuate

Tabella 12: Dati colorimetrici relativi al campione E

<i>Indice/tempo</i>	Campione E		
	<i>t = 0 h</i>	<i>t = 7 d</i>	<i>Errore^a</i>
L	52,26	50,90	0,452
a	0,570	0,480	0,015
b	3,130	5,720	0,128
YI	8,29	17,84	0,680
% ingiallimento	/	115,2	/

^aMedia aritmetica eseguita sui 10 errori corrispondenti alle 10 misure effettuate

Da questo test risulta che:

- tutti i campioni sottoposti ad invecchiamento termico presentano un valore L (brillantezza) più basso rispetto ai campioni non trattati. Questo indica una maggiore degradazione del prodotto;
- l'indice d'ingiallimento (YI), cresce proporzionalmente con l'aumentare del quantitativo di GO nelle formulazioni (fig.54);
- in questo caso risulta che all'aumentare della quantità di GO gli espansi degradano (ingialliscono) maggiormente. Questo fenomeno può essere risolto facilmente a livello industriale aggiungendo alla formulazione opportuni stabilizzanti.

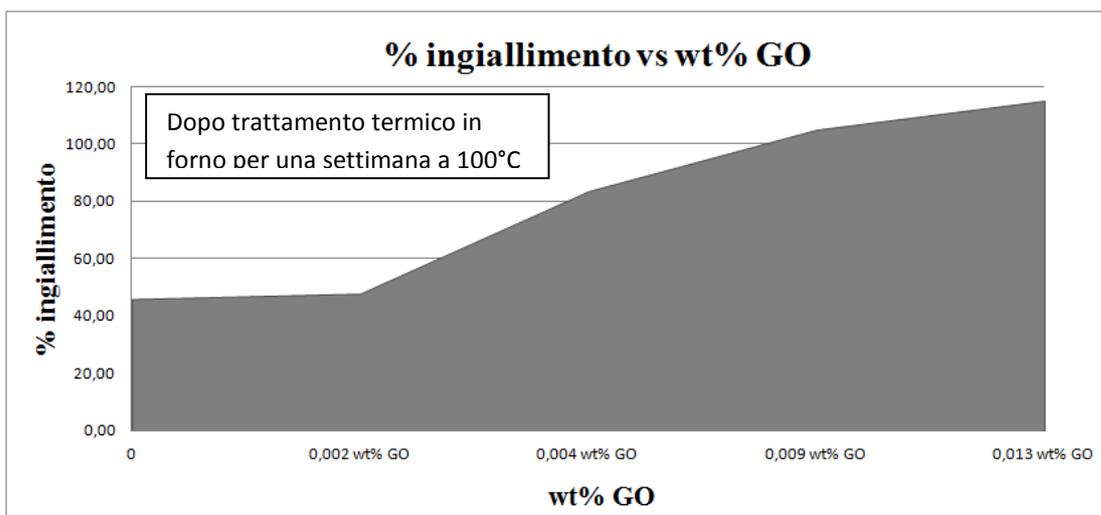


Figura 54: % di ingiallimento dei campioni ottenuta dopo trattamento termico

3.3.5 Analisi termica DSC

Analisi calorimetriche, mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC), sono state condotte nel range $-80 - 180^{\circ}\text{C}$, alla velocità di $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (dopo un raffreddamento da 180°C a -80°C per annullare la storia termica), sui diversi formulati allo scopo di investigare le proprietà termiche dei materiali e in particolare delle transizioni di fase. I campioni, analizzati mostrano la presenza di una sola transizione del secondo ordine, associabile ad una transizione vetrosa della matrice polimerica. I principali risultati per i campioni tal quali e dopo invecchiamento termico sono riportati, rispettivamente, in tab.13 e tab.14.

Tabella 13: Dati relativi alle analisi DSC per i campioni tal quali

	da II scan $-80/180^{\circ}\text{C}$			da I scan $-80/180^{\circ}\text{C}$	GO wt%
	Tg	ΔTg	ΔCp	$\Delta\text{H, Tmax}$	
	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	($\text{J}/\text{g}^{\circ}\text{C}$)	($\text{J}/\text{g},^{\circ}\text{C}$)	
Campione A	110	32	0,26	9,74	/
Campione B	112	34	0,24	9,70	0,002
Campione C	124	36	0,31	6,81	0,004
Campione D	123	28	0,28	11,68	0,009
Campione E	134	17	0,28	13,62	0,013

All'aumentare del quantitativo di GO nelle formulazioni corrisponde un aumento della Tg. Poiché la temperatura di transizione vetrosa è la temperatura alla quale le catene polimeriche acquistano mobilità, passando da una fase vetrosa a una gommosa, il suo innalzamento è sinonimo della presenza di vincoli che limitano la mobilità delle catene e ne migliorano le proprietà meccaniche.

Tabella 14: Dati relativi alle analisi DSC dei campioni sottoposti a trattamento termico

	da II scan -80/180 °C			da I scan -80/180°C	
	Tg	ΔTg	ΔCp	ΔH, Tmax	GO
	(°C)	(°C)	(J/g*°C)	(J/g, °C)	wt%
Campione A	144	16	0,25	17, 64	/
Campione B	141	20	0,26	14, 63	0,002
Campione C	142	20	0,27	14, 64	0,004
Campione D	143	14	0,17	5, 71	0,009
Campione E	144	13	0,18	6, 70	0,013

Dopo invecchiamento termico a 100°C, la Tg degli espansi si attesta sui 140°C e rimane costante al variare del contenuto di GO (tab.14). Questo comportamento è dovuto all'azione concomitante della degradazione termica che il materiale subisce a prescindere dal contenuto o meno di GO (abbassamento della Tg) e dalle ulteriori reazioni coinvolgenti i gruppi isocianato non reagiti (vedi IR) che incrementano sia il grado di reticolazione del sistema che la Tg. In tutti i campioni l'apporto dei due effetti è di entità diversa e quindi risulta impossibile una valutazione significativa delle relazioni struttura-proprietà. In fig.55 viene riportato, a titolo esemplificativo, il confronto delle Tg in funzione del quantitativo crescente di GO negli espansi tal quali e dopo trattamento termico.

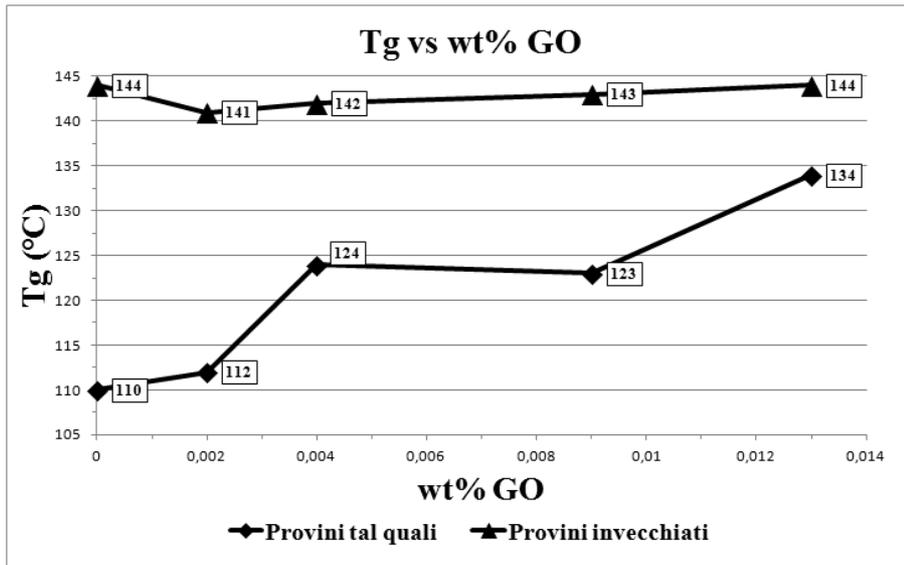


Figura 55: Confronto delle Tg tra i campioni senza e dopo trattamento termico

4. Conclusioni

Con questo lavoro di tesi sperimentale si è cercato, attraverso la preparazione di nuovi materiali polimerici, di avvicinarsi alla sintesi di espansi industriali (schiume rigide poliuretatiche), studiando la possibilità di aggiungere ossido di grafene (GO) in matrice poliuretatica al fine di migliorarne le proprietà. Grazie alle dimensioni estremamente ridotte della nanocarica e della sua elevata area superficiale, minime quantità di GO sono in grado di modificare notevolmente le proprietà della matrice, così da ottenere notevoli incrementi prestazionali nel polimero (prodotto ad elevato valore aggiunto). Inizialmente l'attenzione è stata focalizzata ad individuare i sistemi e le condizioni migliori di miscelazione dei reagenti, per poi proseguire con la caratterizzazione degli espansi ottenuti. I risultati sperimentali hanno permesso di trarre le seguenti conclusioni:

- L'espansione migliore avviene utilizzando glicole etilenico come agente veicolante del GO.
- Le proprietà meccaniche degli espansi ottenuti sono pesantemente influenzate dall'iniziale miscelazione dei reagenti, in particolar modo dei polioli che tendono a stratificare. L'ottimizzazione della miscelazione è stata quindi effettuata aumentando la velocità di agitazione (in modo da raggiungere i 3000 rpm) e facendo le prove nel minor tempo possibile (prima dell'inizio della reticolazione e della successiva gelificazione).
- La presenza del GO fa aumentare la viscosità dei prodotti prima del punto di gelificazione, rallentando di conseguenza la velocità di polimerizzazione.
- Sostituendo la tipologia di poliolo alle formulazioni non si sono riscontrate particolari differenze in termini di espansione e formazione delle bolle all'interno dei prodotti.
- Le prove meccaniche di compressione indicano chiaramente che l'aggiunta del solo 0,004% in peso di GO nella schiuma espansa porta ad un incremento notevole del modulo elastico, del carico massimo e della resistenza alla compressione. I due polioli mostrano trend simili. Le formulazioni del poliolo β contenenti GO sono caratterizzate da un maggiore incremento delle proprietà meccaniche rispetto alle medesime ottenute dal poliolo α .
- Nelle ultime formulazioni (campione C), si ha una crescita del 43% e del 9% in termini, rispettivamente, di modulo elastico e di carico massimo. Con l'aumento della

wt% di GO, si ha una diminuzione praticamente lineare della densità; si ottiene così un prodotto più leggero, ma più performante.

- All'aumentare della concentrazione di GO nei formulati, l'intensità della banda IR relativa ai gruppi di isocianato non reagito decresce ad indicare un effetto benefico del GO sulla completa reticolazione del manufatto espanso.
- Il GO ha un benefico effetto sulla resistenza termica-dimensionale dei provini. I cubetti per nulla o poco additivati di GO, sottoposti ad invecchiamento termico (100°C per una settimana), risultano molto deformati a differenza dei cubetti dei campioni maggiormente additivati (0,009 e 0,013 wt% GO) che subiscono meno marcatamente tale effetto.
- L'invecchiamento termico a 100°C influisce comunque sempre negativamente sulle proprietà meccaniche dei manufatti probabilmente a causa della parziale degradazione termica del polimero.
- All'aumentare del quantitativo di GO nelle formulazioni corrisponde un aumento della Tg.
- Dopo trattamento termico, la Tg degli espansi si attesta sui 140°C e rimane costante al variare del contenuto di GO. Questo comportamento è comunque dovuto alla degradazione termica che il materiale subisce a prescindere dal contenuto o meno di GO.
- L'indice d'ingiallimento (YI) dei campioni dopo invecchiamento termico a 100°C per una settimana, cresce proporzionalmente con l'aumentare del quantitativo di GO nelle formulazioni, in particolare risulta che all'aumentare della quantità di GO gli espansi degradano (ingialliscono) maggiormente. Questo fenomeno può essere risolto facilmente a livello industriale aggiungendo alla formulazione opportuni stabilizzanti.
- Gli spettri IR dei campioni dopo invecchiamento termico a 100°C per una settimana mostrano chiaramente la diminuzione del segnale relativo all'isocianato che tende a zero. Questo comportamento suggerisce che un post-trattamento termico (stagionatura) a temperature sui 50-70°C non degrada il materiale e contemporaneamente permette la completa reazione dei gruppi di isocianato residui.

In conclusione il lavoro di tesi ha dimostrato su scala di laboratorio una produttività compatibile con le esigenze industriali. L'ulteriore ottimizzazione di tale processo, e lo *scale-up* sarà possibile solo in successive realizzazioni su scala pilota. Potrebbero così essere preparati materiali più leggeri ed estremamente performanti con applicazioni nel

campo automobilistico, aerospaziale, aeronautico e dei materiali in generale. L'incremento delle proprietà meccaniche ottenute con l'aggiunta di piccolissime quantità di GO, può essere sfruttato nella costruzione di manufatti che debbano sopportare carichi elevati senza modificare le altre proprietà del materiale. L'uso del GO come additivo ha al momento alcune limitazioni, dovute essenzialmente al suo costo, che comunque saranno superate in un prossimo futuro considerando l'esponenziale sviluppo della ricerca in questo campo.

5. Parte sperimentale

5.1 Reagenti, formulazioni e sistema di produzione utilizzato

5.1.1 Primo step

Per individuare la corretta stechiometria di reazione sono state effettuate numerose prove, fino a determinare la composizione in peso ottimale pari al 75,3% di TDI, 21,1% di poliolo “B” e 3,6% di H₂O. La procedura seguita, utilizzando un piccolo reattore batch/stampo, è la seguente: si pesano 1,40 g di poliolo, li si mescola con 0,24 g di acqua con una spatolina allo scopo di ottenere una soluzione omogenea e alla fine si aggiungono 5 g di TDI. Il reattore utilizzato per le prove, fig.56, è composto da due piastre in acciaio e tra di esse è presente un anello metallico dove vanno inseriti e mescolati i reagenti. Questo anello è dotato sul fondo di un o-ring di gomma per evitare che il materiale fuoriesca da quest’ultimo. Il tutto è fissato meccanicamente da farfalle metalliche poste su supporti metallici. L’utilizzo dello stampo chiuso migliora la qualità del prodotto espanso in quanto si lavora sotto pressione, a causa dello sviluppo di CO₂ prodotta durante la sintesi che rimane all’interno del reattore e del materiale espanso. Questa tipologia di stampo risulta utile per una prima valutazione del grado di espansione del polimero e delle temperature ottimali di esercizio. Il tutto viene posto in forno a 150°C per 80 minuti.



Figura 56: Reattore piccolo “batch-stampo” utilizzato nella preparazione degli espansi nel primo step

In seguito alla buona espansione dei prodotti, si è deciso di sostituire lo stampo cilindrico a favore di una geometria a forma di parallelepipedo di dimensioni 115x115x32 mm, così

da ottenere un campione simile in geometria ai prodotti industriali (pannello), ma in dimensioni ridotte in scala. Vengono cambiate le quantità assolute dei reagenti, ma non le quantità relative. Lo stampo, fig.57, è costituito da un contenitore con relativo tappo in alluminio; all'esterno della base è posizionato un o-ring necessario per mantenere in pressione i reagenti ed evitare la fuoriuscita di gas. Il coperchio presenta un micro foro per favorire le operazioni di chiusura dello stampo. Una volta chiuso lo stampo, il tutto viene inserito e protetto da un corpo in acciaio con relativa chiusura tramite farfalle metalliche.



Figura 57: Reattore grande “batch-stampo” utilizzato nella preparazione degli espansi nel primo step

In tutte le prove è stato utilizzato un agente distaccante applicato mediante spray (ACMOS 70-2406) che ha notevolmente favorito l'operazione di apertura/chiusura e pulizia dello stampo; che risultava in precedenza particolarmente difficoltosa.

5.1.1.1 Ossido di grafene

Per la caratterizzazione dei foglietti di ossido di grafene è stato utilizzato un microscopio a forza atomica AFM NTEGRA della NT-MDT in modalità semicontact. L'aggiunta di ossido di grafene alla formulazione è avvenuta mediante una soluzione GO-H₂O che ha sostituito la percentuale in peso di acqua presente nella formulazione iniziale (3,6%). Per ottenere le due soluzioni GO-H₂O (0,5 mg/ml e 4,3 mg/ml di GO in acqua) sono stati pesati in due bocchettini di vetro rispettivamente, 5 mg e 43 mg di ossido di grafene, nei quali si sono aggiunti 10 ml di H₂O. Le soluzioni sono state magneticamente agitate per 24 ore e in seguito sonicate per 3 ore in modo tale da disciogliere completamente il GO, fig.58. In tal modo si ottiene una concentrazione in peso di GO nel materiale finale

espanso dello 0,002% ($\text{g}_{\text{GO}}/\text{g}_{\text{totali reagenti}}$) utilizzando GO “diluito”, e dello 0,016% ($\text{g}_{\text{GO}}/\text{g}_{\text{totali reagenti}}$) utilizzando la soluzione di GO “concentrato”.

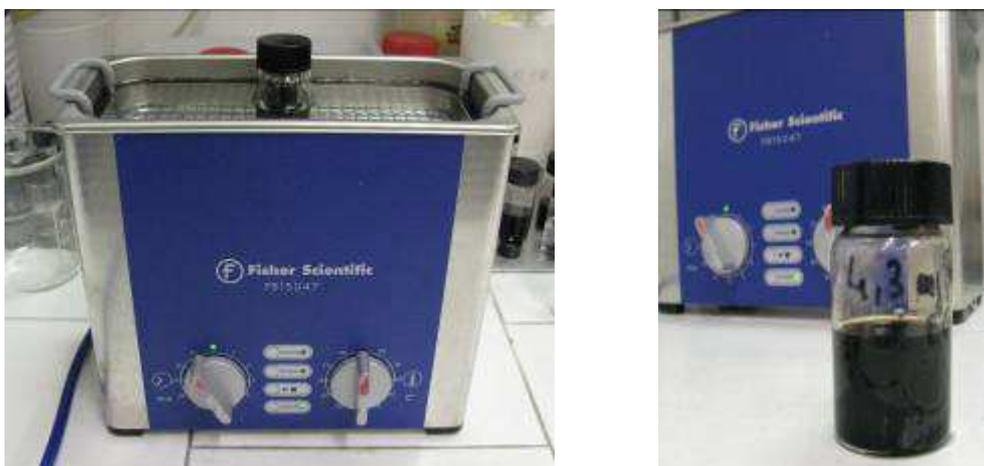


Figura 58: Sonicatore e boccettino di vetro contenente la soluzione concentrata (4,3 mg/ml di GO in acqua)

5.1.2 Secondo step

Nella seconda fase del progetto di tesi, al fine di riprodurre e migliorare delle schiume rigide commerciali espanso a temperatura ambiente con l’additivazione di GO, sono stati utilizzati dei nuovi reagenti sperimentali: due tipologie di polioli e un isocianato. I polioli, definiti (α) e (β), devono essere accuratamente omogeneizzati da appositi agitatori prima del loro utilizzo. L’isocianato (γ) polimerizza a 200°C e sviluppa CO_2 ; dà inoltre reazione esotermica a temperatura ambiente con ammine ed alcoli e con acqua sviluppa CO_2 . La formulazione consigliata dalla casa produttrice dei reagenti per la produzione di schiume poliuretatiche è riportata in tab.15.

Tabella 15: Formulazione consigliata per la produzione degli espansi

Poliolo	Isocianato	Rapporto poliolo/isocianato
(α) 100 g	(γ) 182 g	1:1,82
(β) 100 g	(γ) 176 g	1:1,76

Le condizioni di formazione della schiuma suggerite per entrambi i polioli sono riportate in tab.16.

Tabella 16: Condizioni operative consigliate per la produzione degli espansi

T (°C)	Tempo di miscelazione (s)	Velocità dell'agitazione (rpm)
25	10	4200

Inizialmente la procedura di sintesi è stata eseguita utilizzando il poliolo α e l'isocianato. Rispettando le proporzioni e cercando di utilizzare il minore quantitativo possibile, al fine di poter coprire il maggior numero di prove, sono stati pesati 17 g di (α) in un vasetto di PP. Allo scopo di eliminare le disomogeneità questo poliolo è stato agitato per 10 minuti a 1400 rpm. A questo vengono aggiunti 30,9 g di isocianato ed il tutto viene mescolato a temperatura ambiente per 30 secondi a 1400 rpm. La reazione è esotermica e prosegue fino al tempo di fuori impronta in circa 3 minuti. La stessa procedura è stata seguita anche per l'altro poliolo (β), sostituendo soltanto la pesata dell'isocianato (29,9 g), in modo da rispettare il rapporto suggerito dalla casa produttrice. La reazione è esotermica e procede fino al tempo di fuori impronta in circa 3 minuti come nel caso precedente. Il fornitore dei reagenti ha inoltre consigliato, dopo la formazione della schiuma, un tempo di stoccaggio di 48 ore in condizioni di sicurezza e a temperatura ambiente, per evitare eventuali fenomeni di autoignizione e che vengano danneggiate le proprietà della schiuma poliuretanic.

Per aggiungere GO ai reagenti, è stato necessario individuare il solvente adatto al fine di non compromettere la struttura finale degli espansi. Preliminarmente sono state eseguite delle prove, per entrambe le formulazioni, aggiungendo un quantitativo di acqua pari a 1,5 g al poliolo miscelato. Questa aggiunta ha però peggiorato drasticamente la stabilità chimica del prodotto. Successivamente sono state effettuate prove con glicole etilenico (EG). Sostituendo il quantitativo d'acqua (1,5 g) con 1,66 g di EG (densità = 1,11 g/ml) si è ottenuto un prodotto ben espanso e con una migliore stabilità chimica. Verificato che l'espansione migliore avviene utilizzando, come agente veicolante del GO, glicole etilenico e non acqua, sono stati quindi solubilizzati 43 mg di GO in 10 ml di glicole etilenico in modo da avere una concentrazione di 4,3 mg/ml. La soluzione è stata magneticamente agitata per 24 ore e sonicata per 3 ore. Infine, sono state realizzate due nuove formulazioni oltre al bianco, per ciascun poliolo, contenenti rispettivamente 0,44 g e 1,66 g di GO in glicole. Tali quantitativi corrispondono ad una wt% di GO all'interno

delle formulazioni finali dello 0,004% e dello 0,013% in peso. In tab.17-18 vengono riportate le pesate e le relative percentuali per le formulazioni con poliolo α (campioni 1-2-3-7-8-9).

Tabella 17: Quantitativi per i campioni (1 e 7) e (2 e 8)

Campioni 1 e 7	Quantitativo da pesare (g)	wt%			Campioni 2 e 8	Quantitativo da pesare (g)	wt%
Poliolo α	17,0	64,5			Poliolo α	17,0	63,9
Isocianato	30,9	35,5			Isocianato	30,9	35,2
GO in glicole	/	/			GO in glicole	0,44	0,90
	Totale	Totale				Totale	Totale
	47,9	100				47,3	100

Tabella 18: Quantitativi da pesare per i campioni (3 e 9)

Campioni 3 e 9	Quantitativo da pesare (g)	wt%
Poliolo α	17,0	62,3
Isocianato	30,9	34,3
GO in glicole	1,66	3,40
	Totale	Totale
	48,6	100

In tab.19-20 vengono riportate le pesate e le relative percentuali per le formulazioni con poliolo β (campioni 4-5-6-10-11-12).

Tabella 19: Quantitativi per i campioni (4 e 10) e (5 e 11)

Campioni 4 e 10	Quantitativo da pesare (g)	wt%			Campioni 5 e 11	Quantitativo da pesare (g)	wt%
Poliolo β	17,0	63,7			Poliolo β	17,0	63,5
Isocianato	29,9	36,3			Isocianato	29,9	36,0
GO in glicole	/	/			GO in glicole	0,44	0,90
	Totale	Totale				Totale	Totale
	46,9	100				47,3	100

Tabella 20: Quantitativi per i campioni (6 e 12)

Campioni 6 e 12	Quantitativo da pesare (g)	wt%
Poliolo β	17,0	61,6
Isocianato	29,9	35,0
GO in glicole	1,66	3,40
	Totale	Totale
	48,6	100

La fase di miscelazione si è rivelata particolarmente critica soprattutto a causa della stratificazione dei polioli. Le prove relative ai campioni (1-2-3-4-5-6) sono state effettuate miscelando tutti i reagenti a circa 1400 rpm per 30 secondi.

In una seconda fase, per aumentare la velocità di agitazione, che si era rivelata essere un fattore critico, si è utilizzato un trapano a colonna così da raggiungere i 3000 rpm ed è stata sostituita la girante per omogeneizzare al meglio la miscelazione, fig.59. Tale procedura è stata eseguita per i campioni (7-8-9-10-11-12).



Figura 59: A sinistra miscelazione con trapano a colonna; a destra differenti tipologie di giranti

Verificato che le formulazioni con poliolo β presentano i migliori risultati ai test meccanici, per definire al meglio il comportamento delle schiume poliuretatiche in base alla percentuale in peso di GO addizionata, sono state preparate due nuove tipologie di formulazioni contenenti rispettivamente 0,22 g e 1,11 g di GO in glicole, in aggiunta alle altre due descritte in precedenza. Tali quantitativi corrispondono ad una wt% di GO all'interno degli espansi finali dello 0,002% e dello 0,009% in peso. In Tab.21-22-23

sono riportate le pesate e le relative percentuali in peso dei nuovi 5 espansi formulati con poliolo β (campioni A-B-C-D-E).

Tabella 21: Quantitativi per i campioni A e B

Campione A	Quantitativo da pesare (g)	wt%			Campione B	Quantitativo da pesare (g)	wt%
Poliolo (β)	17,0	63,7			Poliolo (β)	17,0	63,5
Isocianato	29,9	36,3			Isocianato	29,9	36,0
GO in glicole	/	/			GO in glicole	0,22	0,50
	Totale	Totale				Totale	Totale
	46,9	100				47,1	100

Tabella 22: Quantitativi per i campioni C e D

Campione C	Quantitativo da pesare (g)	wt%			Campione D	Quantitativo da pesare (g)	wt%
Poliolo (β)	17,0	63,2			Poliolo (β)	17,0	62,3
Isocianato	29,9	35,9			Isocianato	29,9	35,4
GO in glicole	0,44	0,90			GO in glicole	1,11	2,30
	Totale	Totale				Totale	Totale
	47,3	100				48,0	100

Tabella 23: Quantitativi per il campione E

Campione E	Quantitativo da pesare (g)	wt%
Poliolo (β)	17,0	61,6
Isocianato	29,9	35,0
GO in glicole	1,66	3,40
	Totale	Totale
	48,6	100

5.2 Stumentazioni e metodologie d'analisi eseguite

5.2.1 Analisi viscosimetrica

La viscosità di un polimero dipende fortemente dalla concentrazione e dal peso molecolare del polimero stesso. L'utilizzo del viscosimetro in questo progetto è stato necessario per la valutazione dei tempi di gelificazione degli espansi, fornendo in questo modo informazioni sul grado di lavorabilità del polimero. L'apparecchiatura utilizzata è un viscosimetro rotazionale Brookfield, fig.60, che misura la forza necessaria per mantenere in rotazione un disco o un cilindro, a velocità angolare costante immerso in un fluido. La forza applicata dipende dalla viscosità del fluido. Il rotore collegato al motore elettrico dello strumento, è costituito da un albero metallico dove nella parte terminale è presente un piatto (spindle). In base allo sforzo necessario per mantenere una velocità costante del rotore, si può determinare il valore della viscosità. I reagenti sono stati mescolati per 15 secondi all'interno di un becker e in seguito sottoposti alle prove viscosimetriche. Le prove per la determinazione della curva reologica sono state eseguite a 50 rpm utilizzando lo spindle numero 6. A tempi prestabiliti (ogni 15 secondi per circa 5 minuti) sono stati rilevati i valori di viscosità sul display dello strumento. Si interrompe la lettura, e quindi anche la prova, quando il fluido diventa troppo viscoso (gelificazione o solidificazione) a causa della quasi completa reticolazione.



Figura 60: Viscosimetro Brookfield utilizzato

5.2.2 Analisi FT-IR in modalità ATR (Riflettanza Totale Attenuata)

Quando un fascio di luce si propaga da un mezzo otticamente più denso ad uno otticamente meno denso esiste un angolo di incidenza, detto angolo critico, superato il quale si verifica il fenomeno della riflessione totale interna. In questo caso, nel mezzo con indice di rifrazione minore si crea una regione in cui è presente un'onda elettromagnetica, detta onda evanescente, che penetra nel mezzo per una frazione della sua lunghezza d'onda. L'onda evanescente decade nel campione in modo esponenziale con la distanza dalla superficie del cristallo su una distanza dell'ordine dei micron. La capacità di penetrazione dell'onda evanescente nel campione è definita come lo spessore di campione (distanza dall'interfaccia campione-cristallo) dove l'intensità dell'onda evanescente decade al 37% dal suo originale valore. Alcune proprietà caratteristiche dell'onda evanescente sono:

- Il campo evanescente non è un'onda trasversale, ma ha le componenti di un vettore in tutte le direzioni dello spazio, questo è una caratteristica unica ed ha molte implicazioni.
- L'intensità del campo decresce con l'aumentare della distanza del mezzo normale alla superficie. Quindi il campo esiste solo in prossimità della superficie.

Per aumentare la sensibilità di tale tecnica si utilizzano dispositivi che permettono riflessioni interne multiple. Il fenomeno della riflessione totale interna è estremamente sensibile alle variazioni dell'indice di rifrazione complesso dei materiali, e questa caratteristica è sfruttata per misurare l'assorbimento mediante l'attenuazione della riflessione totale interna (ATR), dovuta all'interazione del campo elettromagnetico con il materiale ad indice di rifrazione minore. Il fatto che la lunghezza di penetrazione dell'onda evanescente sia una frazione della lunghezza d'onda conferisce a questa tecnica una specifica sensibilità per l'analisi della superficie del campione. La combinazione della spettroscopia IR con le teorie della riflessione permette quindi l'analisi spettroscopica di superfici. Nella spettroscopia ATR-IR la radiazione infrarossa passa attraverso un cristallo trasparente all'IR con alto indice di rifrazione che permette alla radiazione di essere riflessa all'interno molte volte. La superficie di campionamento è pressata sulla superficie superiore del cristallo, quindi la radiazione IR dallo spettrometro entra nel cristallo, si riflette attraverso il cristallo e penetra all'interno del campione di una quantità finita per ciascuna riflessione attraverso l'onda evanescente. Dopo svariate

riflessioni, l'intensità dell'onda viene raccolta all'uscita dal cristallo in direzione opposta al fascio incidente ed analizzata. Affinché la tecnica analitica abbia successo devono essere soddisfatti i seguenti requisiti:

- Il campione deve essere in diretto contatto con il cristallo affinché l'onda evanescente si possa estendere al di là del cristallo di almeno $0,5 \mu\text{m}$;
- L'indice di rifrazione dei cristalli deve essere significativamente maggiore rispetto a quello del campione.

Per ottenere lo spettro, è quindi necessario porre il cristallo ATR a contatto con la superficie del campione. La risposta analitica proviene tendenzialmente da uno strato di $2-3 \mu\text{m}$ del campione. Il raggio viene riflesso più volte sulla superficie interna del cristallo e quindi sul campione, generando uno spettro di riflettanza del campione stesso. Il campione è posizionato su un supporto costituito da un cristallo con elevato indice di rifrazione. Il cristallo più in uso è il diamante in quanto ha la migliore durata e inerzia chimica e produce un basso rumore di fondo. Altro cristallo è il KSR5 (bromioduro di silicio, germanio e tallio) che è migliore rispetto a quello di ZnSe in quanto lavora in un range di numero d'onda più ampio ed in più crea un'onda evanescente maggiore che permette di avere una profondità di penetrazione di circa $1 \mu\text{m}$. La tecnica ATR ha negli ultimi anni rivoluzionato le analisi dei campioni solidi in quanto non è richiesta nessuna preparazione del campione e risulta una tecnica non distruttiva. In definitiva l'ATR è una tecnica di analisi IR che fornisce dati di qualità eccellente e che ha migliorato la tecnica classica attraverso tempistiche più veloci, una migliore riproducibilità da campione a campione ed una riduzione di variazioni spettrali da utente ad utente. Sono stati analizzati gli espansi ottenuti prima e dopo trattamento termico. L'analisi è stata eseguita utilizzando uno spettrofotometro Bruker alpha platinum ATR, fig.61.

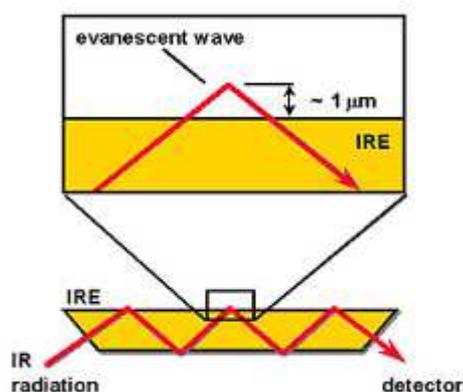


Figura 61: ATR Platinum Bruker Alpha e andamento dell'onda evanescente

5.2.3 Test meccanici in compressione

La prova di compressione è una prova statica che serve per misurare sperimentalmente il carico di rottura e relativo comportamento elastico dei vari materiali. Queste prove si effettuano comprimendo mediante una pressa il materiale rigido; quest'ultima imprime al campione una forza di compressione sempre più forte fino a rottura, fig.62.

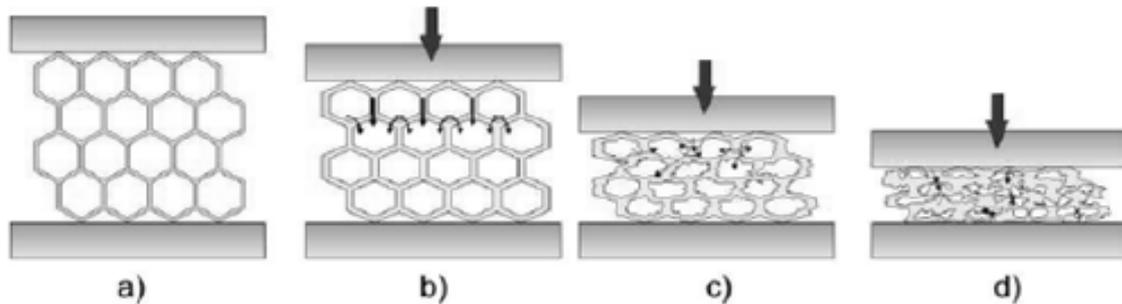


Figura 62: Schema delle fasi di una prova di compressione su un generico espanso. a) struttura non sollecitata; b) fase elastico-lineare; c) collasso strutturale; d) densificazione

Da questi test è possibile determinare il carico di rottura e il modulo elastico dell'espanso prodotto. Il modulo elastico è definito come $E = \frac{WH}{AD}$,

con:

W = Carico, in N;

H = Altezza di analisi, in m;

A = Area del campione a contatto con le piastre, in m²;

D = Deformazione, in m.

I provini di dimensione 2x2x2 cm, almeno cinque per ciascun campione, sono stati preparati da ogni espanso nel seguente modo: tagliata sia la testa che la coda dei prodotti espansi, si affettano questi ultimi con un tornio in modo da avere due facce parallele; infine si taglia manualmente con un cutter utilizzando delle apposite guide in modo da ottenere dei cubetti il più possibile uguali tra loro. Il tutto perchè la misura è inficiata da differenze geometriche dei campioni. Le analisi sono state eseguite seguendo la norma ASTM D1621-21 [35].

Le prove meccaniche di compressione sono state effettuate a temperatura ambiente (circa 20°C) mediante un dinamometro Remet TC 10 equipaggiato con cella di carico da 10kN. Lo strumento, fig.63, è stato settato con i seguenti parametri:

- velocità di approccio di 2 mm/min;
- carico massimo 10kN;
- velocità di analisi 2mm/min;

I valori finali ottenuti sono stati convertiti in MPa.



Figura 63: Strumento utilizzato per le prove in compressione

5.2.4 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è una tecnica di analisi termica ad alte prestazioni che misura la temperatura e il flusso di calore associato alle transizioni che avvengono in un campione al variare del tempo o della temperatura in una atmosfera controllata. La sua versatilità trae origine dal fatto che la maggior parte delle trasformazioni fisiche o delle reazioni chimiche producono variazioni di energia nel sistema. La prova in DSC in atmosfera inerte (azoto) è stata eseguita con uno strumento Q2000 della TA Instruments collegato al sistema di raffreddamento RCS, inserendo circa 5 mg di campione polimerico, per ciascuna prova, nella relativa vaschetta porta campione in alluminio. La scansione ha riguardato un range di temperatura in primo scan da -80°C a +180°C, al fine di visualizzare fenomeni relativi alla degradazione del polimero e un secondo scan da -80°C fino a +180°C per la definizione delle Tg e delle variazioni dei calori specifici (ΔC_p). Le rampe di riscaldamento e di raffreddamento sono state settate in tutte le scansioni a 20°C/min.

5.2.5 Colorimetro

Al fine di determinare l'indice di ingiallimento (YI) è stato utilizzato il colorimetro (Byk-Gardner spectro-guide sphere gloss, fig.64) che misura la variazione di colore della superficie dei materiali comparando i valori delle varie prove con dati standard. Misurando contemporaneamente colore e brillantezza, lo spettrofotometro può chiaramente determinare se ci sono squilibri tra uno standard e un prodotto o da prodotto a prodotto. L'analisi è stata condotta eseguendo dieci misure per ciascun campione (sezionato) per poi ottenere un valore medio fornito automaticamente dallo strumento. Per ottenere dati significativi, si è seguita la norma ASTM E313-98 [36] che permette di ottenere le coordinate CIE $L^*a^*b^*$ (CIELAB), fig.64.

I parametri determinati e fondamentali in colorimetria sono:

- L = Brillantezza $\rightarrow L=100$ si ha un colore bianco; $L=0$ si ha un colore nero.
- $a = +$ rosso/ $-$ verde \rightarrow spostandosi verso valori positivi si ha un colore tendente rosso; spostandosi verso colori negativi, si ha un colore tendente al verde;
- $b = +$ giallo/ $-$ blu \rightarrow spostandosi verso valori positivi si ha un colore tendente giallo; spostandosi verso colori negativi, si ha un colore tendente al blu;
- YI = indice di ingiallimento \rightarrow indica la percentuale di ingiallimento del prodotto.

I parametri più importanti per questa prova sono i valori L e YI [37].

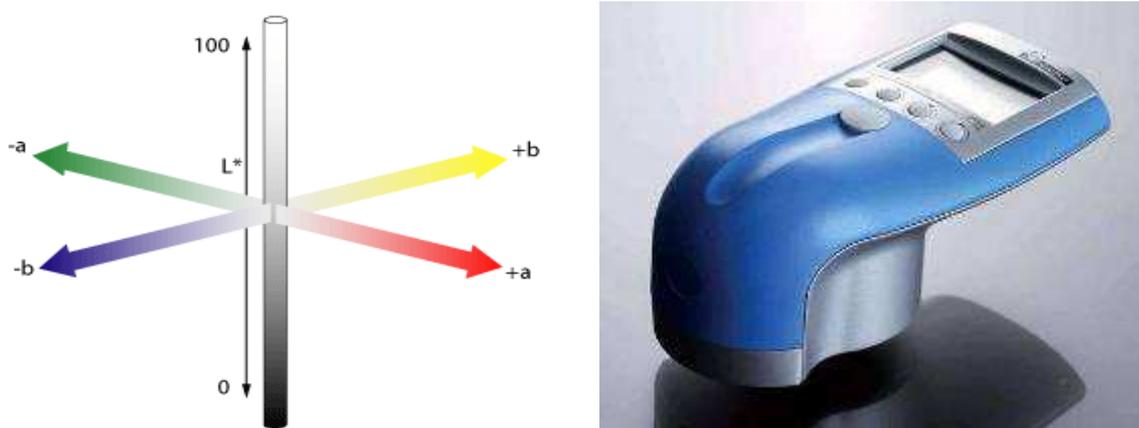


Figura 64: A sinistra il sistema di coordinate CIELAB e a destra il colorimetro utilizzato

6. Bibliografia

- [1] O. Bayer et al. German Patent 728981, 1942.
- [2] N. Adam, G. Avar, H. Blankenheim, W. Friederichs, M. Giersig, E. Weigand, M. Halfmann, F.W. Wittbecker, D.R. Larimer, U. Maier, S. Meyer-Ahrens, K.L. Noble, H.G. Wussow. Polyurethanes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2005).
- [3] M.C. Tanzi. Fondamenti di Bioingegneria Chimica: non solo Biomateriali. Pitagora Editrice Bologna, 94 – 98 (2006).
- [4] La sicurezza industriale nelle attività che impiegano diisocianati - collaborazione tra i tecnici dell'Unità Flessibile e il dipartimento di Energetica del Politecnico di Torino – pag. 7 Capitolo 1 - Società Italiana Attività Regolatorie (2005).
- [5] J.S. Colton. The nucleation of microcellular thermoplastic foam, PhD Thesis, Mechanical Engineering, MIT (1985).
- [6] S.T. Peters. Handbook of composites, Chapman & Hall, Second Edition, London (1998).
- [7] D. Klempner, V. Sendjarevic. Polymeric foams and foam technology. Hanser Gardner Publications, Munich (2004).
- [8] D. Eaves. Handbook of Polymer Foams. Rapra Technology Limited, 2004; Cap 4.
- [9] A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen, A. Van Tooren. Surface Science, 48, 463-472 (1975).
- [10] C. Oshima. Solid State Communications, 116, 37-40 (2000).
- [11] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Zhang Jiang, Y. Dubonos, S.V. Grigorieva, I.V. Firsov. Science, 306, 666-669 (2004).
- [12] K.S. Novoselov et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science 306, 666 (2004).
- [13] A.K. Geim, K.S. Novoselov. The rise of graphene. Nature 6, 183-191 (2007).
- [14] R.R. Nair et al.: Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. Science 320, 1308 (2008).
- [15] A. Balandin et al. Nano Letters, 8, 902-907 (2008).
- [16] V. Singh et al. Progress in Materials Science. 56, 1178–1271 (2011)
- [17] R. Faccio et al. Mechanical and Electronic Properties of Graphene Nanostructures, tratto da "Physics and Applications of Graphene - Theory" ISBN 978-953-307-152-7 (2011).

- [18] J.S. Bunch, S.S. Verbridge, J.S. Alden, A.M. Zande, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen. *Nano Letters*, 8, 2458-2462 (2008).
- [19] X. Wang, X. Li, L. Yoon Zhang, P.K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai. *Science*, 324, 768-771 (2009).
- [20] M.D. Stoller, S. Zhu Park, J. Y. An, R.S. Ruoff. *Nano Letters*, 8, 3498-3502 (2008).
- [21] <http://web.mit.edu/newsoffice/2012/graphene-water-desalination-0702.html>
- [22] T. Ramanathan et al. *Nature Nanotechnology*, 3, 327-331 (2008).
- [23] A. K. Geim, K. S. Novoselov. *Graphene calling*. *Nature* 6, 169 (2007).
- [24] L. Gomez De Arco et al. *Synthesis, Transfer and Devices of Single and Few Layer Graphene by Chemical Vapor Deposition*. *IEEE Transactions On Nanotechnology* 8, 135 (2009).
- [25] Y. Hernandez et al. *Nature Nanotechnology*, 3, 563-568 (2008).
- [26] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S.D. Bergin, J.N. Coleman. *Langmuir*, 26, 3208-3213 (2010).
- [27] W.S. Hummers, R.E. Offeman. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 10-11 (1958).
- [28] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff. *Chem. Soc. Rev.*, 39, 228–240 (2010).
- [29] S. Stankovich, R.D. Piner, X. Chen, N. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff. *Journal of Materials Chemistry*, 16, 155 (2006).
- [30] D. Li, R. B. Kaner. *Graphene-Based Materials*. *Science* 320, 1170 (2008).
- [31] I. Hackman, L. Hollaway. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 1161-1170 (2006).
- [32] D. Krishnan, F. Kim, J. Luo, R. Cruz-Silva, L. J. Cote, H. Dong Jang, J. Huang. *Nano Today* 7, 137—152, (2012)
- [33] U.S. Patent No. 4739007 Toyota Motor Co. (1988).
- [34] F. Maccaferri - Preparazione e caratterizzazione di compositi espansi rigidi a base poliuretaniche contenenti ossido di grafene – Tesi di laurea triennale in Chimica Industriale, Università degli studi di Bologna, anno accademico 2011-2012.
- [35] ASTM, Standard test method for compressive properties of rigid cellular plastics, D1621-10.
- [36] Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Colour Coordinates (ASTM E313-98).

[37] CIELAB Method, Colour Handbook C.I.E. Recommendations on uniform color spaces color difference equations, psychometric color terms. Supplement No.2 to CIE publication No.15 (E.-1.3.1) 1971/(TC-1.3.), (1978).