



HAROON MAHMOOD, ALESSANDRO PEGORETTI
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRENTO
ALESSANDRO.PEGORETTI@UNITN.IT

COMPOSITI STRUTTURALI MULTIFUNZIONALI CON INTERFASE A BASE GRAFENE

La multifunzionalità in compositi polimerici strutturali può essere ottenuta utilizzando un'interfaccia funzionale. Per confermarlo, in questo studio fibre di vetro sono state rivestite con ossido di grafene chimicamente ridotto (rGO) e utilizzate per rinforzare una matrice epossidica al fine di creare compositi polimerici strutturali elettricamente conduttivi.

L'uso di compositi polimerici per applicazioni strutturali e non strutturali è abbastanza diffuso per numerose ragioni, ma soprattutto a causa dei loro favorevoli rapporti fra rigidità e densità e fra resistenza e densità e grazie alla loro resistenza alla corrosione. In un materiale composito strutturale le proprietà meccaniche dipendono in larga misura dall'adesione all'interfaccia fibra/matrice. Questa dipendenza deriva dal fatto che è necessario garantire un efficace trasferimento del carico dalla matrice alle fibre per sfruttare le elevatissime proprietà meccaniche elastiche ed ultime delle fibre ad alte prestazioni. Una buona adesione fibra-matrice può essere garantita sia dalla presenza di interazioni di tipo meccanico che da legami chimici [1]. La scarsa bagnabilità della matrice o l'assenza di gruppi funzionali sulla fibra possono compromettere l'efficienza del processo di trasferimento delle forze dalla matrice alle fibre. Sia il mondo accademico che l'industria stanno esplorando costantemente nuovi modi per ingegnerizzare l'interfaccia fibra/matrice in compositi strutturali per assicurare un trasferimento ottimale delle forze e aggiungere nuove funzionalità ai materiali compositi strutturali [2].

Nel caso di compositi polimerici strutturali rinforzati con fibre sono stati condotti diversi studi per dimostrare l'impatto delle nanoparticelle nel miglio-

ramento di diverse proprietà [3-5]. Nella maggior parte dei lavori di ricerca, è stato analizzato l'effetto della dispersione di nanoparticelle nella matrice mediante diversi metodi. Un altro possibile approccio è quello di depositare selettivamente delle nanoparticelle all'interfaccia fibra-matrice. Ad esempio, è stato recentemente messo a punto un metodo per il rivestimento di fibre ad alta resistenza con nanosheets di grafene per il miglioramento dell'interfaccia fibra/matrice [6, 7].

Lo scopo principale del presente lavoro è quello di presentare un modo per utilizzare l'ossido di grafene ridotto come interfaccia in compositi polimerici rinforzati con fibre di vetro allo scopo di creare multifunzionalità nella struttura. Il rivestimento è stato eseguito mediante deposizione elettroforetica di ossido di grafene su fibre di vetro e successiva riduzione chimica. Le fibre rivestite risultanti sono state utilizzate per creare compositi ibridi in una matrice epossidica.

Materiali

La polvere di grafite, il permanganato di potassio, il nitrato di sodio, l'acido solforico e il perossido di idrogeno sono stati acquistati da Sigma Aldrich mentre l'acido cloridrico è stato fornito da Codec Chemical Co. Ltd. Tutte le sostanze chimiche erano di grado

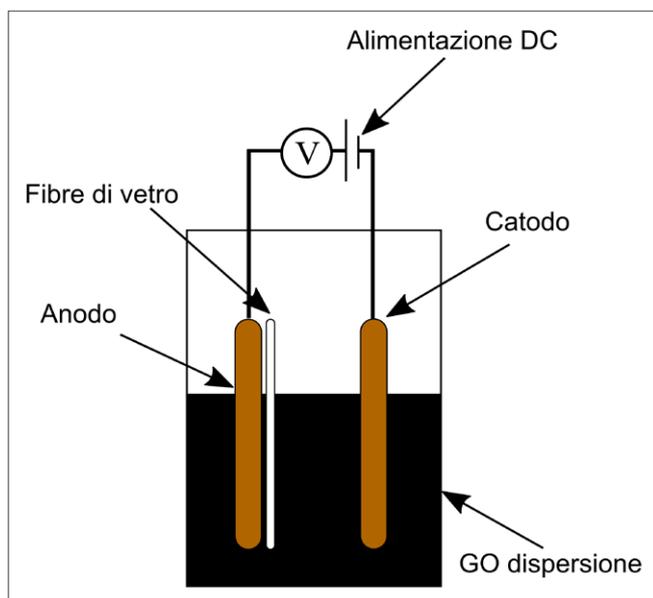


Fig. 1 - Schema di deposizione elettroforetica

analitico e utilizzate senza ulteriore purificazione. Come matrice polimerica è stata selezionata una resina epossidica bicomponente, fornita da Elantas Italia Srl (Collecchio, Italia), costituita da una base epossidica (EC 252) e da un indurente amminico (W 241). Le fibre di vetro E, con il codice commerciale XG 2089 gentilmente fornite da PPG Fiber Glass Inc. sono state utilizzate come ricevute. Le fibre, con un diametro medio pari a $16,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$, sono state fornite con un sizing a base silanica compatibile con resine epossidiche.

Grafene e relativa deposizione elettroforetica sulle fibre

L'ossido di grafene (GO) è stato sintetizzato usando un approccio derivato dal metodo di Hummer [8]. La soluzione ottenuta viene essiccata in un forno a vuoto a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ per almeno 36 ore per ottenere il GO in polvere.

Una descrizione schematica del processo di deposizione elettroforetica (EPD) utilizzato per depositare nanosheets di GO sulle fibre di vetro (GFs) è rappresentata nella Fig. 1. Una sospensione stabile è la chiave per la deposizione uniforme di GO su GFs. Inizialmente il GO è stato disperso in acqua (1 mg/ml) e la soluzione è stata sottoposta a sonicazione per 1 ora. Dal momento che le GF sono materiali non conduttivi, due piastre di rame sono state utilizzate come elettrodi nel processo EPD. I mazzetti di

GF (fissati su un telaio metallico) sono stati collocati vicino all'anodo in quanto il GO viene attratto verso l'anodo a causa delle gruppi funzionali generati durante la reazione di ossidazione della grafite. Quindi durante il processo EPD l'ossido di grafene migra verso l'anodo e si deposita sulle GF. L'EPD è stata eseguita sotto una tensione applicata di 10 V/cm per un tempo di deposizione costante di 5 min fissando una distanza tra gli elettrodi di 2 cm. Un secondo ciclo di EPD è stato eseguito nelle stesse condizioni, esponendo l'altra faccia delle GF in modo da ottenere una deposizione omogenea sulla superficie delle fibre. I campioni ottenuti sono stati quindi essiccati in un forno a vuoto a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ per 12 ore. Le fibre rivestite con GO sono state quindi esposte a vapori di idrazina idrato a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ per 24 ore al fine di ridurre il rivestimento di GO ad ossido di grafene ridotto (rGO) [9].

Le analisi morfologiche delle fibre rivestite sono state condotte mediante microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM) utilizzando

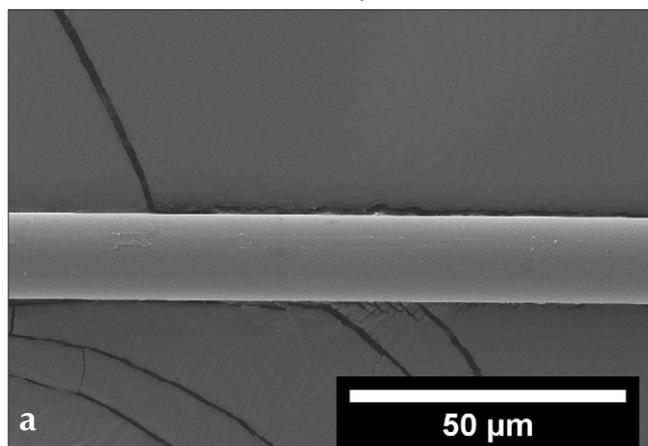
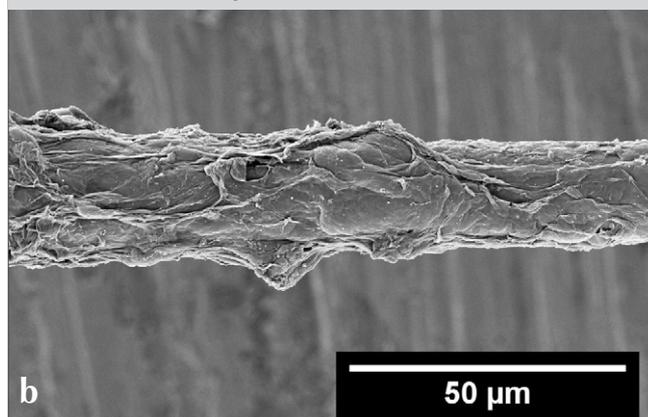


Fig. 2 - Immagini di di microscopia elettronica a scansione (FESEM) di a) fibra di vetro tal quale e b) fibra di vetro rivestita con rGO



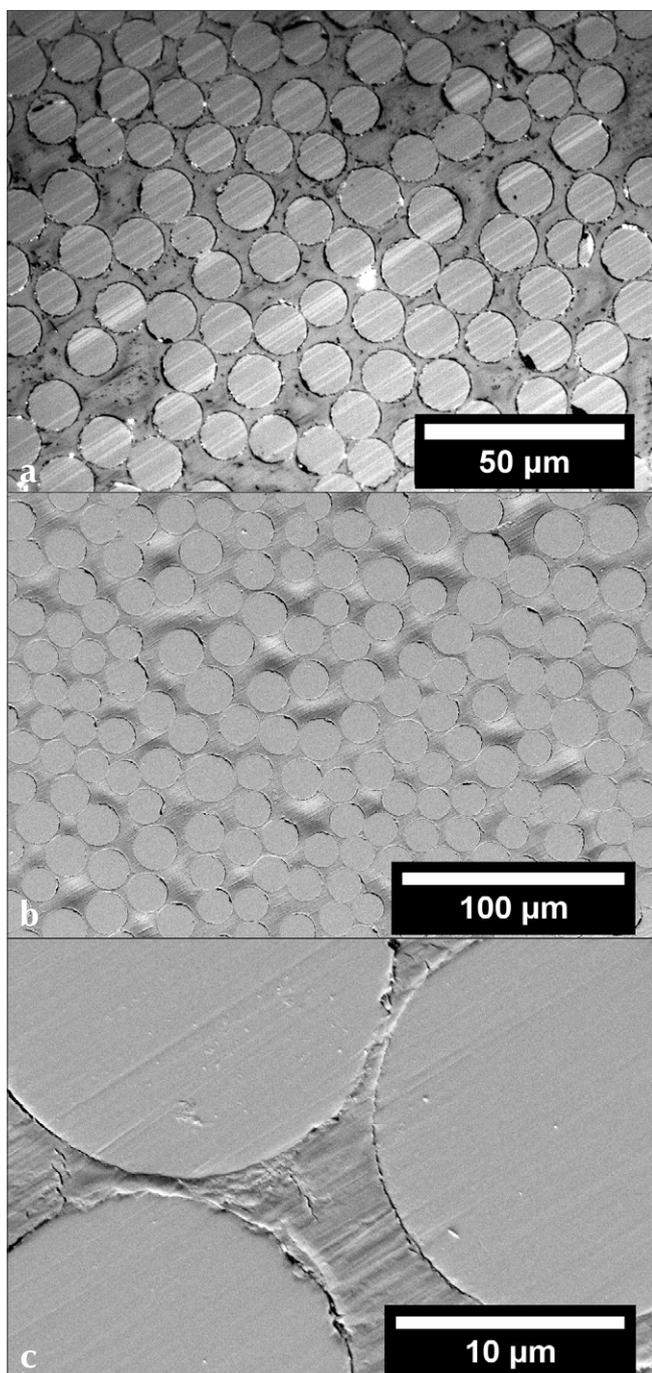


Fig. 3 - Sezione trasversale di un composito Ep-rGO-GF osservata mediante a) microscopia ottica e b) and c) elettronica a scansione

un microscopio Zeiss Supra 40 (Berlino, Germania). Prima di eseguire osservazioni di microscopia, i campioni sono stati rivestiti con un sottile (circa 5 nm) strato di platino/palladio (80:20). Le immagini SEM riportate in Fig. 2 mostrano le superfici delle GF rispettivamente prima e dopo il rivestimento con

rGO. La Fig. 2b conferma l'efficienza del processo di deposizione elettroforetica che consente di ottenere fibre di vetro completamente rivestite con nanosheets di rGO.

Preparazione dei macrocompositi

I compositi sono stati prodotti con un metodo convenzionale di laminazione manuale. Le fibre GF tal quali oppure rivestite con GO o rGO sono state allineate su un piano e spalmate con resina epossidica utilizzando un rullo. Dopo la laminazione di un numero di lamine sufficiente a raggiungere lo spessore del laminato desiderato (che dipende dal tipo di test da eseguire), sullo stampo è stata applicata una pressione costante di circa 1 kPa e la polimerizzazione è stata eseguita con un trattamento a temperatura ambiente per almeno 3 ore seguito da un trattamento termico a 60 °C per 15 ore.

I campioni sono stati tagliati e la sezione trasversale è stata lucidata con carte abrasive a finezza crescente (800, 1200 e 4000 grit). Le superfici sono state quindi osservate mediante microscopia ottica (utilizzando un microscopio ottico Zeiss Axiophot dotato di una fotocamera digitale Leica DC300) ed elettronica (utilizzando un microscopio Zeiss Supra 40). Le immagini riportate in Fig. 3 indicano una disposizione compatta di fibre in matrice epossidica ed alcune aree più ricche di resina, tipica struttura dei compositi fabbricati per laminazione manuale.

Proprietà elettriche

Sono stati impiegati due diversi metodi di misura della resistenza elettrica a seconda del comportamento dei materiali esaminati. Per i campioni con livelli di resistenza superiori a $10^6 \Omega\text{cm}$, la resistenza elettrica è stata misurata utilizzando una camera di prova Keithley 8009 accoppiata con un misuratore ad alta resistenza Keithley 6517A. In tutti gli altri casi di campioni più conduttivi è stato utilizzato il misuratore ad alta resistenza Keithley 6517A a 6-1/2 cifre accoppiato ad un sistema di misura elettrica a due punti utilizzando della pasta d'argento per i contatti elettrici collocati ad una distanza fissa di 30 mm. Come si può osservare in Fig. 4, per il composito con le fibre di vetro non rivestite (Ep-GF) è stata misurata una resistenza di volume di circa $10^{14} \Omega\text{cm}$ che è un valore tipico per i ma-

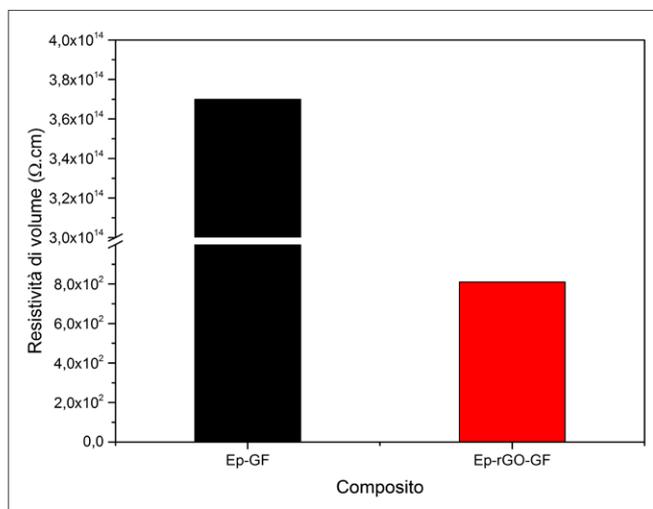


Fig. 4 - Resistività di volume dei compositi preparati con fibre tal quali (Ep-GF) o rivestite con rGO (Ep-rGO-GF)

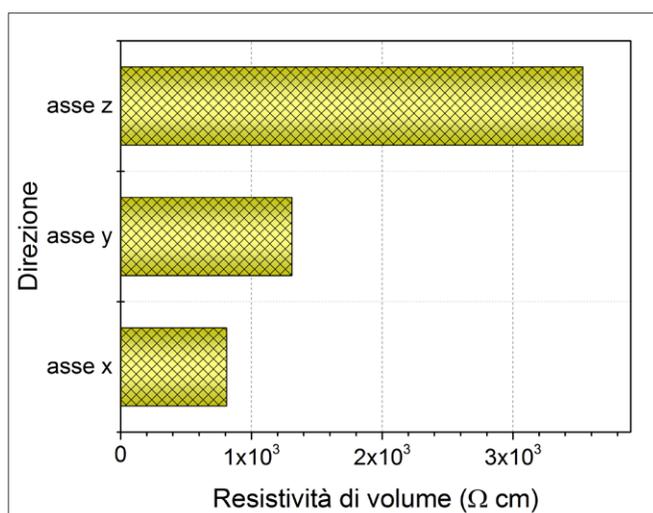


Fig. 5 - Resistività di volume dei compositi Ep-rGO-GF misurati lungo tre diverse direzioni del campione rispetto all'orientamento delle fibre

teriali isolanti. Tuttavia, il composito con interfaccia rGO (Ep-rGO-GF), ha mostrato una resistività di volume molto più bassa e pari a circa $10^2 \Omega \text{cm}$. La forte diminuzione della resistenza conferma quindi l'efficace riduzione chimica del GO e la conduttività elettrica del rGO.

La resistività elettrica dei compositi è stata testata lungo tre direzioni mutuamente ortogonali cioè assi x, y e z. Nella Fig. 5 vengono confrontati i valori di resistività di volume lungo le tre direzioni del composito ottenuto con fibre rivestite con rGO. I compositi hanno mostrato una resistività molto bassa lungo l'asse x, che presenta un percorso continuo per gli

elettroni attraverso la struttura. D'altra parte, l'asse y e l'asse z hanno mostrato una maggiore resistenza elettrica a causa degli strati alternati condensanti (grafene) e non conduttori (epoxy). Tra questi, l'asse y aveva una resistenza minore rispetto all'asse z in quanto la pressione è stata applicata in questa direzione durante la produzione del composito, fornendo un migliore effetto di tunneling o eventualmente un contatto diretto tra le fibre rivestite.

La misura della permittività relativa dei compositi è stata eseguita mediante un analizzatore di impedenza Agilent 4284A nell'intervallo di frequenza da 20 a 10^6 Hz. La dimensione dei campioni era di circa 10 mm x 10 mm x 1,5 mm e due lamine di alluminio sono state utilizzate come elettrodi per creare la configurazione a piastre parallele. Come prova di controllo, è stata misurata la permittività a temperatura ambiente del composito con fibre tal quali. Come si può osservare nella Fig. 6, la costante dielettrica del composito Ep-GF è molto bassa (circa 5) e indipendente dalla frequenza di misura. Tale risultato è in accordo con il comportamento comunemente osservato per i materiali isolanti quali i compositi vetro/epossidica [10]. Nel caso dei compositi con le fibre rivestite con rGO, si osserva un incremento della costante dielettrica nell'intero range di frequenze analizzato. A 100 Hz il valore di permittività aumenta di un fattore 3.6 rispetto al valore misurato sul composito con fibre non rivestite.

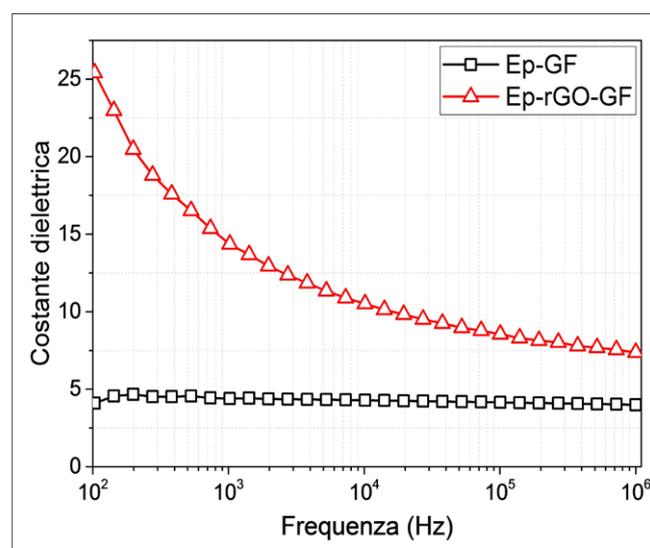


Fig. 6 - Costante dielettrica (o permittività relativa) a varie frequenze per compositi con fibre tal quali (Ep-GF) e compositi con fibre rivestite con rGO (Ep-rGO-GF)

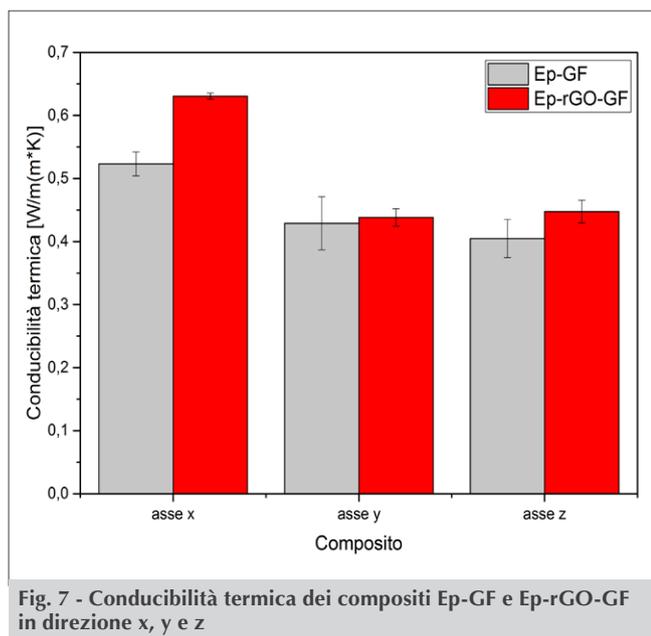


Fig. 7 - Conducibilità termica dei compositi Ep-GF e Ep-rGO-GF in direzione x, y e z

Proprietà termiche

Le misure di conducibilità termica sono state eseguite con uno strumento Netzsch Laser Flash Analysis LFA 447 su lastre quadrate di dimensioni 10 mm x 10 mm x 2 mm. Il metodo utilizzato prevede di irradiare un lato del campione con un impulso termico (lampada allo xeno). La variazione della temperatura sull'altro lato del campione viene misurata usando un rivelatore a infrarossi raffreddato ad azoto liquido. I dati sono stati analizzati utilizzando il software Proteus. La diffusività termica (α) è misurata con il metodo Cowan con la correzione dell'impulso. Per determinare il calore specifico (c_p) è stato utilizzato un materiale standard di riferimento Pyrex 7740 preparato secondo la norma ASTM-E 1461. La densità (ρ) del campione è stata determinata con il metodo dello spostamento di liquido. In questo modo la conducibilità termica (λ) è stata calcolata utilizzando la seguente equazione:

$$\lambda = \alpha \rho c_p$$

La conducibilità termica a temperatura ambiente dei campioni è stata testata lungo tre diverse direzioni, rispettivamente lungo (x) e trasversalmente (y e z) alla direzione delle fibre. I dati riportati in Fig. 7 indicano che la conducibilità termica dei compositi contenenti fibre rivestite con rGO è significativamente

superiore (20%) a quella dei compositi con fibre non rivestite solo in direzione x. Lungo l'asse y e z dei compositi la conducibilità termica non ha mostrato variazioni significative. Ciò è dovuto al contenuto molto basso di rGO lungo queste due direzioni e all'impossibilità di superare la soglia di percolazione necessaria a migliorare la conducibilità termica come nella direzione x (lungo la fibra), che presenta un'interfase continua.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F.R. Jones, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2010, **24**, 171.
- [2] J. Karger-Kocsis, H. Mahmood, A. Pegoretti, *Prog. Mater. Sci.*, 2015, **73**, 1.
- [3] L. Chang, K. Friedrich, *Tribology International*, 2010, **43**, 2355.
- [4] D. Pedrazzoli, A. Pegoretti, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, **66**, 25.
- [5] D. Vlasveld, P. Parlevliet et al., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, **36**, 1.
- [6] J. Chen, D. Zhao et al., *Composites Science and Technology*, 2014, 9741.
- [7] H. Mahmood, M. Tripathi et al., *Compos. Sci. Technol.*, 2016, **126**, 149.
- [8] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**, 1339.
- [9] S. Watcharotone, D.A. Dikin et al., *Nano Letters*, 2007, **7**, 1888.
- [10] C.-W. Nan, Y. Shen, J. Ma, *Annual Review of Materials Research*, 2010, **40**, 131.

Multifunctional Structural Composites with a Graphene-based Interface

Multifunctionality in fiber reinforced polymer composites can be achieved using a functional interphase. To confirm this, glass fibers were coated with reduced graphene oxide and used to reinforce an epoxy matrix to create electrically conductive polymer composites.