

SCUOLA DI SCIENZE  
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in  
**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica  
Industriale

**Fibre naturali nel settore dei compositi: confronto fibre di lino vs.  
fibre di carbonio**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Michela Draghetti

**RELATORE**

**Chiar.mo Prof.** Laura Mazzocchetti

**CORRELATORE**

Dott.ssa Chiara Leonardi

---

Anno Accademico 2018-2019

---



# SOMMARIO

---

<b>1. INTRODUZIONE</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Materiali Compositi</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Matrici Polimeriche</b> .....	<b>3</b>
1.2.1 Resine epossidiche.....	5
1.2.2 Processo di reticolazione di una resina epossidica.....	6
1.2.3 Cinetica di reticolazione .....	11
<b>1.3 Tipologie di Rinforzi</b> .....	<b>12</b>
1.3.1 Rinforzo fibroso.....	13
1.3.2 Tessitura del rinforzo .....	14
1.3.3 Fibre di carbonio (CFs) .....	16
1.3.4 Fibre di lino (FFs).....	18
1.3.3 Trattamenti superficiali delle fibre.....	21
<b>1.4 Produzione e conservazione del prepreg a matrice termoindurente</b> .....	<b>23</b>
<b>1.5 Produzione di compositi con tecnica di laminazione</b> .....	<b>25</b>
1.5.1 Stadi di laminazione .....	26
1.5.2 Formatura con sacco a vuoto.....	27
1.5.3 Ciclo di cura in autoclave .....	28
<b>1.6 Parametri a confronto</b> .....	<b>29</b>
1.6.1 Temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ).....	30
1.6.2 Densità, Rigidezza e Resistenza .....	32
1.6.3 Smorzamento vibrazionale .....	34
1.6.4 Sensibilità all'umidità .....	35
1.6.5 Resistenza a fatica .....	35
<b>1.7 Prove meccaniche</b> .....	<b>36</b>
1.7.1 Prova a trazione .....	37
1.7.2 Prova a taglio in-piano (shear).....	38
1.7.3 Prova a compressione .....	38
<b>2. SCOPO DELLA TESI</b> .....	<b>40</b>
<b>3. RISULTATI E DISCUSSIONI</b> .....	<b>43</b>
<b>3.1 Selezione dei materiali</b> .....	<b>43</b>
3.1.1 Caratterizzazione di materie prime e semilavorati: TGA.....	44
3.1.2 Caratterizzazione di materie prime e semilavorati: DSC.....	48
<b>3.2 Caratterizzazioni dei campioni reticolati mediante ciclo di cura STANDARD</b> .....	<b>54</b>
3.2.2 Caratterizzazione termo-meccanica dei compositi: DMA.....	59
<b>3.3 Caratterizzazione fisica di compositi a matrice epossidica contenenti fibre di lino e di carbonio</b> .....	<b>64</b>
3.3.1 Studio delle proprietà di igroscopicità: prove ad immersione .....	64
3.3.2 Studio delle proprietà di umidità: prove in stufa.....	70
3.3.3 Studio della densità .....	73
3.3.4 Studio dell'area superficiale: prove con il BET .....	74

3.3.5 Studio della morfologia a frattura: SEM.....	75
3.3.6 Proprietà alla fiamma: prove al cono calorimetro .....	80
<b>3.4 Ottimizzazione del ciclo di cura e preparazione di nuovi materiali compositi a matrice epossidica contenenti fibre di lino e carbonio .....</b>	<b>86</b>
3.4.1 Caratterizzazione termo-meccanica di compositi con nuovo ciclo di cura: DSC e DMA .....	93
<b>4. CONCLUSIONI.....</b>	<b>98</b>
<b>5.1 Materiali .....</b>	<b>100</b>
<b>5.2 Strumenti e metodi .....</b>	<b>101</b>
5.2.1 Preparazione campioni con ciclo di cura STANDARD (STD) .....	101
5.2.2 Preparazione campioni con ciclo di cura RAPID (RPD) .....	102
5.2.3 Analisi calorimetriche DSC <sup>40</sup> .....	103
5.2.4 Analisi termogravimetriche TGA .....	103
5.2.5 Analisi dinamico-meccaniche DMA .....	104
5.2.6 Prove di Igroscopicità .....	105
5.2.7 Prove di Umidità .....	105
5.2.8 Prove di Densità .....	106
5.2.9 Analisi al microscopio elettronico a scansione SEM .....	107
5.2.10 Prove di infiammabilità: Cono calorimetro .....	109
<b>6. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>110</b>

# 1. INTRODUZIONE

---

## 1.1 Materiali Compositi

I ‘materiali compositi’ definiti in modo generico includono una vasta gamma di materiali, ma l’abitudine comune ha portato ad indicare con questo termine soltanto una classe specifica di materiali artificiali a matrice termoindurente e rinforzo in fibra di carbonio. L’utilizzo di questi materiali sta assumendo una rilevanza tale da sostituire i materiali di impiego tradizionale, considerati fino ad ora “insostituibili” in settori automobilistici e aereospaziali, come i metalli, polimeri e materiali cellulosici. Il crescente utilizzo di questi materiali avanzati è dato dalle elevatissime proprietà meccaniche e fisiche che li rendono idonei ad una vasta gamma di applicazioni. I vantaggi nell’impiego di questi materiali innovativi vengono riscontrati anche nel settore dell’aviazione, dello sport, della marina, costruzioni e strutture civili. In particolare, nel campo automotive, l’interesse è centrato nella realizzazione di veicoli leggeri garantita dall’unione di più fasi che rende una resistenza eccellente con elevato modulo.

I compositi sono materiali multifase formati dalla combinazione di più componenti, diversi nella composizione, nelle caratteristiche e spesso anche nella forma e generalmente è possibile rappresentarli come in Figura 1<sup>1</sup>. I costituenti del materiale, uniti fra loro ma distinti, sono definiti matrice e rinforzo, scelti in relazione alle peculiari proprietà chimiche e fisiche che nella formazione finale del manufatto si combinano in maniera sinergica rendendo i compositi non solo molto versatili ma anche migliori rispetto gli elementi singoli. L’unione delle due fasi è definita interfaccia e permette di trasferire gli sforzi dalla matrice al rinforzo.

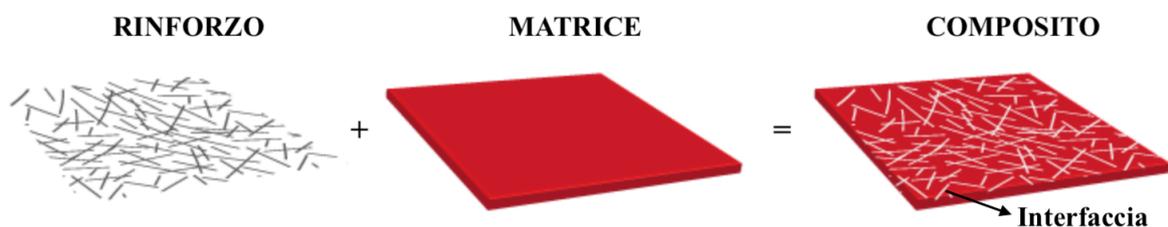
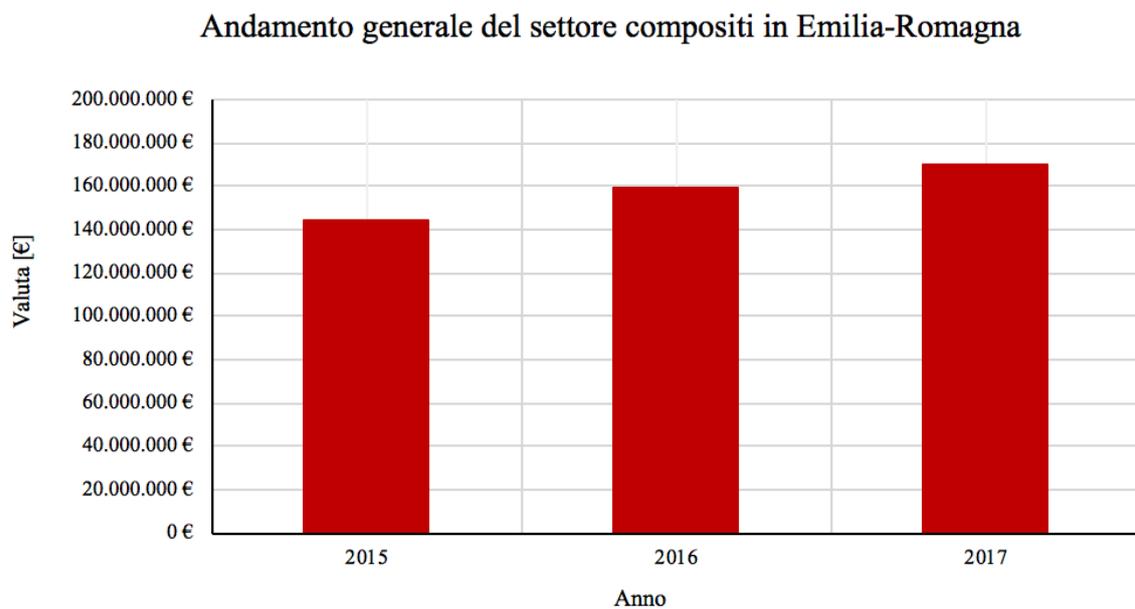


Figura 1 - Fasi di un materiale composito

Uno studio preliminare del settore dei compositi, mostra che le prospettive relative a questi materiali leggeri, stabili, resistenti sono sempre più rosee per l'industria italiana. Un'analisi accurata con focus sulla Motor Valley, ha preso in considerazione aziende dell'Emilia-Romagna concorrenti per settore, servizi, tecniche produttive e strumentazioni. I risultati del valore complessivo della produzione del triennio 2015-2017, ha permesso di definire chiaramente una visione ottimistica del futuro, prevedendo un impegno aziendale in crescita continua come riportato in Figura 2.



*Figura 2 - Andamento settore dei compositi negli anni in Emilia-Romagna*

Ad ogni modo, l'utilizzo di questi compositi conduce ad una rilevante limitazione poiché il loro riciclo a fine vita è difficoltoso, al quale si preferisce attualmente lo smaltimento diretto in discarica oppure mediante incenerimento. La strada del riciclo è al momento considerata insoddisfacente per i costi insostenibili, le tecniche complesse e l'impatto ambientale. Quest'ultimo è aggravato dal fatto che materiali plastici richiedono un notevole consumo di risorse a base di petrolio, che sono notoriamente non rinnovabili. Questo problema ha acquisito particolare evidenza da una decina di anni, in particolare con l'introduzione di normative che impongono alle imprese l'utilizzo di una percentuale definita di componenti sostenibili a livello ambientale. Questa impostazione legislativa ha condotto a ricerche scientifiche che mostrano una serie di alternative ai materiali compositi tradizionali con minor impatto ambientale, conosciuti comunemente con i termini "ecompositi" oppure "green

composites". All'interno di un progetto complesso come un veicolo, questi materiali vengono spesso introdotti per la produzione di componenti che non necessitano di eccellenti proprietà meccaniche.

In ordine cronologico, il primo tentativo in questa direzione è stato focalizzato sulla produzione e caratterizzazione di compositi basati su polimeri rinforzati con fillers organici-naturali come per esempio particelle o fibre estratte da piante. Un punto importante a favore di tale scelta è la riduzione nell'impiego di materiali non biodegradabili e di risorse non rinnovabili.

In secondo luogo, i filler sono ricavati spesso da piante molto abbondanti e quindi a buon mercato, sono meno abrasivi - rispetto ai materiali inorganici - delle controparti di macchine per la lavorazione, meno pericolose per i dipendenti della produzione in caso di inalazione, facili da incenerire, portano a composti finali con peso specifico inferiore e consentono di ottenere proprietà interessanti in termini di isolamento termico e acustico.

Alcuni esempi di materiali a base naturale utilizzati sono cellulosa, cotone, lino, juta, canapa, amido, sisal e kenaf.<sup>2,3</sup>

## ***1.2 Matrici Polimeriche***

La matrice compone la fase continua che determina la forma propria del materiale finale. Lo scopo principale è di protezione dell'agente rinforzante da fenomeni chimici, fisici, atmosferici nonché da difetti superficiali. Inoltre, essa trasferisce tensioni esterne al materiale disperso ritardando la frattura, poiché la propagazione della cricca viene deviata e direzionata in senso ortogonale rispetto alla lunghezza delle fibre. Il rinforzo viene distribuito uniformemente all'interno della matrice definendo un'ottima finitura superficiale al manufatto.

Le matrici possono essere:

- *Metalliche*: interessanti dal punto di vista della resistenza ad alte temperature con minima espansione termica. Possiedono un'ottima conducibilità elettrica e termica ed una particolare resistenza di "creep" ma con costi di produzione e difficoltà nella fabbricazione del composito rilevanti, per questo motivo poco utilizzate.
- *Ceramiche*: utili quando si ha necessità di lavorare a temperature elevatissime, in quanto più resistenti al calore rispetto al metallo.
- *Polimeriche*<sup>4</sup>.

Le matrici devono assicurare una corretta adesione all'interfaccia in modo da conferire resistenza agli sforzi di taglio e trasmettere le sollecitazioni anche tra parti del rinforzo danneggiate. La selezione della matrice è eseguita sulla base dei requisiti chimici, fisici, termici, ambientali, relativi alle performance e ai costi. La scelta determina la temperatura di lavoro, i parametri di processo per le varie parti del manufatto. La componente in questione deve possedere allungamento a rottura maggiore rispetto al rinforzo, in particolare alle fibre, poiché in caso di rottura di quest'ultime, permettano il rallentamento della propagazione della cricca, incrementando la tenacità del composito.

Il settore automotive è quella parte dell'industria altamente selettiva in termini di caratteristiche delle matrici. In particolare, richiede la presenza di materiali con ottime proprietà viscoelastiche, alta stabilità termica, tempistiche di processo brevi, bassa densità, proprietà meccaniche adeguate e un costo accessibile, anche in termini di tempi di cura. In industria, il tempo di pressurizzazione a caldo prevede non solo un effetto meccanico ma anche un significativo impatto economico: le parti automobilistiche si potrebbero produrre potenzialmente in meno di 3 minuti.<sup>5</sup>

In questo particolare capitolo si parlerà nello specifico soltanto della tipologia di matrice polimerica, in quanto unica rilevante ai fini del progetto. Importante è la classificazione generale dei polimeri in applicazione composita, i quali si distinguono in termoplastici o termoindurenti.

Le matrici **termoplastiche** sono interessanti poiché rammolliscono a temperature non molto elevate, per questo può esserne modificata la forma in seguito al processo di lavorazione. Si distinguono due categorie di termoplastici, gli amorfi o i cristallini, differenti nell'ordine delle catene macromolecolari. Nel primo caso le molecole sono disposte random coil mentre la regione cristallina mostra un certo grado di ordine<sup>52</sup>.

Le matrici termoplastiche sono caratterizzate da un'elevata resistenza all'urto e tenacità a frattura che rende il materiale prestante dal punto di vista meccanico. La sensibilità a variazioni termiche e ambientali può essere un vantaggio poiché permette l'utilizzo di solventi a fini riparativi o di eseguire processi di saldatura. La viscosità risulta elevata ma il modulo elastico è minore rispetto alle resine termoindurenti. Le applicazioni più comuni di questo genere di materiale sono orientate sull'aeronautica nel caso di materiali caratterizzati da alta  $T_g$ .<sup>6</sup>

Le matrici **termoindurenti** invece, offrono delle ottime proprietà termiche e stabilità dimensionale, oltre che un'elevata resistenza elettrica, chimica e ai solventi. Sono materiali caratterizzati da una bassa viscosità in condizioni preliminari rispetto alla reticolazione, che garantisce un'ottima impregnazione del rinforzo. Inoltre, è possibile conferire agli oggetti forme relativamente complesse grazie alla semplicità nel processo di formatura. Durante il processo di cura le catene macromolecolari compongono una struttura tridimensionale caratterizzata dalla formazione tra le molecole di legami covalenti che costituiscono la catena polimerica. Il numero di reticolazioni determina la rigidità e la stabilità termica del materiale. È possibile giungere alla rottura dei legami mediante l'apporto di calore, ottenendo come conseguenza la degradazione e non il semplice rammollimento e fluidificazione<sup>7</sup>.

Le resine termoindurenti mostrano una minor tenacità ma una buona stabilità termica, che le rende idonee ad applicazioni in condizioni di temperatura più critiche ed una resistenza chimica degna di nota. Tra le più comuni, sono particolarmente interessanti dal punto di vista industriale le resine epossidiche, cianato estere, fenoliche, polimmidiche e vinilestere. Nei materiali elastomerici e nelle gomme la densità composta dal reticolo è minore, perciò il sistema è più flessibile<sup>52</sup>.

### *1.2.1 Resine epossidiche*

Tra le principali resine termoindurenti si pongono le resine epossidiche, utilizzate per la formazione di materiali relativamente costosi, spesso utilizzate per il giusto bilanciamento che forniscono nel lungo periodo di servizio unito alle ottime proprietà fisiche. Sono materiali versatili che presentano un basso coefficiente di ritiro con eccellente adesione ad una vasta gamma di materiali. Esiste un ampio assortimento di materiali epossidici con una ricca eterogeneità nelle proprietà che permettono l'utilizzo in molteplici settori applicativi (dai rivestimenti per pavimenti a componenti per aerospazio). Esiste la possibilità di formulare le resine epossidiche insieme ad altri materiali o in alternativa di essere miscelati con altri composti a base epossidica per un'adeguata modulazione delle caratteristiche. Tra i vari parametri si può variare in questo modo la temperatura di lavorazione e la durezza della resina curata<sup>52</sup>.

La famiglia discussa è caratterizzata da una struttura composta da una parte alifatica e/o una aromatica, legate ad una componente eterociclica. Il nome deriva dalla presenza di due o più

anelli ossiranicici, i quali fungono da sito reattivo di reticolazione. La resina più semplice e comune ha struttura bifunzionale ed è ottenuta a partire da diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA), che contiene due gruppi epossidici. La sintesi del reagente prevede la reazione del Bisfenolo A ed epicheloridrina in ambiente basico, mostrato in Figura 3. In presenza di una base forte come NaOH, il bisfenolo si trasforma nel corrispondente sale sodico, il bis-fenato. In questo modo viene attivato l'attacco nucleofilo all'epicheloridrina da parte del fenato con eliminazione di ione cloruro. Il secondo gruppo fenato attacca un'altra molecola di epicheloridrina generando il trimero (DGEBA). Il gruppo epossidico è poi in grado di reagire con gruppi recanti idrogeni attivi di altre molecole dando luogo alla reticolazione del sistema e conferendo al materiale una maggiore rigidità<sup>8</sup>.

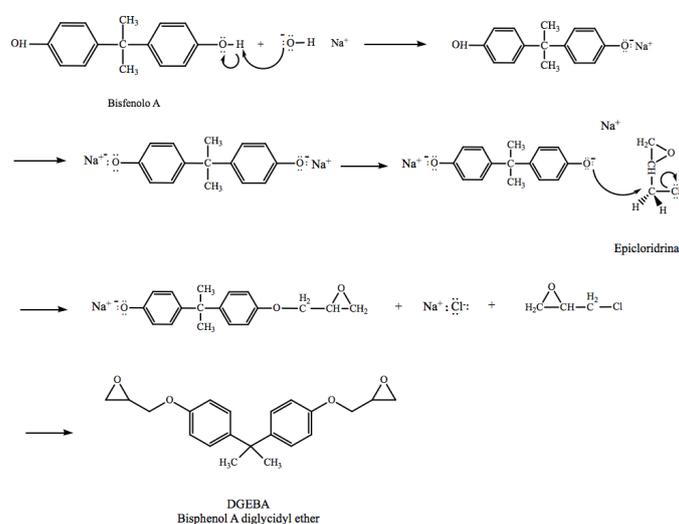


Figura 3 - Sintesi di Diglicidiletere del Bisfenolo A

Nel caso in cui vi sia la necessità di conferire al manufatto proprietà antinfiamma, si aggiungono particolari additivi in questa fase.

### 1.2.2 Processo di reticolazione di una resina epossidica

La reazione di reticolazione, altrimenti detta **curing** o “cura”, rappresenta l'insieme delle trasformazioni chimiche e fisiche che permettono di ottenere, a partire da un monomero, un polimero reticolato con particolari proprietà meccaniche.<sup>9</sup> Il processo ha inizio nel momento in cui il monomero inizia a reagire, si formano legami covalenti tra le catene macromolecolari in crescita che provocano un *aumento di viscosità*. Man mano che la cura procede, si formano

molecole sempre più grandi che incrementano il peso molecolare, ma è da evidenziare che la dimensione media rimane piccola quando metà dei gruppi reattivi hanno reagito. In queste condizioni, le particelle interagiscono fra loro soltanto mediante forze di Van der Waals, le quali rendono la resina solubile in opportuni solventi.

La *gelificazione* è la trasformazione del liquido viscoso in un gel elastico, dovuto alle strutture che, sempre più ramificate, raggiungono un numero di legami covalenti sufficienti a definire una struttura tridimensionale infinita al polimero. In questo momento particolare coesistono la fase liquida non ancora reticolata e il network già reticolato, ormai non più solubile nei solventi. Il progredire della cura procede fino alla *vetrificazione*, punto in cui il materiale effettivamente indurisce e al contempo diminuisce la reattività a causa di fenomeni di natura diffusiva e della contestuale diminuzione della mobilità dei segmenti polimerici<sup>8</sup>. La formazione di legami covalenti modifica un gel che mostra proprietà elastiche in un solido vetroso. Soltanto ora vengono esaltate le caratteristiche peculiari della fase continua, che perde la solubilità nei solventi di reazione nonostante persista una minima percentuale di monomero non ancora reagito. Il processo viene rappresentato schematicamente in Figura 4.

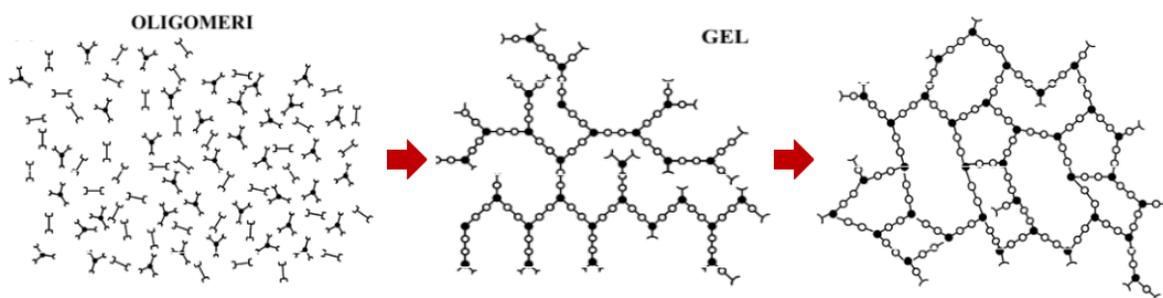


Figura 4 – Rappresentazione del fenomeno della reticolazione di resine termoindurenti

Durante questa trasformazione, la temperatura di transizione vetrosa del materiale aumenta al crescere del peso molecolare e della densità di reticolazione<sup>10</sup>. Per questo motivo si differenziano tre temperature critiche che sono così individuabili (Figura 5):

- $T_g$ : Rappresenta la temperatura di transizione vetrosa del materiale non reagito.
- $T_{g_{gel}}$ : Temperatura in cui coincidono gelazione e vetrificazione.
- $T_{g_{\infty}}$ : Temperatura di transizione vetrosa massima, assunta dal materiale nel momento di completa reticolazione.

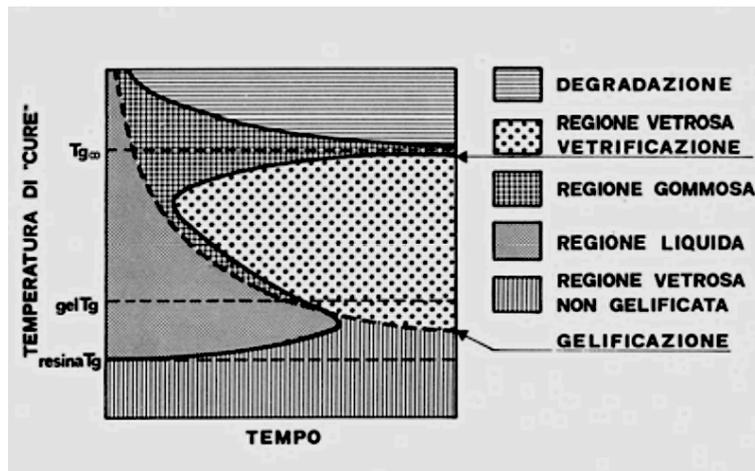


Figura 5 – Diagramma TTT per una resina epossidica

Questo particolare momento di produzione di un materiale composito è fondamentale per le proprietà meccaniche e fisiche essenziali per la specifica a cui è destinato il pezzo. Ad esempio, se durante la trasformazione, pur trovandosi ad una temperatura inferiore alla temperatura di transizione vetrosa massima che comunemente potrebbe raggiungere quel materiale si permette la vetrificazione del pezzo, la  $T_g$  finale sarà inferiore a quella che il composto avrebbe potuto avere. Questo incide fortemente sull'applicazione del composito, perché un pezzo che naturalmente avrebbe un comportamento vetroso a temperatura ambiente, con la variazione apportata alla  $T_g$  potrebbe avere un comportamento gommoso e non adempiere al proprio utilizzo.

La reticolazione del materiale avviene per mezzo di un agente reticolante, il quale può essere di genere diverso, scelto in base alla disponibilità, al costo, al tempo di azione ed alla reattività rispetto al gruppo epossidico<sup>8</sup>. La sintesi della resina prevede la miscelazione ad un diluente che riduce la viscosità e ne aumenta la flessibilità. La cura della resina epossidica porta alla formazione di un network tridimensionale rigido grazie alla reazione con l'indurente.

Un *acido carbossilico*, per esempio, reagisce facilmente con l'eossido ma generalmente viene utilizzata un'anidride per la reticolazione. Le *anidridi di acidi carbossilici* producono una struttura lineare con i diepossidi e il crosslinking spesso è dovuto all'esterificazione del gruppo alcolico, Figura 6.

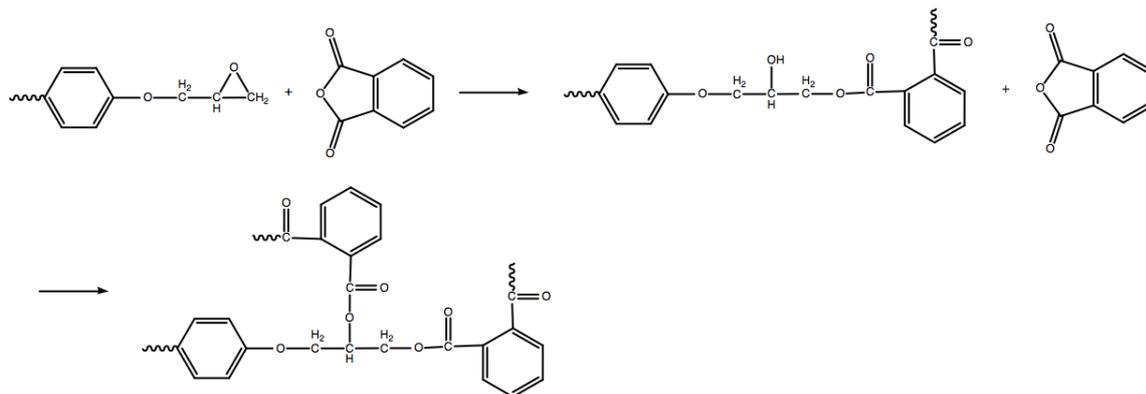


Figura 6 – Processo di reticolazione da parte di un'anidride di un acido carbossilico.

Le *diammine alifatiche e aromatiche* invece, sono la classe di composti più ampiamente utilizzata tra gli agenti reticolanti. Le ammine secondarie, sebbene più stericamente impedito rispetto alle ammine primarie, possono reagire con gli epossidi e formare la reticolazione. Il principio con cui avviene, mostrato in Figura 7, prevede l'attacco da parte dell'azoto amminico all'atomo di carbonio situato vicino all'ossigeno epossidico, fornendo una carica negativa su di esso ed una positiva all'azoto. La coppia di elettroni in eccedenza all'ossigeno permette la formazione di un legame con un atomo di idrogeno sottratto all'azoto dell'ammonio. Si formano in questo modo un gruppo alcolico ed uno amminico. Un altro gruppo epossidico terminale si aggiunge allo stesso gruppo amminico. Si aggiungono alla seconda estremità della diammina ulteriori due gruppi epossidici, in modo da combinare per ogni molecola di diammina, quattro oligomeri e dar vita ad un polimero termoindurito. Le ammine secondarie possono portare alla cura del manufatto a temperatura ambiente con il giusto catalizzatore, mentre le ammine aromatiche necessitano in ogni caso di apporto di calore.

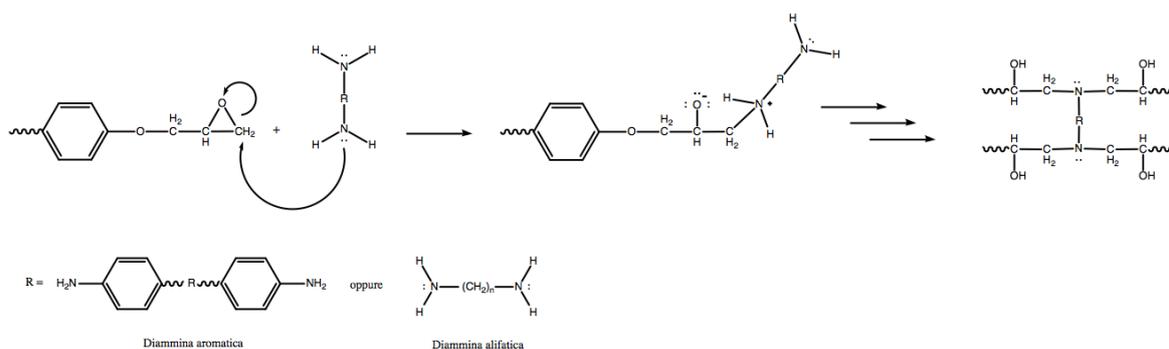


Figura 7 - Processo di reticolazione di una diammina

Gli *alcoli alifatici* possono comportarsi da agenti indurenti per reazione con il gruppo epossidico mentre i *polifenoli* diventano sempre più frequentemente utilizzati per la peculiarità di conferire al materiale curato un'alta temperatura di transizione vetrosa.

In presenza di un catalizzatore, gli epossidi possono subire "self-curing". Questo processo si verifica sempre in una certa misura quando si utilizza un agente indurente bifunzionale e riguarda principalmente la reazione di un alcol secondario con l'eossido<sup>11</sup>.

I compositi a base epossidica ottenuti, forniscono delle ottime performance a temperatura ambiente ma anche in riscaldamento. Tradizionalmente le resine epossidiche operano a temperature comprese tra 90 e 120°C, con alcune eccezioni che mostrano un buon comportamento a 200°C (Figura 8). Per la sintesi di epossidi ad alte temperature ed alte prestazioni i costi aumentano, ma in compenso questi offrono ottima resistenza chimica e alla corrosione.

Materials	Maximum Continuous-Use Temperature (°C)
Thermosets	
Vinylester	60–150
Polyester	60–150
Phenolics	70–150
Epoxy	80–215
Cyanate esters	150–250
Bismaleimide	230–320
Thermoplastics	
Polyethylene	50–80
Polypropylene	50–75
Acetal	70–95
Nylon	75–100
Polyester	70–120
PPS	120–220
PEEK	120–250
Teflon	200–260

Figura 8 - Temperature di lavoro di materiali comunemente utilizzati come matrici di compositi<sup>52</sup>

### 1.2.3 Cinetica di reticolazione

L'evoluzione chimica che avviene nel processo di reticolazione di una resina termoindurente di tipo epossidica è alquanto complessa e la comprensione del meccanismo e della cinetica della reazione è essenziale per una migliore conoscenza della relazione che vi è fra le proprietà e la struttura del sistema. A questo fine, vari studi utilizzano differenti tecniche sperimentali, tra cui risalta la calorimetria differenziale a scansione, o DSC, maggiormente utilizzata sia con scansioni in modalità dinamica che isoterma. In questo studio, la velocità di rilascio del calore che si verifica durante il processo di reticolazione, viene misurata in funzione del tempo e della temperatura. Questo parametro viene assunto come direttamente proporzionale alla velocità di avanzamento della reazione di indurimento,  $d\alpha/dt$ :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{1}{\Delta H}\right) \left(\frac{dH}{dt}\right) = k(T)f(\alpha)$$

*Equazione 1 – Velocità avanzamento reazione*

Dove,  $\alpha$  rappresenta l'avanzamento della reazione, ossia il calore rilasciato in un certo tempo rapportato al calore totale di reazione (Equazione 2)<sup>12</sup>.

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H}$$

*Equazione 2 – Estensione della reazione al tempo t*

Nelle equazioni 1 e 2 riportate, si considera  $k(T)$  la costante cinetica definita dall'equazione di Arrhenius (Equazione 3), la quale è dipendente dalla costante dei gas,  $R$ ; la temperatura,  $T$ ; e dall'energia di attivazione della reazione,  $E_a$ .

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

*Equazione 3 -Definizione costante cinetica di Arrhenius*

### 1.3 Tipologie di Rinforzi

L'agente di rinforzo è una fase dispersa all'interno della resina, additivata con lo scopo di garantire migliori proprietà meccaniche al composito. I rinforzi devono avere maggiore rigidità e forza della matrice, infatti devono sopportare le sollecitazioni che subisce il composito.

È necessario che vi sia una compatibilità tra matrice e rinforzo, in caso contrario le proprietà dei due componenti non sono additive e il materiale potrebbe delaminare sotto stress. La scelta del rinforzo si basa sulla garanzia del mantenimento della qualità della matrice, che deve comunque essere economicamente sostenibile.

I rinforzi si distinguono per forma, dimensione e superficie, caratteristiche sulla base delle quali variano le proprietà finali del materiale. La scelta del rinforzo dipende dall'applicazione finale che spetta al composito prodotto, per cui è bene trattare un parametro utile al confronto di due materiali di rinforzo a geometrie diverse. Una grandezza a cui si può far riferimento per un confronto tra diversi rinforzi è il rapporto  $A/V$ , definito dall'Equazione 4, con  $A$  inteso come area superficiale del materiale e  $V$  come il suo volume. In Equazione 5 si rappresenta il fattore  $A/V$  in funzione del cosiddetto rapporto di aspetto ( $a$ ) che mette in relazione la lunghezza ( $l$ ) del materiale rispetto al diametro ( $d$ ).

$$\frac{A}{V} = \left(\frac{2\pi}{V}\right)^{\frac{1}{3}} (a^{-2/3} + 2a^{1/3})$$

*Equazione 4 – Definizione Area/Volume in funzione del rapporto di aspetto*

$$a = \frac{l}{d}$$

*Equazione 5 - Definizione del rapporto di aspetto  $a$*

Rappresentando graficamente i due parametri descritti (Figura 9), è possibile affermare che per valori elevati di  $A/V$  ( $\approx 20$ ) è possibile trattare due tipologie di geometria del rinforzo: un disco nel caso in cui il rapporto di aspetto  $a$  assuma valori intorno a 0,01, oppure una fibra con  $a$  assimilabile a 1000. Nei due casi i materiali possiederanno rispettivamente un valore di

$a$  molto minore e molto maggiore dell'unità, alla quale corrisponde un rinforzo particellare approssimabile ad una sfera. In conclusione, si otterrà un'efficienza maggiore del rinforzo con un rapporto  $A/V$  più elevato possibile.

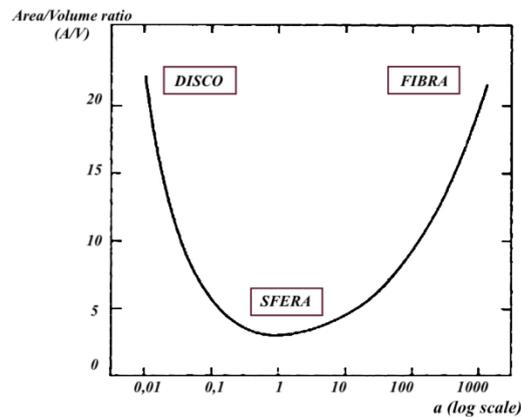


Figura 9 - Diagramma  $A/V$  in funzione del rapporto di aspetto  $a$

In relazione a quanto appena discusso, la fase dispersa si articola nelle seguenti tipologie, differenti nella geometria:

- *Particellare*: sono caratterizzati da proprietà isotrope e possono essere particelle rigide o gommosi a seconda di ciò che si preferisce mutare. Particella cilindrica perfettamente legata a una matrice polimerica, evidenzia una rigidità tale per cui, in seguito alla trazione, mostra una deformazione minore a causa della deformazione della matrice nelle vicinanze.
- *Whiskers (disco)*
- *Fibroso*: conferiscono proprietà anisotrope e sono quelle più utilizzate nel settore automobilistico grazie alla particolare leggerezza in concomitanza ad un ottimo rapporto tra modulo e massa.

Le fibre possono essere di diverse tipologie di materiali, quali vetro, basalto, polimeriche, carbonio e materiali naturali.

### 1.3.1 Rinforzo fibroso

La fibra è costituita da una serie di filamenti, ognuno dei quali avente diametro di dimensioni micrometriche e lunghezza variabile a seconda della quale si differenziano due forme. I

compositi a *fibra corta* di alcuni centimetri conferiscono proprietà tendenzialmente isotropiche, mentre le *fibre lunghe* spesso sono utilizzate tal quali oppure tessute<sup>13</sup>.

La forma fibrosa della materia in natura è molto comune poiché possiede un'ottima flessibilità e può essere utilizzata per fare dei complessi e componenti multifunzionali. Il filato di fibra viene tessuto fin dalla preistoria, quindi ancora prima che le persone potessero conoscere la struttura interna di questi materiali<sup>14</sup>.

I materiali di rinforzo fibroso più comunemente osservati sono in vetro, carbonio, aramide e boro. Tipicamente le fibre di carbonio utili a livello industriale presentano un diametro in un intervallo tra 5 e 8  $\mu\text{m}$  in modo da mantenere un'ottima flessibilità e al contempo mantenere un facile adattamento a varie forme<sup>52</sup>.

L'utilizzo di fibre come materiali ad alte performance in applicazioni strutturali ingegneristiche si basa su tre importanti caratteristiche:

- *Elevata resistenza*. Presentano un diametro piccolo rispetto ai granuli o altre unità microstrutturali e in molti sistemi questo corrisponde ad un'alta frazione di resistenza teorica. Questo viene chiamato anche 'effetto dimensione', quanto più un materiale è piccolo minore è la probabilità di incontrare imperfezioni e si diminuisce la probabilità di fallimento del sistema. Nei materiali fibrosi si osserva il decremento della resistenza in corrispondenza dell'aumento del diametro.
- *Elevato grado di flessibilità*. Caratteristica posseduta da materiali ad alto modulo e piccolo diametro. Si raggiunge con svariate tecniche produttive, dalle quali si ottengono fibre destinate all'intreccio, al tessuto o al *tricot*.
- *Elevato rapporto di aspetto*. Ciò consente a una frazione molto grande del carico applicato di essere trasferito attraverso la matrice alla fibra rigida e resistente in un composito<sup>14</sup>.

È possibile produrre un'ampia varietà di materiali in forma fibrosa, da materiali organici ad alta rigidità o alto modulo, polietilene, poliamide, a quelli inorganici, allumina. Il processo produttivo che definisce la filatura di una fibra viene chiamato spinning, di cui esistono diverse varietà, fra cui quella più comune è il melt spinning<sup>14</sup>.

### 1.3.2 Tessitura del rinforzo

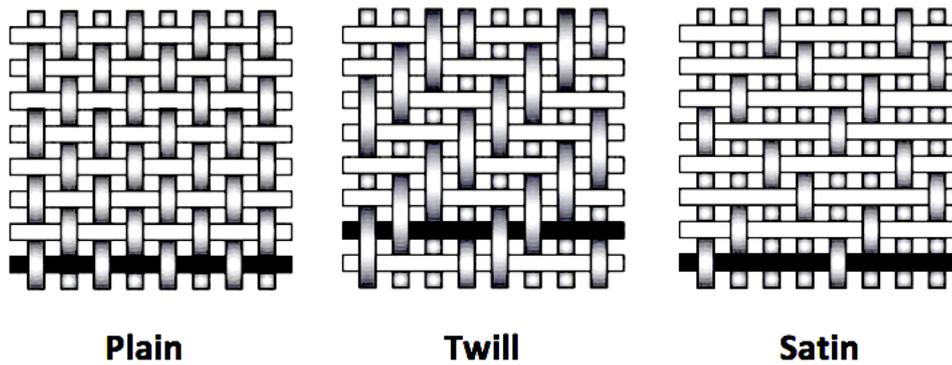
Le fibre destinate al rinforzo vengono assemblate per la formazione di un composito mediante le seguenti forme<sup>13</sup>:

- Unidimensionali: i tows sono unidirezionali, filati o nastri.
- Bidimensionali: si distinguono in tessuti di tipo woven o nonwoven.
- Tridimensionali: i tessuti sono composti da fibre orientate in più direzioni.

Per applicazioni dove è richiesta l'orientazione della fibra in più di una direzione, la tecnica più utilizzata è l'alternanza di strati di fibre ad orientazione relativa  $0^\circ$  e  $90^\circ$ . La fibra orientata nella direzione principale ( $0^\circ$ ) viene definita trama, mentre la fibra intrecciata nella direzione trasversale ( $90^\circ$ ) è chiamata ordito. Le fibre disponibili per applicazioni industriali concernenti materiali compositi sono generalmente assemblate in modalità bidimensionale.

Il tessuto di tipo *Woven* è costituito da fibre orientate lungo due direzioni perpendicolari, per intreccio di fibre di ordito (fibre a  $0^\circ$ ) e trama (fibre a  $90^\circ$ ) secondo un modello regolare o uno stile di tessitura preciso. L'integrità del tessuto è mantenuta dalla meccanica degli incastri delle fibre. Il drappeggio, ossia l'abilità del tessuto a conformarsi alla superficie completa, la levigatura superficiale e la stabilità di un tessuto è controllata principalmente dallo stile di tessitura, che può essere di vario genere, mostrato in Figura 10:

- *Plain*. Ogni fibra di trama passa alternativamente sopra e sotto ogni fibra di ordito. Il tessuto è simmetrico, con una buona stabilità e porosità ragionevole. Tuttavia, è la più difficile delle trame, e l'alto livello di arricciatura della fibra conferisce proprietà meccaniche relativamente basse rispetto agli altri stili di tessitura.
- *Twill*. Una o più fibre di trama passano alternativamente sopra e sotto due o più fibre di ordito in una ripetizione regolare. Questo produce un effetto visivo di nastro dritto o rotto del tessuto. L'effetto bagnato è maggiore e il drappeggio si vede nell'intreccio in twill sopra l'armatura a tinta unita con una leggera riduzione della stabilità. Il tessuto presenta anche una superficie più liscia e proprietà meccaniche leggermente superiori.
- *Satin*. Ogni fibra di trama supera quattro fibre di ordito prima di superare la quinta.



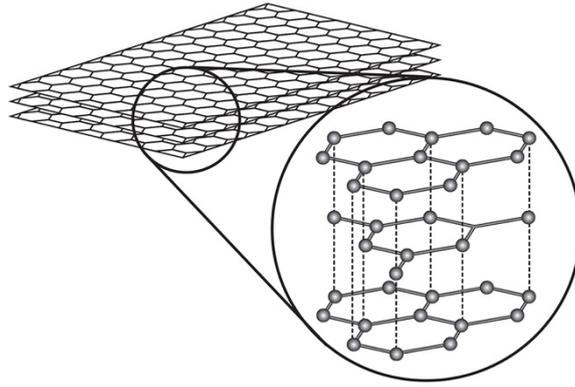
*Figura 10- Tipologie di tessuti di tipo Woven*

I tessuti di tipo *Non woven* sono composti di fibre parallele e immobilizzate mediante la resina, non più intrecciate. Il sistema è unidirezionale. Sono principalmente fibre corte disperse all'interno della matrice in modo casuale. Le proprietà che assume il pezzo sono prevalentemente isotropiche. Infine, i tessuti *non crimp* presentano fili disposti in modo parallelo tra loro cuciti da un filo di poliestere. Il filato con fibre unidirezionali viene utilizzato quando necessaria una sola direzionalità, come nel caso di un applicazione in cui una condizione necessaria è la rigidità critica, per esempio come attrezzatura per sci d'acqua<sup>52</sup>.

### *1.3.3 Fibre di carbonio (CFs)*

Le fibre di carbonio utilizzate con il fine ultimo di incrementare le proprietà di materiali polimerici in sostituzione a metalli sono introdotte in prima istanza nel settore aerospaziale, per poi instaurarsi anche nel campo delle automobili e delle costruzioni industriali.

La struttura che compone le fibre è prevalentemente cristallina, con un residuo amorfo. Si compone di atomi di carbonio ibridati  $sp^2$  uniti da legami covalenti che longitudinalmente formano dei piani grafici. La sovrapposizione di più strati uniti per mezzo di interazioni di Van der Waals compone l'arrangiamento tridimensionale. L'anisotropia del materiale è data dal legame C-C intramolecolare, il quale conferisce una buona conducibilità elettrica e termica a causa di legami  $\pi$ , i quali permettono la delocalizzazione degli elettroni, diversa nella direzione perpendicolare dove invece si osservano proprietà isolanti<sup>53</sup>.



*Figura 11 - Struttura atomica della sezione di fibre di carbonio*

Le CFs sono la tipologia di rinforzo maggiormente utilizzata nel campo dei materiali compositi, poiché offrono un elevato modulo elastico, la migliore resistenza specifica dei concorrenti nel mercato attuale e allo stesso tempo possiedono una bassa densità, rigidità e resistenza a fatica. Vengono utilizzate in applicazioni ad elevate temperature e possiedono un basso coefficiente lineare di espansione termica <sup>52</sup>.

Le fibre di carbonio vengono sintetizzate per mezzo di pirolisi in ambiente inerte a partire da precursori polimerici, tra cui rayon, polimeri vinilici, poliacrilonitrile (PAN) oppure da residui petroliferi (pitch)<sup>13</sup>. Il PAN ha origine polimerica e si presenta come un solido bianco con temperatura di transizione vetrosa di 80°C e temperatura di fusione di 350°C <sup>53</sup>. Il monomero acrilonitrile è caratterizzato dal gruppo nitrile altamente polare, il quale subisce polimerizzazione mediante l'uso di un solvente in cui il polimero sia solubile. La fibra originata da PITCH è ottenuta per filatura da petrolio purificato o da pece di catrame da carbone, utilizzata con minor frequenza perché ne deriva una fibra più rigida e fragile. Le due tipologie di filati seguono lo stesso percorso produttivo con la differenza che le cosiddette 'PAN-based' mostrano una maggior difficoltà nella rotazione che pone dei limiti nella manipolazione del prodotto <sup>52</sup>.

In questo capitolo si considera soltanto la sintesi a partire da PAN, in quanto metodologia adottata per la produzione dei materiali testati nel lavoro di tesi, nonché del 90% delle fibre commerciali. Generalmente si delineano le seguenti operazioni<sup>14</sup>:

- **Filatura.** Le materie prime subiscono trasformazioni chimiche mediante esposizione a temperature estremamente elevate fino all'ossidazione. Lo stadio evolve nella conversione in un formato fibroso per mezzo dell'estrusione del fuso polimerico.

- **Stabilizzazione.** Un trattamento superficiale rende il sistema infusibile durante l'intero processo termico. Questo comporta pre-ossidazione o reticolazione del polimero per opera di termoindurimento e viene svolto in aria a temperature relativamente basse (250-400°C). Il processo di ottimizzazione dimensionale scelto dipende dalla trattabilità e compatibilità della matrice.
- **Carbonizzazione.** In atmosfera di N<sub>2</sub> ad una temperatura compresa tra 1000 e 2000°C avviene la conversione della fibra precursore stabilizzata in una fibra di carbonio. Al termine dello stadio, la fibra ha un contenuto di carbonio dell'85-95%.
- **Grafitizzazione.** Un trattamento opzionale permette l'incremento delle proprietà meccaniche e termiche. In ambiente inerte la fibra viene scaldata a 2400/3000°C fino a possedere un contenuto di carbonio del 99%.

Le performance meccaniche delle CFs prodotte dipendono fortemente dalla composizione dei precursori, in particolare dovrebbero possedere un alto contenuto di carbonio, alto peso molecolare e alto grado di orientazione molecolare. È influente anche il grado di orientamento della fibra nella direzione assiale rispetto ai piani strutturali che compongono il sistema, dipendente dalla trazione che allunga il materiale durante la produzione. Analizzando i vari precursori risulta che il PAN possiede tutte le caratteristiche elencate.

La carbonizzazione e grafitizzazione sono step essenziali ai fini applicativi poiché incrementano fortemente la resistenza meccanica e il modulo elastico in proporzione alla formazione di carbonio grafitico rispetto al carbonio amorfo. Queste ultime operazioni hanno una criticità legata alla riduzione di massa percentuale pari al 50% rispetto al livello di partenza, il che rende il processo di fabbricazione di queste particolari fibre lento e dispendioso<sup>53</sup>.

Per incrementare ulteriormente le caratteristiche dei prodotti finiti e semplificarne la manipolazione, i filamenti ottenuti vengono uniti in fasci, definiti tow, che successivamente vengono intrecciati a formare un tessuto.

#### *1.3.4 Fibre di lino (FFs)*

L'interesse verso le fibre naturali utilizzate come rinforzo di materiali compositi a matrice polimerica è rapidamente cresciuto sia nelle applicazioni industriali che nei fondamenti di ricerca. Sono materiali rinnovabili, economici, completamente o parzialmente riciclabili e

biodegradabili. È argomento attuale l'importanza della riduzione di diossido di carbonio rilasciato in atmosfera, infatti le macchine vengono costruite con materiali estremamente leggeri in relazione alla decrescita del consumo di carburante. Le piante come il lino, cotone e lana sono utilizzati da tempo immemorabile come risorse di fibre ligno-cellulosiche. La loro disponibilità, rinnovabilità, bassa densità, l'alto rapporto spessore/peso e il prezzo accessibile, oltre che le soddisfacenti proprietà meccaniche, sono alternative attraenti rispetto a carbonio, vetro e altre fibre sintetiche utilizzate per la produzione di manufatti compositi.<sup>2</sup>

Fibre con elevate proprietà meccaniche ed una impronta ambientale bassa può essere ricercate nelle fibre di lino. L'uso di queste fibre vegetali come rinforzo di materiali plastici non è un'innovazione recente, poiché già nel 1937 Gordon Aerolite sviluppò la creazione di lino impregnato con una matrice a resina fenolica (Bakelite). Le applicazioni risalgono alla Seconda Guerra Mondiale, come componente degli aerei.

Il lino cresce in un clima temperato: attualmente i principali paesi produttori sono Cina, Francia, Olanda. La pianta raggiunge la maturazione quando si osserva una colorazione gialla sul gambo esterno, che viene tagliata immediatamente. Il periodo di taglio dipende dal tempo di semina e dal numero di giorni tra la semina e la maturazione del colore. I principali problemi associati alle piante di lino durante la crescita e la raccolta sono la quantità e la qualità della fibra che possono variare in modo significativo tra le diverse stagioni come conseguenza dei cambiamenti delle condizioni meteorologiche. Le quantità più elevate e le rese di qualità si ottengono con un tempo piovigginoso, cielo nuvoloso, con una temperatura dell'aria moderata tra 18 e 20 °C<sup>15,16</sup>. La struttura dello stelo di lino rappresentata in Figura 12 è visibilmente intricata, infatti subisce un processo di lavorazione a diversi stadi per l'isolamento delle 'technical fibers' utilizzate nell'industria tessile.<sup>17</sup>

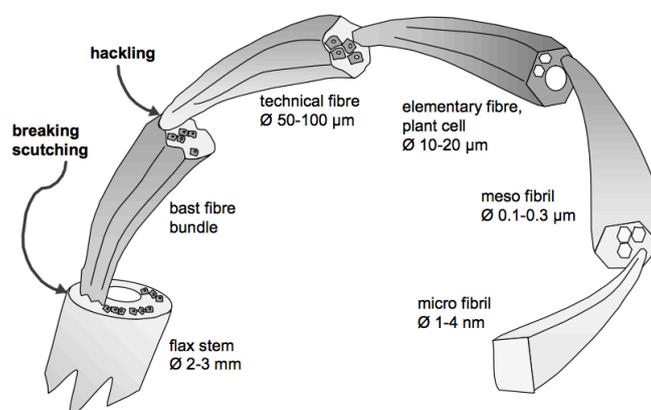


Figura 12 - Composizione struttura dello stelo di lino

Il lino è una fibra cellulosica con la struttura cristallina che la rende forte, rigida e rugosa. La fibra di lino ha una sezione trasversale poligonale irregolare, relativamente corta, non continua e presenta una struttura cava con composizione eterogenea. I costituenti principali del lino sono cellulosa, emicellulosa, lignina e pectina, le cui proporzioni variabili ne determinano le peculiarità. La *cellulosa* è il costituente più forte e più rigido, un polisaccaride semicristallino con un'enorme quantità di gruppi ossidrilici, che conferiscono proprietà idrofile alla fibra. La cellulosa rappresenta tra il 65 e il 75% del peso totale delle fibre di lino. Le alterazioni termiche, biologiche e l'assorbimento di umidità della fibra di lino avvengono a causa dell'emicellulosa. La *lignina* è un idrocarburo che agisce come agente legante nella fibra, un polimero amorfo composto da unità di fenilpropano, perciò presenta proprietà aromatiche e strutturalmente risulta molto complessa. La *pectina* è un polisaccaride, una parete divisoria tra emicellulosa e cellulosa che svolge anche il ruolo di agente di accoppiamento. Le piante di lino sono complicate per la varietà delle interfacce che si trovano nei componenti della parete cellulare. Il raccolto si sviluppa prevalentemente in due forme, *semi* da cui si ricava l'olio, con corteccia spessa e corta e molti rami secondari e *fibre* con stelo sottile e leggermente ramificato<sup>15</sup>. Nel secondo caso, la pianta viene originariamente raccolta per estrarre la fibra utilizzata per la produzione di vestiti o tessuti domestici<sup>1,16</sup>.

Le fibre naturali possiedono un carattere fortemente polare con dei forti problemi di incompatibilità con molti termoplastici, come le poliolefine. È stato dimostrato che la stabilità termica e le proprietà viscoelastiche crescono con l'incorporazione del lino non tessuto a temperatura più bassa di 40°C. Ma quando la temperatura cresce, il modulo conservativo del composito cala drasticamente.

Le proprietà meccaniche delle fibre di rinforzo sono state studiate in materiali compositi a matrice polimerica unidirezionali a confronto con *woven*. L'introduzione della torsione della fibra decresce le performance dei fasci di fibre conducendo ad una bassa rigidità e una minor impregnazione effettiva dovuto alla densità della struttura del filato ritorto. Studi scientifici hanno dimostrato che le caratteristiche delle fibre di lino elementari dipendono dalla loro morfologia, composizione biochimica e dalla presenza e locazione di difetti nello stelo<sup>5</sup>. La meccanica del composito è governata dall'influenza di molteplici parametri come il contenuto di fibre rispetto alla matrice, le proprietà dei due e dell'interfaccia nonché la porosità del materiale, rilevante nel confronto con i rinforzi in carbonio. Per capire la funzionalità di questi

compositi a livello meccanico è necessario studiare l'entità del rinforzo del lino e la ripetibilità del comportamento meccanico. La forza di legame durevole che si forma tra le fibre di lino e la resina epossidica viene messa in discussione, dipende fortemente dallo strato esterno quindi dalla parete cellulare primaria.

### *1.3.3 Trattamenti superficiali delle fibre*

Il processo produttivo delle fibre comprende uno step finale che coinvolge la modifica superficiale del prodotto con il fine ultimo di aumentare la bagnabilità rispetto alla matrice, creare un forte legame chimico all'interfaccia dei due costituenti ed aumentare l'efficienza di trasferimento degli sforzi dalla resina alla fibra. In questa fase vengono svolti dei *trattamenti superficiali*, in particolare *sizing*<sup>18</sup>. Il sizing è una miscela di vari agenti chimici, generalmente diluiti in acqua, che generano una ricopertura superficiale a fibre e tessuti per contatto diretto. La tecnica svolge un ruolo chiave nella produzione di compositi poiché permette di differenziare una fibra da un'altra, inoltre risulta difficoltoso unire in modalità efficace i componenti, gli agenti accoppianti, un lubrificante e una serie di additivi. La selezione della tipologia di modifica in un caso specifico deve considerare le caratteristiche della fibra e della matrice, il processo produttivo a cui sarà sottoposto il materiale ed i requisiti finali richiesti al composito. Un trattamento superficiale produce siti leganti additivi sulla superficie della fibra, mentre il sizing aggiunge un agente accoppiante alla superficie migliorando la processabilità e l'affinità fibra-matrice. I manufatti a base di materiale fibroso, prevalentemente a matrice epossidica, sono ottimizzati mediante un processo di sizing.<sup>55</sup>

Le **fibre di carbonio** sono alquanto costose, favorite per le prestazioni che offrono, ma possiedono delle criticità tra cui la superficie chimicamente inattiva a causa della forza di adesione inadeguata, che conseguentemente porta alla generazione di legami deboli tra fibra e matrice. I trattamenti superficiali permettono di incrementare l'affinità tra i due componenti in due modi: aumentando l'area superficiale per creazione di microporosità o cavitazioni oppure per additivazione di gruppi funzionali in grado di legarsi efficacemente alla matrice. In quest'ultimo caso, le tipologie tra cui scegliere possono essere molteplici, generalmente ridotte in due macro-categorie: *trattamenti ossidativi* e *non ossidativi*. I primi, eseguiti in fase liquida oppure gassosa con supporto catalitico, conducono alla formazione di gruppi carbossilici, fenolici e idrossilici. La procedura ha inizio con l'immersione delle CF ottenute

da PAN in HNO<sub>3</sub> forte a 115°C per circa 1,5 ore e permette l'instaurarsi di gruppi funzionali attivi (-O-C-, -C=O, -O-C=O) con incremento dell'energia totale superficiale e la polarità che aiuta in una migliore bagnabilità con la matrice.

Nel caso di trattamenti di tipo non ossidativo, la fibra viene ricoperta con un polimero organico dotato di gruppi capaci di legarsi alla resina. La procedura prevede la deposizione di più forme attive del carbonio per elettropolimerizzazione con copolimeri stirene/anidride maleica, metilacrilato/acrilonitrile oppure poliammidi. Meno comunemente utilizzati a livello industriale vi sono due processi a cui le CF possono essere sottoposte, ovvero all'azione di plasma o trattamenti di ossidazione anodica<sup>19</sup>.

L'efficacia del trattamento dipende dalla concentrazione del mezzo ossidante, dal tempo di modifica, dalla temperatura e la natura della fibra stessa. La capacità acida aumenta linearmente con il tempo di ossidazione, mentre la forza di trazione decresce con l'aumento del tempo di ossidazione e rivela che la superficie della fibra è corrosa e frammentata.<sup>20</sup>

I trattamenti specifici dei materiali fibrosi utilizzati come rinforzo nell'industria dei compositi sono vincolati da segretezza aziendale da parte dei produttori primari, infatti non è possibile giungere ad informazioni specifiche concernenti le CF, soltanto confermare l'effettiva avvenuta di un modifica senza conoscerne i dettagli.

In natura, tutte le fibre naturali sono idrofiliche, poiché la struttura chimica della cellulosa e della pectina possiedono questa caratteristica. Al contrario, le più comuni matrici polimeriche, tra cui la resina epossidica mostrano comportamenti idrofobici, di conseguenza quando si formano materiali compositi si può generare un'interfaccia inefficace. Inoltre, le **fibre naturali** mostrano una elevata tendenza ad adsorbire umidità che può causare problemi in molteplici applicazioni. La questione viene risolta mediante modifica superficiale per aumentare l'adesione tra le fibre e la matrice<sup>21</sup>. Esistono svariati approcci alla modifica superficiale, tra cui troviamo quello chimico. A prescindere dalla soluzione adottata per lo scopo, è di rilevante importanza l'esecuzione di uno step preliminare di mercerizzazione, che prevede una variazione nella struttura cristallina della cellulosa mediante attivazione dei gruppi OH per reazione con una miscela di idrossido di sodio.

La scelta del processo chimico da applicare verte su varie scelte, tra cui troviamo i trattamenti in soluzione alcalina, a base di stirene, zein, silano, tiodifenolo, PEG, perossido<sup>15</sup>. Segue a questa fase l'essiccazione a 80°C per una durata di 24 ore, macinazione e miscelazione ad un

agente accoppiante a base di silano. Il processo ha fine nel momento in cui il materiale viene essiccato e formato nuovamente mediante rotational molding.<sup>22,23</sup>

Esiste la possibilità di applicare dei trattamenti superficiali di tipo termico, in particolare mediante autoclave o plasma. Il trattamento al plasma è di interesse generale per l'economicità e sostenibilità ambientale del processo, poiché riduce l'emissione di inquinanti ossidanti e non richiede l'utilizzo di acqua o agenti chimici.

In alternativa, esiste il trattamento enzimatico che sfrutta una soluzione di lipasi per modificare la superficie fibrosa e migliorarne le proprietà meccaniche. I processi di modifica superficiale elencati sono stati estrapolati da letteratura, mentre a livello pratico non è possibile definire con certezza le manipolazioni che vengono applicate a queste tipologie di rinforzo, ma soltanto supporre che si svolga uno step di purificazione fibrosa, in quanto si tratta di materiali naturali quindi contaminati da impurezze che possono compromettere le proprietà del prodotto.

#### ***1.4 Produzione e conservazione del prepreg a matrice termoindurente***

Il sistema di fibre, tessute o disperse casualmente, impregnate dalla resina viene definito con il termine prepreg. I prepreg vengono immagazzinati in prospettiva di un utilizzo futuro in operazioni di hand lay-up o molding.

La viscosità della miscela di impregnazione viene regolata in relazione alla formulazione di opportuni reagenti contestualmente ad un avanzamento controllato della polimerizzazione fino ad un livello di B-stage, stato intermedio di reticolazione avvenuta per un 15-25% quindi vetrificato sotto  $T_g$  ancor prima di raggiungere la fase di gelificazione.

Il ciclo di fabbricazione richiede da 1 a 8 ore e si può ottenere secondo due tipologie di sintesi:

- **Impregnazione da solvente** (Figura 13). La resina è disciolta in un solvente, MEK oppure acetone, che forma una miscela caratterizzata da bassa viscosità nella quale vengono immerse le fibre tramite una serie di rulli per poi passare all'interno di una torre di essiccamento, dove è garantita l'eliminazione del solvente. La torre di essiccamento è composta da tre sezioni, ognuna definita da una temperatura crescente, in modo che l'evaporazione del solvente unito alla prima fase di consolidamento resina si compia gradualmente, minimizzando gli stress termici e i difetti che si possono generare in questa

fase delicata. La viscosità è aggiustata nel corso della produzione mediante controllo di temperatura e del contenuto di solvente, infatti dopo l'evaporazione sono disposti dei rulli di raffreddamento che garantiscono l'interruzione della reazione chimica della resina<sup>18</sup>. Lo svantaggio principale è dovuto all'eccessivo utilizzo di solvente che comporta problemi economici nonché ambientali.

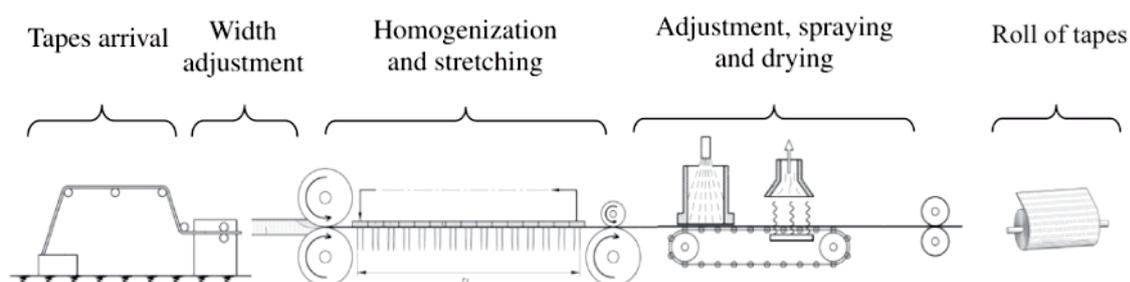
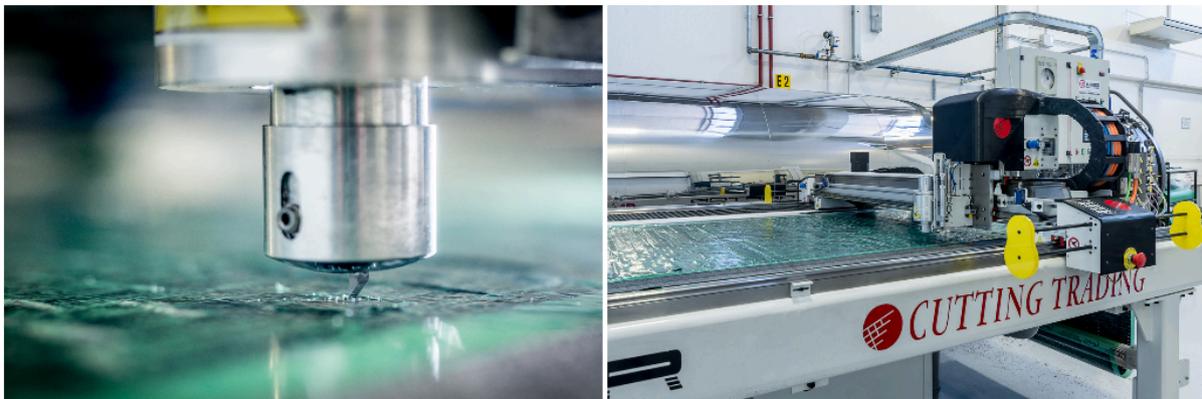


Figura 13 - Processo di produzione di prepeg

- **Tecnologia hot melt.** La matrice viene applicata in seguito ad un riscaldamento fino a formare un film a bassa viscosità. La resina ottenuta viene forzata all'interno del letto di fibre per formare il prepeg che viene trattato per lo stoccaggio e per subire manipolazioni. Si elimina in questo modo l'utilizzo di solvente, ma allo stesso tempo potrebbero insorgere dei problemi relativi all'impregnazione delle fibre, non ottimale a causa della viscosità<sup>52</sup>.

I prepeg utilizzati nel lavoro sperimentale descritto in questa tesi sono stati acquistati da Blacks presso un fornitore specializzato nell'impregnazione di fibre già tessute. Il materiale subisce un periodo di stoccaggio, fino al momento di utilizzo, all'interno di una cella frigorifera. Questo perché a temperatura ambiente la resina, in fase  $\beta$ -stage, è molto sensibile ed inizia la reticolazione che, seppur lentamente, procede e porta all'invecchiamento irreversibile del materiale. Per questo motivo, il rotolo consegnato e stoccato a temperatura controllata di  $-18^{\circ}\text{C}$ , presenta una validità di 12 mesi, senza subire variazioni strutturali tali da impedirne l'utilizzo<sup>24</sup>. Nel caso di conservazione a  $23^{\circ}\text{C}$ , il processo di reticolazione procede più rapidamente nel tempo portando ad una condizione di 'cartonamento' dell'intero batch, anticipando drasticamente la data di scadenza entro le 5 settimane dalla produzione. Lo scongelamento del materiale viene eseguito lasciando il materiale nell'imballaggio originale per evitare che la condensazione dell'umidità atmosferica ne danneggi la qualità. Una volta

portato a temperatura ambiente, il materiale viene tagliato nella lunghezza e forma desiderata. Questa fase può avvenire manualmente, mediante l'utilizzo di un righello d'acciaio e un coltello multiuso con il quale si rimuove il materiale in eccesso, oppure a mezzo di macchina di taglio automatico (Figura 14), generalmente impiegata per parti prodotte in serie. La progettazione delle sagome tramite appositi software permette di minimizzare gli scarti e fornisce riproducibilità e consistenza nell'operazione di taglio dello strato di composito. La macchina può tagliare diversi strati di prepregs impilati in un singolo momento, portando ad un aumento di efficienza.



*Figura 14 - Macchina automatica da taglio BLACKS*

Generalmente il prepreg è utilizzato nelle tecnica produttiva hand lay-up, roll wrapping, compression moulding e automatic lay-up. Ai fini dell'esposizione del progetto l'attenzione si soffermerà soltanto sulla metologia hand lay-up, applicata in BLACKS.

### ***1.5 Produzione di compositi con tecnica di laminazione***

Ogni manufatto possiede caratteristiche meccaniche, fisiche e di lavorazione uniche, per questo motivo il metodo di trasformazione del materiale composito nella forma finale deve essere scelto secondo criteri specifici. Una tecnica di produzione per uno non può essere scelta per un altro. La selezione del metodo di produzione è una fase molto critica e delicata, poiché vi sono molti fattori che influenzano la scelta finale. In particolare, il criterio di selezione del processo di trasformazione dipende dalla velocità di produzione, il costo, la forza che è in grado di sostenere, la taglia e la forma finale. La tecnica produttiva utilizzata in

Azienda è la laminazione, o hand lay up, a partire da prepreg, con reticolazione in autoclave e tecnologia con sacco da vuoto.

Gli stampi utilizzati per dare forma al manufatto possono essere di vari materiali, scelti in funzione del costo, del numero di stampate e delle dimensioni. Gli strati di prepreg tagliati in sagome, vengono adagiate sulla superficie dello stampo soltanto dopo aver rimosso la pellicola protettiva da entrambi i lati. Gli strati vengono sovrapposti negli stampi e consolidati sotto pressione in autoclave. Il manufatto grezzo così prodotto viene estratto dallo stampo e rifinito nella forma, nelle aperture necessarie ed eventualmente assemblato con inserti o con altri componenti.

### 1.5.1 Stadi di laminazione

I materiali compositi laminati sono ottenuti dalla sequenza di prepreg impilati per dare un determinato spessore. La sagoma che compone ogni strato è definita anche “ply” o “pelli”. Un fattore chiave nella laminazione è l’orientazione dei diversi ply, rappresentata secondo un sistema di assi cartesiani (x, y, z). L’orientazione di ogni strato viene descritta mediante l’angolo che si forma considerando la direzionalità della fibra rispetto all’asse x. In Figura 15 sono rappresentate le angolazioni principalmente usate di  $0^\circ$ ,  $+45^\circ$ ,  $-45^\circ$  e  $90^\circ$ . Il problema nella progettazione dei laminati è definire il numero di strati da applicare e la loro orientazione, la cui combinazione definisce la resistenza e rigidità del prodotto.<sup>25</sup>

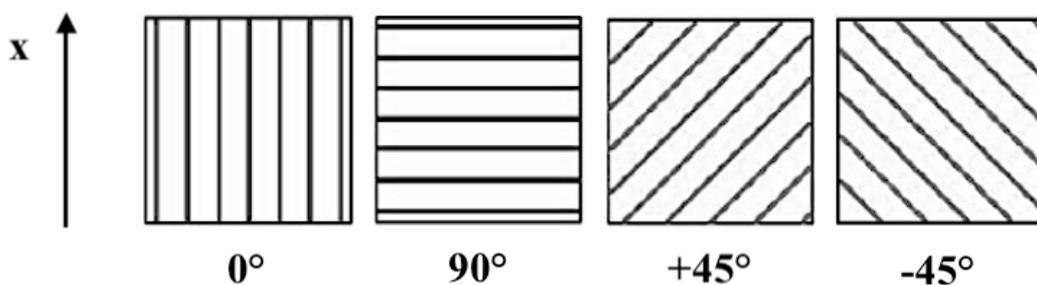


Figura 15 - Orientazione laminati rispetto asse x

La produzione del materiale composito necessita di uno stampo, ossia il negativo del manufatto finale che si desidera produrre, il quale viene cosparso con un agente distaccante in

modo che risulti più semplice la separazione del pezzo al termine della solidificazione evitando stress meccanici che possano influire sulle proprietà del componente finito.

In primo luogo, viene rimosso il film di protezione del prepreg su un lato per poi essere posizionato sullo stampo con orientazione definita. Dopo una prima manipolazione, condotta fino ad ottenere una perfetta adesione dello strato sullo stampo, viene rimosso il film protettivo aderito sul lato superiore del materiale. A questo punto è possibile mettere a contatto una seconda pelle, poi una terza e così via, sino al raggiungimento dello spessore adeguato. Dopo l'applicazione sequenziale degli strati è necessario garantire che non vi sia rimasta dell'aria intrappolata, per questo motivo viene imposta una pressione che elimini il problema e allo stesso tempo crei un intimo contatto tra le pelli. L'operazione viene mostrata in Figura 16. Dopodiché si dispone in superficie il controstampo, nel caso sia richiesto.



*Figura 16 - Stadio di laminatura di un materiale composito*

### *1.5.2 Formatura con sacco a vuoto*

La formatura di questa tipologia si suddivide in diverse operazioni, successive alla realizzazione del sequenziamento delle pelli che prevedono in primo luogo l'applicazione di un film distaccante su tutto il prepreg, perforato in modo da permettere all'aria intrappolata, ai composti volatili che si formano e all'eccesso di resina, di uscire. Il laminato ottenuto viene

avvolto dal bleeder, un tessuto poroso sulla superficie del film distaccante che svolge la funzione di assorbimento dell'umidità e dell'eccesso di resina della pila di prepreg.

Il complesso viene ricoperto ulteriormente da uno strato di sfiato, un tessuto di lana, poroso che permette di creare una pressione uniforme attorno a tutto il pezzo e allo stesso tempo di far fuoriuscire i volatili. Come ultima fase si avvolge il laminato con il sacco da vuoto, un film di poliammide espansa o un elastomero riutilizzabile. Le estremità del nylon vengono chiuse mediante un sigillante butilico (Figura 17). Prima della chiusura completa, si posiziona una valvola che si collega ad una pompa da vuoto per rimuovere l'aria interna. In questa fase, in cui il sacco si sgonfia fino ad aderire al sistema, è essenziale mantenere un certo numero di pieghe di questo strato superficiale in corrispondenza di spigoli, per evitare che lo stress imposto dalla pressione esterna possa portare alla rottura del sacco e alla compromissione dell'intero processo. L'applicazione del vuoto pompa l'aria verso l'esterno permettendone l'evacuazione, necessaria a causa del flusso libero di calore tipico in un processo di reticolazione di questo tipo.<sup>26</sup>



*Figura 17 - Lavorazione mediante sacco da vuoto*

### *1.5.3 Ciclo di cura in autoclave*

La produzione di compositi a matrice polimerica prevede un processo di cura del materiale, che ha inizio con lo studio e la progettazione di una programmata di temperatura.

Generalmente, i pezzi prodotti per hand lay up, sono poi reticolati in autoclave (Figura 18), un grande serbatoio cilindrico che può mantenere pressione e temperatura desiderata all'interno della camera. Dopo aver verificato l'adeguatezza della chiusura ermetica del sistema formato mediante sacco da vuoto opportunamente sigillato, si posiziona il pezzo all'interno dell'autoclave. La pressione viene applicata dall'iniezione di aria o azoto pressurizzati. Comunemente è preferito l'azoto nei casi in cui la reticolazione deve avvenire ad alta temperatura per scongiurare l'innesco di gas generati in fase di curing. In questa fase, sono parametri rilevanti la velocità di riscaldamento e il tempo di dispersione del calore, perciò il gas pressurizzato iniettato nell'ambiente di processo viene precedentemente scaldato in modo da favorire l'incremento della temperatura nel sistema. I parametri di processo vengono controllati mediante un software. Il ciclo può essere modificato a proprio piacimento in relazione alla tipologia di resina, lo spessore e la geometria del manufatto.



*Figura 18 - Immagine di autoclave BLACKS*

## ***1.6 Parametri a confronto***

I materiali sono comunemente caratterizzati dagli parametri e proprietà che portano ad un differenziamento. Selezionate determinate proprietà, è possibile fare una panoramica generale e mostrare dei valori tipici di compositi a matrice epossidica aventi rinforzo di diversa natura. Analisi termiche, fisiche e meccaniche permettono di ottenere valori di confronto specifici tra

più oggetti di studio. I termini comparativi più idonei ad uno sguardo generale di CFRP e FFRP sono la temperatura di transizione vetrosa, densità, rigidità, resistenza, smorzamento vibrazionale, sensibilità all'umidità e resistenza a fatica.

### *1.6.1 Temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ )*

Un primo valore di discussione è la **temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ )**. Le comuni metodiche utilizzate per definire l'intervallo in cui avviene la transizione vetrosa di un materiale sono la calorimetria differenziale a scansione (DSC) e l'analisi dinamico meccanica (DMA).

La DSC, come mostrato in Figura 19, è composta di una fornace ed un sensore integrato con posizioni definite per il campione e il riferimento connessi ad una termocoppia. La geometria permette di misurare sia la differenza di temperatura tra la posizione del campione e il riferimento che la loro temperatura assoluta. Durante la prova, il riferimento ed il campione mostrano una velocità di riscaldamento costante fino a quando non avviene un evento termico nel campione. Quando il polimero subisce un riscaldamento, ad un certo punto raggiunge la temperatura di transizione vetrosa e le proprietà meccaniche variano in relazione alla mobilità delle catene. La capacità termica del polimero sarà diversa prima e dopo la  $T_g$ , infatti il segnale differenziale calcolato dal sistema per le curve relative al campione e al riferimento, ostenta un flesso rappresentativo del fenomeno di transizione. La  $T_g$ , considerata come temperatura al centro della regione inclinata, spesso è difficile da individuare nei compositi reticolati, in quanto soltanto la matrice è polimerica genera il segnale perciò la quantità di materiale a disposizione per l'analisi è limitata. Influisce anche la velocità del riscaldamento che, elevata, porta ad ottenere un flesso meno accentuato e spesso non rilevabile dal software di elaborazione dei dati. Il problema si risolve implementando la caratterizzazione con analisi DMA.

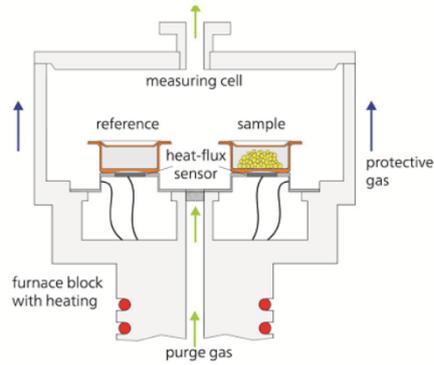


Figura 19 - Rappresentazione schematica della DSC

L'analisi dinamico-meccanica (DMA) è una tecnica volta a studiare la risposta meccanica di materiali viscoelastici a seguito di una sollecitazione oscillatoria sinusoidale e una rampa di temperatura. Durante l'esame il campione è soggetto ad una deformazione definita:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

Equazione 6 - Deformazione applicata al provino

La deformazione è associata ad uno sforzo  $\sigma$ , che risulta sfasato rispetto alla deformazione imposta di un'angolazione pari a  $\delta$ , il cui andamento è mostrato in Figura 20:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Equazione 7 - Sforzo applicato al provino

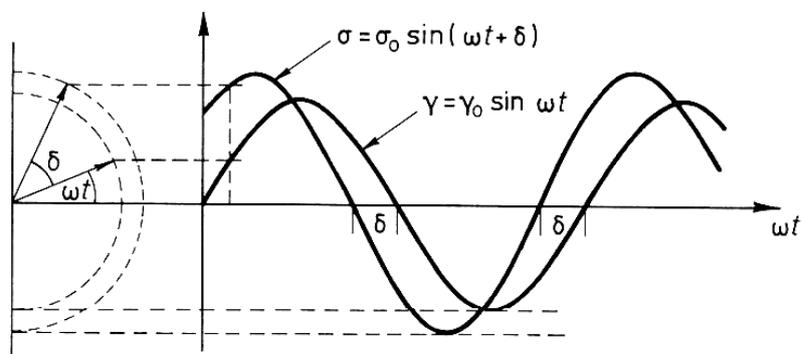


Figura 20- Rappresentazione grafica dell'andamento sinusoidale dello sforzo in confronto alla risposta del materiale

Il valore dell'angolo di sfasamento cambia a seconda della risposta del materiale allo stress impartito. Generalmente si avrà  $\delta$  pari a  $0^\circ$  quando il solido ha comportamento perfettamente elastico e la deformazione è in fase allo sforzo applicato. Per cui il materiale immagazzina tutta l'energia impartita dalla deformazione e la restituisce istantaneamente e completamente una volta cessata l'operazione. Si osserva  $\delta$  di  $90^\circ$  quando il comportamento è associabile ad un fluido perfettamente viscoso, per cui tutta l'energia utilizzata per la deformazione viene dissipata totalmente sotto forma di calore portando ad uno stato irreversibile. Quando  $\delta$  è compreso tra  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , come in questo particolare caso, ci si trova nella condizione di comportamento viscoelastico, che generalmente è accomunato ai polimeri.

Le caratteristiche di questa categoria di materiali permettono di inquadrare due tipologie di risposte del campione durante la misura, in termini di modulo conservativo ( $E'$ ) e modulo dissipativo ( $E''$ ). Il primo parametro descrive la capacità del materiale di immagazzinare reversibilmente l'energia elastica in un ciclo, mentre il secondo indica la capacità di dissipazione energetica mediante scorrimento viscoso delle macromolecole. L'analisi permette di studiare l'andamento della tangente dell'angolo di sfasamento, anche conosciuto con il termine di fattore di dissipazione, definito dall'Equazione 6:

$$\tan \delta = E''/E'$$

*Equazione 8 - Funzione della tangente di perdita (meccanica)*

L'intensità del segnale di  $\tan \delta$  è proporzionale alla frazione di energia meccanica dissipata da un materiale ad una precisa temperatura e frequenza di sollecitazione. Il valore di temperatura associata alla transizione vetrosa  $T_g$  può essere assoggettato alla temperatura di onset del decadimento del modulo elastico durante il riscaldamento, mentre secondo le normative comunemente seguite in industria è definita come la temperatura corrispondente al picco massimo della curva di  $\tan \delta$ .

### *1.6.2 Densità, Rigidezza e Resistenza*

La densità è una grandezza ben definita, utilizzata per la valutazione di nuovi materiali ai fini di ricerca e sviluppo. L'equazione 10a, che descrive il calcolo per la densità di materiali compositi, è più complessa rispetto ad un materiale monocomponente poiché è dipendente dalla formulazione e dalla densità relativa dei costituenti. Per questo motivo si

contrappongono i valori specifici delle fibre e quelli del composito. Conoscendo la densità inoltre, è possibile valutare la rigidezza e resistenza associata al materiale in questione, mediante le Equazioni 10b e 10c. La rigidità, comunemente definita come resistenza alla deformazione, è espressa attraverso il modulo elastico  $E'$ , identificato mediante analisi DMA. La resistenza invece è definita come la massima tensione che un materiale è in grado di sostenere prima di giungere a cedimento completo<sup>17</sup>.

Le equazioni 10a, b e c mostrano che densità, rigidezza e resistenza aumentano proporzionalmente con la frazione volumetrica delle fibre.

$$\text{Densità: } \rho_c = V_f \cdot \rho_f + V_m \cdot \rho_m$$

(a)

$$\text{Rigidezza: } E_c = V_f \cdot E_f + V_m \cdot E_m$$

(b)

$$\text{Resistenza: } \sigma_c = V_f \cdot \sigma_f + V_m \cdot \sigma_m^*$$

(c)

Equazione 9 – Densità (a), Rigidezza (b), Resistenza (c).  $V$  è volume di frazione.  $c, f$  e  $m$  sono rispettivamente composito, fibra e matrice.  $\sigma_m^*$  carico matrice a rottura del composito.

Tabella 1 - Dati relativi a composito a matrice polimerica e fibre. \*Composito con fibre  $[0^\circ/90^\circ]$  e  $V_f=30\%$

	Matrice polimerica	Fibre		Composito	
		Lino	Carbonio	Lino	Carbonio
Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	1,2	1,5	1,8	1,29	1,38
Rigidezza [GPa]	3	65	230	12*	37*
Resistenza [MPa]	50	800	4000	155*	635*

Per una composito, a parità di tipologia di resina, la densità dipende dalla quantità di fibre contenuta in termini di frazione di volume o di massa mentre la rigidità e la resistenza dipendono dalla frazione e l'orientazione delle fibre sulla base della direzione del carico. In Tabella 1 sono riportati i dati concernenti i componenti e i relativi compositi estrapolati da letteratura. La densità delle fibre naturali, in particolare di lino presenta tra tutte il valore più basso. Questo implica che, mantenendo omogenei gli altri parametri di composizione, un composito FFRP risulterà più leggero dello stesso in CFRP. I compositi contenenti fibre naturali risultano però meno resistenti e rigidi paragonati a quelli in fibre di carbonio o vetro.

### 1.6.3 Smorzamento vibrazionale

Un particolare vantaggio delle fibre naturali si osserva nelle applicazioni dinamiche, in particolare nella capacità intrinseca di smorzamento vibrazionale. Questo fenomeno è causato da vari meccanismi, come la dissipazione energetica a causa di uno scorrimento viscoso, effetti di plasticizzazione che portano ad urti localizzati, attriti nel materiale esterni di tipo coulombiano, o interni come interazioni molecolari. Ci sono molte strade che conducono alla misura dello smorzamento, generalmente viene utilizzata la DMA per determinare il fattore di perdita. Recenti studi hanno quantificato l'effetto del fenomeno di smorzamento dimostrando che i compositi a matrice epossidica in fibre di lino presentano un fattore di perdita migliore rispetto ai concorrenti in fibre di vetro e ancor di più in carbonio. Più elevato è il fattore di perdita, migliore è lo smorzamento del materiale.<sup>27 23</sup>

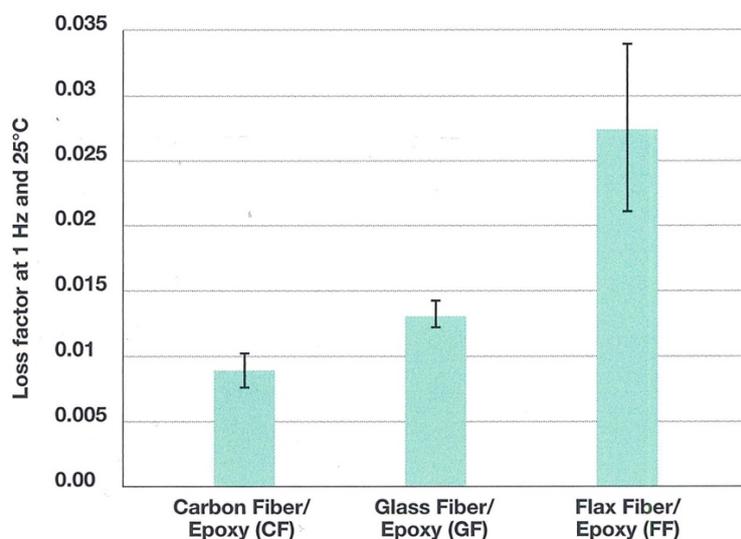


Figura 21- Fattore di perdita per compositi con diverso rinforzo

### 1.6.4 Sensibilità all'umidità

La sensibilità all'umidità è spesso citata come maggior svantaggio dei compositi a base di fibre naturali, in realtà si deve considerare anche l'ingresso dell'acqua dominato dalla matrice. Infatti, l'utilizzo dei compositi in FF nel settore nautico non è proibito, ma è necessario scegliere la matrice più appropriata. Le più comuni resine, per esempio, impiegate nella struttura delle barche sono di natura epossidica e poliestere. Più generalmente, l'effetto dell'umidità appare meno grave di quanto si tema inizialmente. Uno studio recente ha dimostrato che il vapore d'acqua adsorbito induce un significativo cambiamento nella forma della curva sforzo-deformazione con una decrescita nel modulo elastico del 20%. Contrariamente alle aspettative, la saturazione d'acqua non decresce la resistenza a trazione dei compositi in lino ma conduce ad un aumento nella resistenza a fatica.

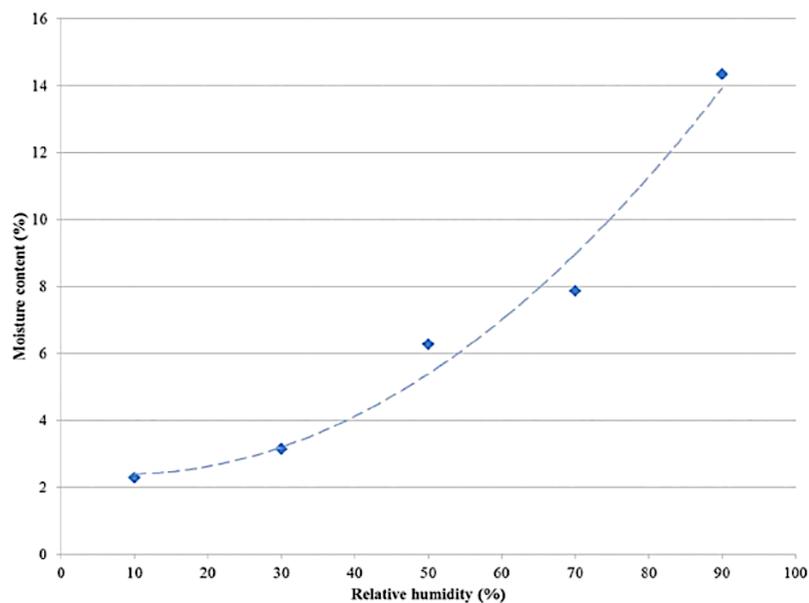


Figura 22 - Diagramma del contenuto di umidità di fibre di lino

### 1.6.5 Resistenza a fatica

L'applicazione ciclica di carichi variabili nei materiali compositi, dà luogo a danneggiamenti progressivi di vario genere: scollamento fibra/matrice, fessurazione della matrice, rottura delle fibre e delaminazione<sup>28</sup>. Al contrario di quanto avviene nei materiali isotropi, in cui si assiste

alla rapida crescita di un difetto, nei compositi il danneggiamento inizia spesso molto prima del cedimento. Tuttora ci sono ancora relativamente pochi dati concernenti le performance a fatica di materiali in fibre naturali. Uno studio comparativo [Shah et al. 2013] indica che le prestazioni a fatica assolute di compositi in fibre di carbonio e vetro sono nettamente superiori rispetto ai rinforzi a base di piante naturali.

## ***1.7 Prove meccaniche***

La letteratura scientifica tratta spesso di proprietà meccaniche dei compositi [29, 30, 31, 32, 33, 1], tuttavia le proprietà meccaniche dei materiali compositi sono peculiarità di una combinazione specifica di resina, fibre e della tessitura associata. Per avere una visione specifica dei materiali in analisi nel presente lavoro, al posto dei dati di letteratura vengono qui discussi i valori ricavati da una tesi di laurea quali svolta in Blacks sugli stessi materiali che comprende lo svolgimento di prove meccaniche su compositi a matrice epossidica e fibre di lino che vengono esposte di seguito.

Le analisi meccaniche condotte sono normate dalle ASTM attinenti a compositi a matrice polimerica:

- ASTM D3039<sup>34</sup>: Metodi di test standard a trazione
- ASTM D3518<sup>35</sup>: Metodi di test standard per risposta al taglio in-piano (shear)
- ASTM D3410<sup>36</sup>: Metodi di test standard a compressione
- ASTM D2344<sup>37</sup>: Metodi di test standard per risposta a taglio ILSS

I campioni sono stati realizzati mediante laminazione del tessuto prepreg controstampato e ciclo di cura in autoclave. Gli spessori dei provini richiesti da normativa per le prove di trazione e shear sono da 2 mm, per le prove a compressione da 4 mm ed infine per prova a ILSS da 12 mm. Il taglio dei provini è stato eseguito mediante fresa a 5 assi, in modo da prevenire le possibili micro-delaminazioni interne che si possono generare dalle vibrazioni della sega circolare che comunemente viene utilizzata come alternativa.

Le prove di trazione e di taglio sono state eseguite una seconda volta su campioni immersi in acqua demineralizzata per 3,5 giorni, in modo da evidenziate variazioni o scadenze delle caratteristiche meccaniche.

### 1.7.1 Prova a trazione

Le prove a trazione eseguite su campioni 25x250 mm, di spessore 2 mm e sequenza di laminazione 0°/90°. La registrazione termina nel momento in cui la resistenza del provino raggiunge il limite a rottura. I dati di output, rappresentati in Figura 23, descrivono la deformazione del provino in relazione al carico applicato.

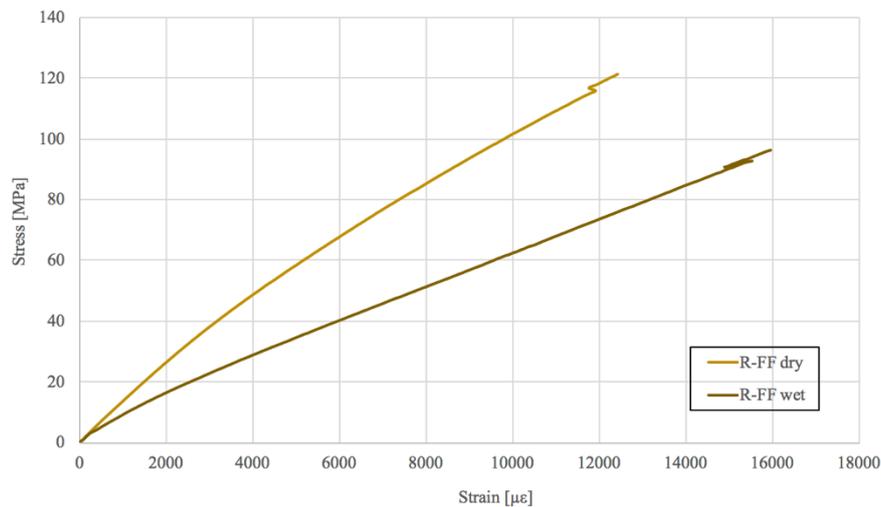


Figura 23 – Grafico risultante da prova di trazione di R-FF e R-FF immerso per 3,5 giorni in acqua demineralizzata

Il comportamento tensione/deformazione riportato permette di estrapolare il modulo elastico del campione R-FF in confronto al medesimo provino definito in ‘umido’. In Tabella 2 si riassumono i dati corrispondenti alle prove sostenute.

Tabella 2 – Dati ottenuti da prove a trazione

Campione	Modulo Elastico [GPa]	UTS [MPa]	Deformazione [µε]	Modulo di Poisson
R-FF dry	13,3	120	12624	0,137
R-FF wet	8,36	98,7	15589	--

### 1.7.2 Prova a taglio in-piano (shear)

Le prove in trazione a taglio sono state eseguite su campioni 25x250 mm, di spessore 2 mm e sequenza di laminazione  $-45^{\circ}/+45^{\circ}$ . La procedura preparativa dei campioni risulta analoga alla prova precedente e vede anche in questo caso il confronto tra il composito curato classico e il materiale in seguito a immersione completa in acqua. L'andamento stress/strain è riportato in Figura 24 e i dati relativi in Tabella 3.

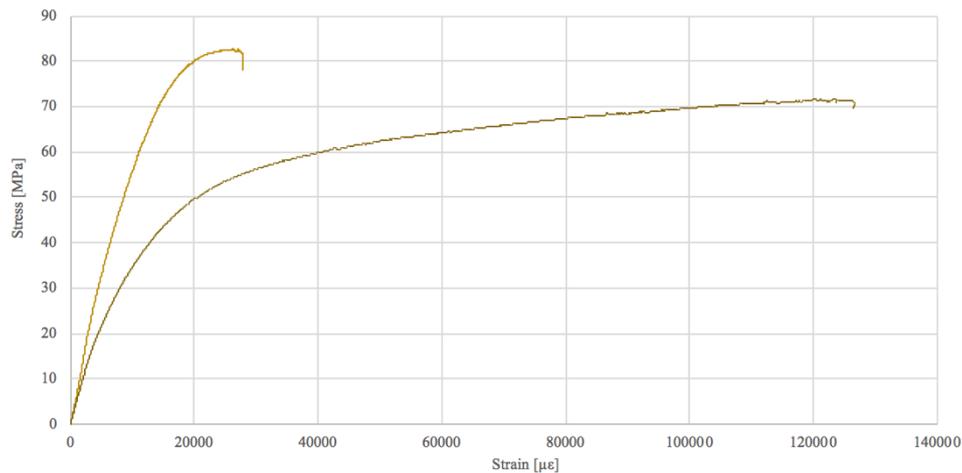


Figura 24 - Grafico Stress-Strain di prova a taglio

Tabella 3 - Moduli elastici a taglio

Campione	Modulo Elastico [GPa]	UTS [MPa]	Deformazione [µε]	Modulo di Poisson
R-FF dry	6,14	84,8	30439	0,571
R-FF wet	5,17	74,4	123018	--

### 1.7.3 Prova a compressione

Le prove a compressione permettono di misurare i valori di resistenza/deformazione di un materiale sottoposto a diversi carichi di schiacciamento. Le prove presentate, sono state eseguite su campioni 25x150 mm, di spessore 4 mm e sequenza di laminazione  $0^{\circ}/90^{\circ}$ .

L'analisi ha fine quando la forza del carico supera la resistenza massima del materiale e si raggiunge il cedimento.

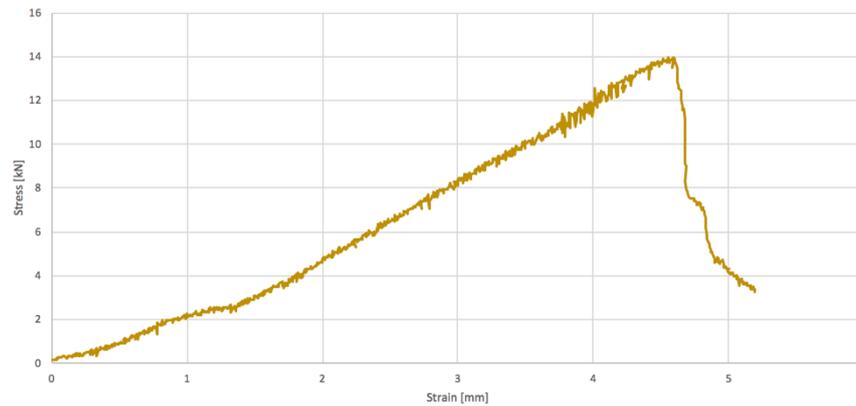


Figura 25 - Grafico risultante da prova di compressione di R-FF

Sulla base della normativa seguita, il modulo conservativo  $E'$  è definito come la pendenza della retta tangente ai valori compresi tra 1000 e 3000  $\mu\epsilon$ . I dati correlati alla prova estrapolata da letteratura sono riportati in Tabella 4.

Tabella 4 - Dati risultanti da compressione

<b>Campione</b>	<b>Modulo Elastico [GPa]</b>	<b>Allungamento compressivo [mm]</b>	<b>Deformazione [<math>\mu\epsilon</math>]</b>	<b>Modulo di Poisson</b>
<b>R-FF dry</b>	13,3	5,56	12624	0,060

## 2. SCOPO DELLA TESI

---

I materiali compositi, intesi come sistemi a matrice polimerica rinforzati con fibre di carbonio (CFRP), sono sempre più utilizzati nei settori industriali come quelli automobilistico, aeronautico e aerospaziale per le loro proprietà funzionali e di resistenza altamente performanti. Il rinforzo fibroso, un tessuto a base carboniosa, conferisce al manufatto composito caratteristiche vantaggiose sia dal punto di vista delle prestazioni che in termini di leggerezza. Allo stesso tempo però esistono delle criticità relative al ciclo di vita di questi componenti: a cominciare dall'origine fossile dei precursori, fino ad arrivare al processo di trasformazione del PAN, altamente energivoro e dispendioso dal punto di vista della quantità di scarto. Segue, alla produzione delle fibre, il trattamento di sizing necessario per l'incremento di affinità alla resina polimerica, inquinante a causa dell'utilizzo di una miscela di solventi. Concluso il ciclo di vita del prodotto, risulta infine difficoltoso lo stadio di separazione dei costituenti del manufatto composito e il conseguente riciclo molto dispendioso energeticamente e difficilmente sostenibile nel bilancio economico.

La crescente sensibilizzazione verso queste problematiche relative ai CFRP, sono state introdotte nelle normative FIA delle modifiche che obbligano la sostituzione di componenti non strutturali in CFRC con materiali 'biosostenibili', in particolare rinforzati con fibre naturali. In questo frangente, Blacks Srl ha incentrato la scelta sulla produzione di materiali a matrice epossidica rinforzata con fibre di lino, per la produzione delle quali si ottiene un risparmio energetico ben 25 volte migliore rispetto alle fibre di carbonio <sup>56</sup>.

Un fattore essenziale nelle applicazioni che vedono i compositi come protagonisti sono le performance in campo, per questo motivo nel presente lavoro di tesi svolto presso Blacks S.r.l in collaborazione con il gruppo di ricerca di Polimeri del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", sono state valutate due tipologie di rinforzo di una matrice epossidica commerciale al fine di valutare l'entità con cui incide una eventuale sostituzione del rinforzo con un 'green material'.

Lo studio è stato indirizzato verso un'iniziale caratterizzazione delle materie prime che compongono i manufatti, quindi fibre e semilavorati, mediante analisi termiche dinamiche in DSC e TGA con il fine ultimo di determinare la composizione e resistenza dei singoli componenti e la misura della variazione nel comportamento quando sono uniti per comporre i prepreg. La ricerca è basata sul fatto che le fibre di origine vegetale possiedono una forte tendenza all'igroscopicità e all'assorbimento di umidità, che porta ad una variazione nelle

prestazioni e quindi rende più critiche le tempistiche che includono il trasporto e lo stoccaggio del materiale. A questo proposito, sono state eseguite delle prove di igroscopicità, umidità e densità in modo da ottenere una panoramica precisa sulle differenze nella struttura delle fibre in carbonio e lino che le differenzia in modo apprezzabile.

Le resine epossidiche sono le matrici termoindurenti maggiormente diffuse nell'ambiente composito grazie alla versatilità del processo produttivo, rappresentano la componente con resistenza termica minore all'interno del complesso perciò è opportuno considerare la formulazione, che incide in maniera rilevante sulle caratteristiche meccaniche del manufatto finale.

L'approfondimento dettagliato eseguito sulle materie prime è solo una fase preliminare che conduce alla caratterizzazione vera e propria dei compositi reticolati secondo tecnologia in autoclave, la cui programmata di cura viene definita STANDARD, ossia approvata dal produttore dei materiali e definita dalle schede tecniche. Le tipologie di indagini eseguite sono:

- Prove **termiche dinamiche** in DSC, TGA, DMA utili per la verifica delle notevoli differenze nelle performance di compositi rinforzati in carbonio rispetto alle fibre di lino.
- Prove alla **fiamma** mediante conocalorimetro, utili per verificare la resistenza in condizioni ossidative nel caso di un incendio.
- Prove fisiche: **igroscopicità** e **umidità**, utili per definire la tendenza all'interazione con le molecole d'acqua e **densità**, in relazione all'influenza che definisce nelle proprietà fisiche.
- Prove ottiche al **SEM** in seguito ad una rottura in trazione, utili ad apprendere il comportamento del composito a diverso rinforzo e i fenomeni che avvengono a posteriori di una sollecitazione.

Nel settore industriale dei materiali compositi è di utilizzo comune la tecnica di formatura che include la laminazione hand lay-up di prepreg, seguita da un processo di consolidamento in autoclave, il quale genera la reticolazione dei precursori polimerici di cui è composta generalmente la matrice.<sup>13</sup> Il processo produttivo che coinvolge un'autoclave è molto versatile ma la strumentazione possiede una considerevole inerzia termica, perciò legata a lunghi tempi di riscaldamento e raffreddamento. Questa problematica è molto impattante sull'organizzazione della produzione e indirettamente sul fatturato aziendale. Infatti, parte del

progetto seguito è stato direzionato all'ottimizzazione del ciclo produttivo in autoclave secondo due strade:

- Incremento della velocità del processo di reticolazione, con riduzione di tempi morti e conseguente aumento della produttività.
- Garanzia del grado di curing approssimativo del 100%, quindi in assenza di residui di reticolazione.

Lo sviluppo dell'ottimizzazione del ciclo di cura di un composito ha avuto come approccio iniziale la caratterizzazione cinetica di prepreg eseguita in modo da fornire l'input al software Kinetics Neo, offerto dalla collaborazione con NETZSCH, e in modo da poter ottenere i parametri da modificare nel processo in autoclave. Segue la simulazione del nuovo ciclo di cura industriale, RAPID, per valutare la variazione nel valore finale della  $T_g$  e il grado di curing,  $\alpha$ , nonché le proprietà termiche e meccaniche già valutate nel ciclo di cura STANDARD.

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONI

---

#### *3.1 Selezione dei materiali*

I materiali compositi rivolti ai settori automobilistico e aerospaziale, possono essere formati da diverse matrici di origine polimerica, ma il rinforzo prevalentemente adottato sono le fibre di carbonio: le loro eccezionali proprietà prestazionali, combinate al basso peso ed al buon comportamento a fatica, le rendono insostituibili<sup>38</sup>.

La produzione delle fibre è particolarmente impattante: il ciclo di trasformazione, a partire da derivati del petrolio, è notevolmente energivoro e mostra un rilevante livello di rilascio di inquinanti. Ugualmente critico è il processo di recupero dei compositi a fine vita e, più in generale, attenzione sempre crescente è rivolta al ciclo di vita dei materiali scelti in fase di progetto di un componente.

Normative e regolamenti si stanno quindi evolvendo verso l'utilizzo di nuovi materiali, non ultimo, le nuove regole di omologazione FIA per la categoria GT4, impongono l'utilizzo di compositi in fibre naturali. In questo contesto, l'azienda ha integrato compositi rinforzati con fibre di lino come rinforzo di una matrice epossidica, in sostituzione a componenti in CFRP.

Per poter valutare l'effetto di questa nuova scelta aziendale, ed al fine di garantire alte performance, proprietà meccaniche mantenute a lungo termine, nonché la sicurezza dell'utilizzatore, è stato necessario caratterizzare due compositi con la medesima matrice e rinforzo di diversa natura (carbonio e lino), mediante analisi di tipo termico, meccanico e fisico.

Sono quindi state caratterizzate due tipologie di materiali, descritte in Tabella 5, composti da una stessa matrice epossidica ma rinforzate rispettivamente con fibre di carbonio e di lino.

Tabella 5 - Caratteristiche dei materiali in analisi

COMPOSITO	MATRICE		RINFORZO FIBROSO				STATO DI CURING
	Formulazione	Resina [%]	Natura	Tessitura	Grammatura [g/m <sup>2</sup> ]	Costruzione	
<b>CF</b>	--	--	Carbonio (CF)	Twill 2x2	425 ± 4 %	0°/90°	--
<b>FF</b>	--	--	Lino (FF)	Twill 2x2	300 ± 5%	0°/90°	--
<b>p-R-CF</b>	Epossidica	42 ± 3	Carbonio (CF)	Twill 2x2	425 ± 4 %	0°/90°	Prepreg (β-stage)
<b>p-R-FF</b>	Epossidica	52 ± 3	Lino (FF)	Twill 2x2	300 ± 5%	0°/90°	Prepreg (β-stage)
<b>c-R-CF</b>	Epossidica	42 ± 3	Carbonio (CF)	Twill 2x2	425 ± 4 %	0°/90°	Curato
<b>c-R-FF</b>	Epossidica	52 ± 3	Lino (FF)	Twill 2x2	300 ± 5%	0°/90°	Curato

### 3.1.1 Caratterizzazione di materie prime e semilavorati: TGA

Analisi TGA sono state eseguite sugli stessi campioni di fibre e dei prepreg associati relativi. Sono stati applicati due diversi cicli termici: una prima analisi in ambiente inerte con secondo riscaldamento in ambiente ossidativo (rampa mista) ed una analisi in sola presenza di aria.

In Figura 26 si riportano i termogrammi ottenuti con la prima rampa termica citata, dove il provino viene sottoposto ad un ciclo dinamico di riscaldamento, seguito da una isoterma ed un raffreddamento in ambiente inerte che viene subito dopo variato con un ultimo stadio di riscaldamento in ambiente ossidativo.

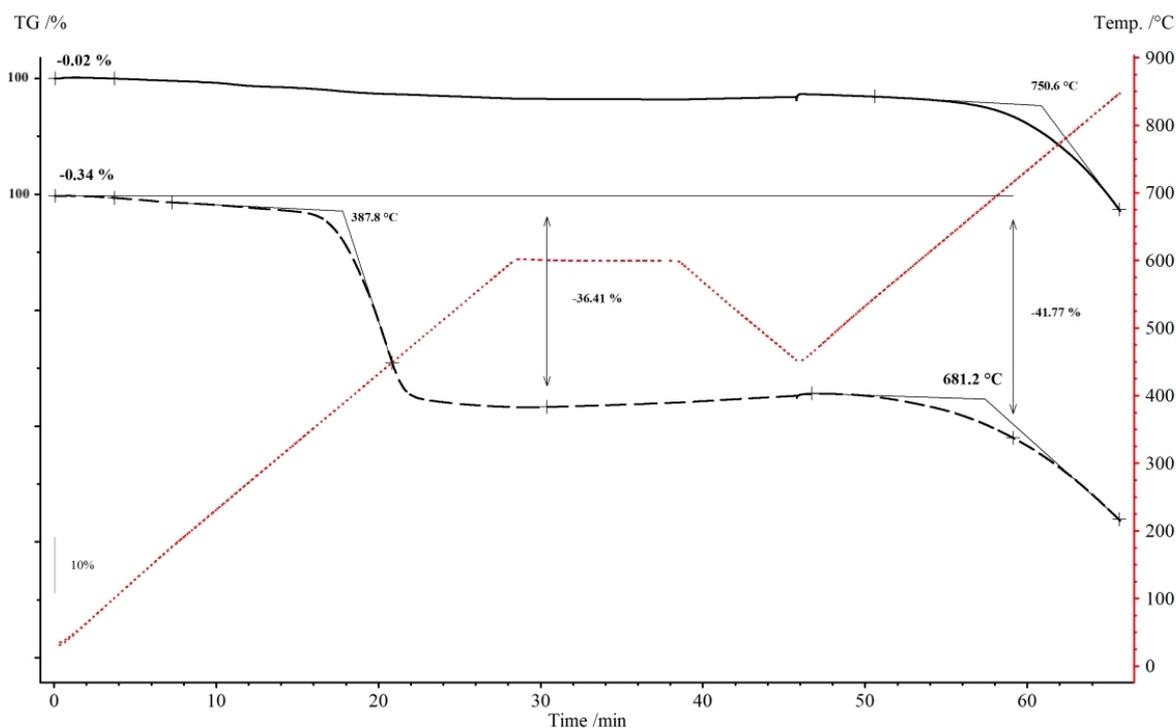


Figura 26 - Diagramma TGA mediato con rampa mista di CF (----) e p-R-CF (- - - -)

Come volevasi dimostrare, le fibre di carbonio non mostrano perdite di peso sostanziali prima dell'inizio di degradazione delle fibre stesse, con valore di onset a 750°C, in ambiente ossidativo. La stabilità di questi sistemi fibrosi è legata al processo di sintesi, condotto in azoto a temperature che sfiorano i 1000°C, che porta ad una notevole stabilità termica delle fibre. La medesima analisi svolta sul campione p-R-CF, mostra invece una prima perdita di massa al di sotto dei 100°C, generalmente legata alla presenza di sostanze volatili, intrappolate nel materiale durante il processo di impregnazione del formulato di resina compiuto mediante tecnica di evaporazione di una miscela di solventi (generalmente a base di MEK). Tra 100°C e la prima significativa perdita di massa, nel solo prepreg si assiste ad un'ulteriore perdita di ridotta entità, fenomeno spesso riscontrabile in corrispondenza della reticolazione della resina.

A partire da 388°C, si assiste ad una perdita di massa pari a 36,4%, imputabile unicamente alla degradazione della resina epossidica. Come riscontrato in letteratura<sup>13</sup>, la reazione di pirolisi della resina forma carbonio amorfo, definito char, il quale si deposita sulle fibre e incide sul peso del campione. A causa di ciò, la perdita di massa registrata è inferiore al 42% atteso sulla base dei valori di scheda tecnica.

Il char viene degradato solo successivamente, a temperature più elevate e in ambiente ossidativo, generando una degradazione con  $T_{onset}$  a  $681^{\circ}\text{C}$ , quindi inferiore alla temperatura di degradazione delle sole CF.

La presenza di due forme di carbonio, amorfo del char e grafítico per le CF, è alla base del fatto che i due degradino con cinetiche diverse: il char carbonioso inizia il processo degradativo prima delle fibra di carbonio, permettendo così la quantificazione precisa delle due componenti.

Per quanto riguarda FF e p-R-FF, il comportamento nelle medesime condizioni di analisi è osservabile in Figura 27.

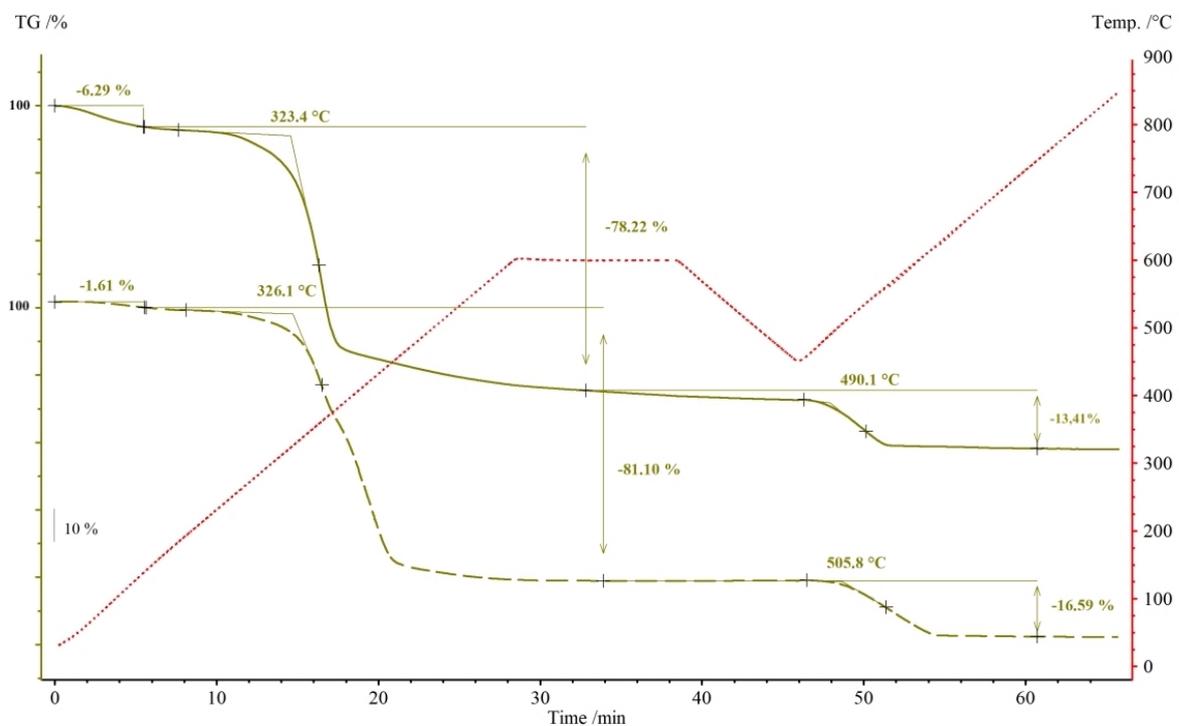


Figura 27 - Diagramma TGA con rampa mista di FF (----) e p-R-FF (- - - -)

Dal diagramma riportato è possibile estrapolare molteplici fattori che vengono riportati in Tabella 6 a confronto con i dati di Fig. 26.

Tabella 6 – Dati sperimentali estrapolati da diagrammi TGA di FF, CF e prepreg con rampa mista

		<b>FF</b>	<b>CF</b>	<b>Evento</b>
<b>FIBRE</b>	Umidità [%]	6.29	≈ 0	Evaporazione H <sub>2</sub> O
	Tonset [°C] N <sub>2</sub>	323	--	--
	Tonset [°C] O <sub>2</sub>	490	751	Inizio degradazione
	Perdita massa in N <sub>2</sub> [%]	78.2	--	Degradazione probabilmente attribuibile a cellulosa ed emicellulosa
	Perdita massa in O <sub>2</sub> [%]	13.4	--	Degradazione residua probabilmente attribuibile a lignina
<b>PREPREG</b>	Umidità [%]	1.61	≈ 0	Evaporazione H <sub>2</sub> O
	Tonset [°C] N <sub>2</sub>	326	388	Inizio degradazione resina
	Perdita massa in N <sub>2</sub> [%]	81.1	36,4	Degradazione resina
	Tonset [°C] O <sub>2</sub>	506	681	--
	Perdita massa in O <sub>2</sub> [%]	16.6	--	--

In prima analisi si osserva la differenza nella perdita di massa intorno a 100°C per le due curve: nel campione FF è quantificabile nel 6.23% rispetto alla massa totale delle fibre. Considerando la percentuale di umidità delle fibre, si presuppone che il prepreg presenti un valore di umidità pari al 48 % del 6.23%, ossia il 3% complessivo sulla base della presenza anche della resina. Tuttavia, l'analisi su p-R-FF mostra una perdita di massa, pari a 1.6%, quindi inferiore a quanto atteso. I fattori che incidono su questo evento sono molteplici, ma

restano principalmente due: il primo è la natura eterogenea del lino che, associata alla bassa rappresentatività dei campioni TGA, può portare a variazioni sostanziali nell'analisi di un singolo campione. Il secondo è associabile alla diversa affinità dei campioni all'acqua: da una parte una fibra fortemente igroscopica, dall'altra la stessa fibra protetta dalla resina dalle fasi di stoccaggio fino alla preparazione dei campioni per le analisi: queste ultime condizioni possono opporre una barriera diffusiva al rilascio dell'acqua dalle fibre nelle modalità di misura, portando ad una sottostima del valore nel prepreg.

Proseguendo nell'analisi del diagramma TGA in Figura 27, la curva legata alle FF mostra due distinte variazioni di massa a 323 e 490°C. Nonostante una programmata termica non idonea alla definizione della composizione della fibra, è stata riscontrata una coerenza tra gli eventi ed i dati riportati in letteratura relativi alle temperature di degradazione dei vari componenti della fibra di lino<sup>15</sup>. Le perdite, rispettivamente di 78.2% e 13.4%, sono associabili, la prima alla degradazione di cellulosa ed emicellulosa, componenti maggioritarie della struttura, e la seconda a lignina e pectina.

Lo studio del p-R-FF mostra un andamento molto simile a quello riscontrato nella caratterizzazione del solo rinforzo: gli eventi termici degradativi già discussi per le fibre, si ripropongono temperature di alcuni gradi superiori a causa della presenza della resina, la quale subisce degradazione nello stesso intervallo di temperatura del rinforzo. Dal punto di vista delle percentuali, la formazione di char per pirolisi della resina causa un incremento non proporzionale della perdita di massa a 506 °C, degradando solo in quest'ultima fase ossidativa.

La sovrapposizione della degradazione delle componenti del p-R-FF rende impossibile la quantificazione di rinforzo e matrice, come fatto con p-R-CF.

### *3.1.2 Caratterizzazione di materie prime e semilavorati: DSC*

Una volta identificate le tipologie di materiali da confrontare, si procede con la caratterizzazione termica degli stessi.

Inizialmente, uno studio del singolo rinforzo è stato svolto al fine di verificare il comportamento del rinforzo stesso nelle analisi DSC dei prepreg e, conseguentemente, nei processi chimici di indurimento del materiale. In Figura 28 è visibile il termogramma di primo riscaldamento per fibre di carbonio e lino. In questo caso il diagramma ottenuto in

secondo riscaldamento non viene rappresentato poiché privo di qualsiasi informazione aggiuntiva.

La figura evidenzia il comportamento stabile delle fibre carboniose fino ed oltre i 250°C, condotta prevedibile in quanto il processo di sintesi delle fibre da PAN comprende stadi a temperature estremamente più elevate del riscaldamento applicato, garantendo loro una maggiore resistenza termica oltre che meccanica. Diverso è il termogramma relativo alle fibre naturali, che evidenzia un picco endotermico con  $T_{peak}$  a 86°C, sintomo di evaporazione di acqua naturalmente contenuta nelle fibre naturali. Attraverso il valore di calore latente di vaporizzazione dell'acqua (2272 J/g), è stata stimata la percentuale di umidità contenuta nel rinforzo, prima dell'impregnazione, pari al 5.2 %.

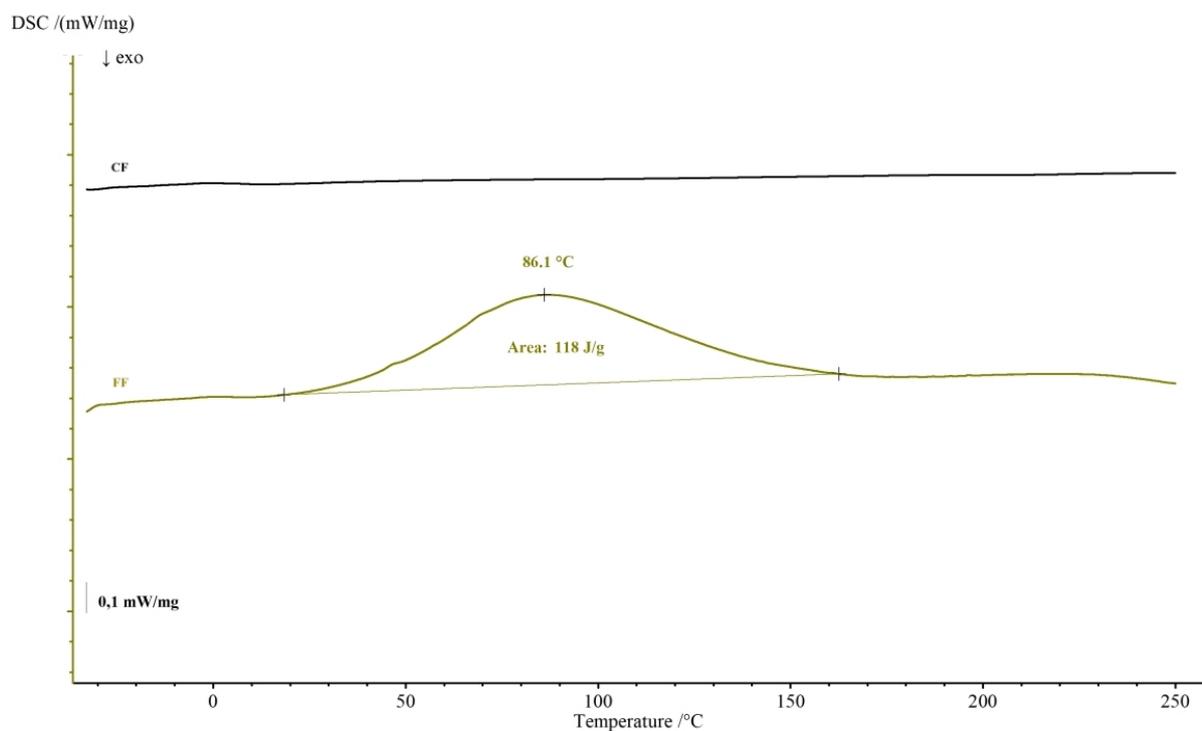
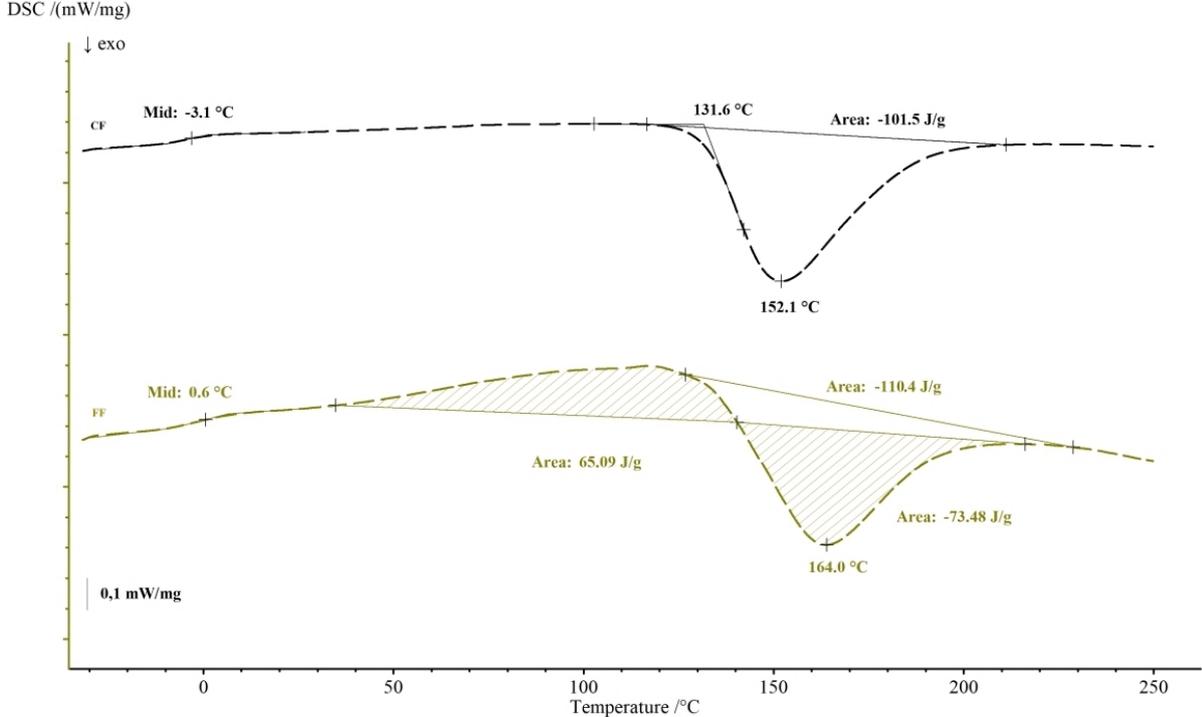


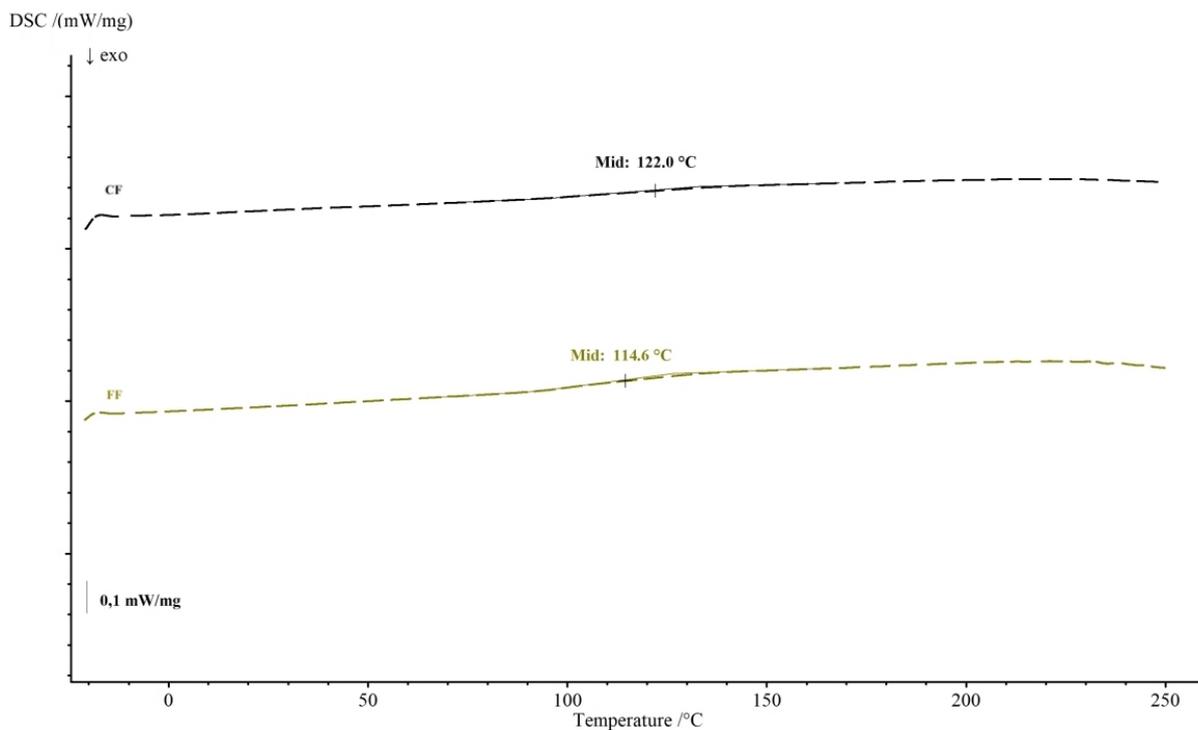
Figura 28 – Diagramma DSC medio in primo riscaldamento di FF (lino) e CF (nero)

Secondo le stesse condizioni di analisi, sono stati caratterizzati anche i prepreg, in modo da poter definire gli intervalli di temperatura precisi ai quali si verificano i principali eventi termici dei materiali. Le analisi permettono di fornire informazioni interessanti sulla qualità del processo di cura ed in particolare si determina un valore approssimativo di temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) e l'entità dell'esotermia relativa alla reticolazione della resina, definita entalpia di reazione o di reticolazione,  $H_r$ . Man mano che la reazione di reticolazione

procede, la temperatura di transizione vetrosa aumenta e contemporaneamente decresce l'entità del calore residuo, fino a scomparire nel momento in cui si giunge ad indurimento completo.



(a)



(b)

Figura 29 - Diagramma DSC (media 3 rip.) di p-R-CF (- - -) e p-R-FF (· · · ·) in primo (a) e secondo (b) riscaldamento

Analizzando da sinistra verso destra i termogrammi in prima scansione della Figura 29a, relative ai p-R-CF, si evidenzia una prima transizione termica a gradino a  $-3^{\circ}\text{C}$ , attribuibile alla transizione vetrosa della resina non ancora reticolata. Questo fenomeno è seguito da una transizione esotermica con picco singolo e ben definito, con  $T_{\text{onset}}$  a  $132^{\circ}\text{C}$ , dovuta alla reazione di reticolazione che prevede l'apertura dell'anello epossidico. Il segnale di flusso di calore raggiunge nuovamente la linea di base entro la massima temperatura applicata ( $250^{\circ}\text{C}$ ) ad indicare che la reticolazione arriva a completezza entro questa temperatura. Ulteriore conferma si ottiene dall'analisi del termogramma del secondo riscaldamento, riportato in Figura 29b, nel quale è individuabile un solo evento termico con variazione di  $C_p$  con mid point a  $122^{\circ}\text{C}$ , associabile alla  $T_g$  della resina reticolata, contestualmente non si evidenziano ulteriori fenomeni esotermici.

Valutazioni differenti devono essere fatte per p-R-FF il quale, nella prima rampa dinamica (Fig. 29a), mostra un fenomeno endotermico nell'intervallo di temperatura dai  $50^{\circ}\text{C}$  ai  $150^{\circ}\text{C}$  che si sovrappone parzialmente al segnale esotermico relativo al processo di reticolazione. Poiché il software in uso non consente una deconvoluzione automatica dei segnali, risulta più

complesso determinare il valore di entalpia di reticolazione del sistema matrice, che il software sovrastima in 110J/g.

Una sottrazione manuale è stata condotta graficamente tracciando una retta con estremi l'inizio dell'evaporazione, come rilevata nell'analisi della sola fibra, e il termine della reticolazione, così come rilevata dal composito R-CF. I due picchi che si formano, endo- ed esotermico, hanno  $\Delta H_f$  rispettivamente di 65.1J/g e 73.5J/g. L'area del picco endotermico permette di individuare la percentuale di umidità del materiale, risultante del 2.86%, quindi vicina al valore atteso in funzione della minor incidenza dell'umidità delle fibre nel prepreg.

In secondo riscaldamento, analogamente a quanto osservato per R-CF, si registra una variazione di  $C_p$  con mid point a 115°C legata alla  $T_g$  della resina reticolata ma non si registra alcun segnale relativo a reticolazione residua.

Più in generale, Figura 29b dimostra come il  $\Delta C_p$  nella resina sia poco intenso, dando luogo ad un segnale non sempre distinguibile. La spiegazione di questo fenomeno può essere attribuita a due cause principali: il segnale è generato dalla sola resina, la quale costituisce soltanto il 42% in R-CF ed il 52 % in R-FF rispetto al totale del campione analizzato, influenzando l'entità del flesso. Inoltre, in seconda scansione il materiale è reticolato in modo completo, per questo la transizione a stato gommoso delle catene macromolecolari è poco marcata e il gradino è più piccolo, poiché in sistemi fortemente reticolati, l'aumento di mobilità delle catene a  $T_g$  è minimo e di conseguenza lo è il suo impatto sul calore specifico.

L'entità dell'area del picco esotermico, come presentata nella trattazione fino ad ora, è calcolata dal software sulla base della massa del campione esaminato, causando una sottostima del valore proprio per il fenomeno di "diluizione del segnale". Per questo è stato necessario calcolare nuovamente il valore considerando soltanto la resina effettivamente presente, 42% nel p-R-CF e 52% nel p-R-FF. In Tabella 7 sono riassunti tutti i dati ottenuti dalle elaborazioni calorimetriche differenziali a scansione, con i valori di  $\Delta H_f$  ricalcolati.

Tabella 7 – Tabulazione dati ottenuti dalle analisi DSC in primo riscaldamento per FF, CF ed i rispettivi prepreg. \*Valori ricalcolati in funzione della percentuale di resina. ND = Non Determinabile

		<b>FF</b>	<b>CF</b>
<b>Fibre</b>	Umidità [%]	5.19	≈0
<b>Prepreg</b>	Umidità [%]	2.86	≈0
	$\Delta H_r$ *[J/g]	141	242
	$T_{Peak}$ [°C]	164	152
	$T_{Onset}$ [°C]	ND	132

Confrontando i dati, l'umidità percentuale riscontrata per FF e p-R-FF è differente poiché l'assorbimento di acqua è attribuibile alle sole fibre di lino, le quali compongono solo il 48% del prepreg. Nel confrontare direttamente questi due dati, è necessario considerare l'eterogeneità delle fibre naturali e l'efficacia della resina nel limitare il fenomeno di adsorbimento di acqua da parte delle fibre. Questi fattori rendono più complesso un campionamento rappresentativo.

La presenza di acqua in p-R-FF, assente in p-R-CF, è probabile causa di altre differenze nelle reticolazioni dei due prepreg. La differenza tra i dati ricalcolati di  $\Delta H_r$  (141J/g per p-R-FF e 242J/g per p-R-CF) è attribuibile proprio alla presenza di acqua in p-R-FF che influenza la chimica della matrice portando ad un decremento nella reticolazione e ad un ritardo nel fenomeno, la cui  $T_{peak}$  si trova a temperature più alte rispetto al campione rinforzato con CF.

### ***3.2 Caratterizzazioni dei campioni reticolati mediante ciclo di cura STANDARD***

In riferimento ai campioni descritti in Tabella 5, scopo di questa parte è descrivere la caratterizzazione effettuata sui campioni di prepreg laminati e reticolati secondo quanto brevemente riassunto: le prime lastre progettate, definite c-R-CF e c-R-FF, sono state laminate mediante la tecnica di hand lay-up, impiegando uno stampo metallico di spessore pari a 0,9 mm, mostrato in Figura 30.



*Figura 30 – Stampo e controstampo metallico utilizzati per la produzione dei provini*

Durante il periodo di tirocinio, in fase di produzione, non è stata utilizzata sempre la medesima lastra, poiché la scelta è stata basata anche sulla disponibilità delle attrezzature. Questo fattore non ha influenza sulle misure o le proprietà del campione analizzato, infatti la definizione delle dimensioni del manufatto finale sono state pensate considerando soltanto il rispetto delle grandezze dei provini destinati alle DMA, imposti da normativa poiché gli sfridi avanzati sono sufficienti all'esecuzione delle restanti prove termiche (DSC e TGA). In questa fase è stata definita anche la stratifica: il numero di “pelli” che vanno a comporre i pezzi, in questo caso 3, sono state stabilite al fine di ottenere uno spessore di circa 1,5 mm. Gli strati sono stati disposti con orientamenti dei tessuti con angolazione delle fibre a 0°/90°. Di seguito si riportano le immagini relative alle fasi di preparazione dei campioni (Figura 31).



(a)



(b)



(c)

*Figura 31 – Fasi produttive di materiali compositi mediante metodo hand lay-up.*

La lastra preparata viene disposta all'interno dell'autoclave e soggetta ad una pressione di 6 bar e al ciclo di reticolazione, o ciclo di cura, STANDARD (STD) riportato in Figura 32, definito sulla base delle specifiche impartite dal fornitore del materiale prepreg.

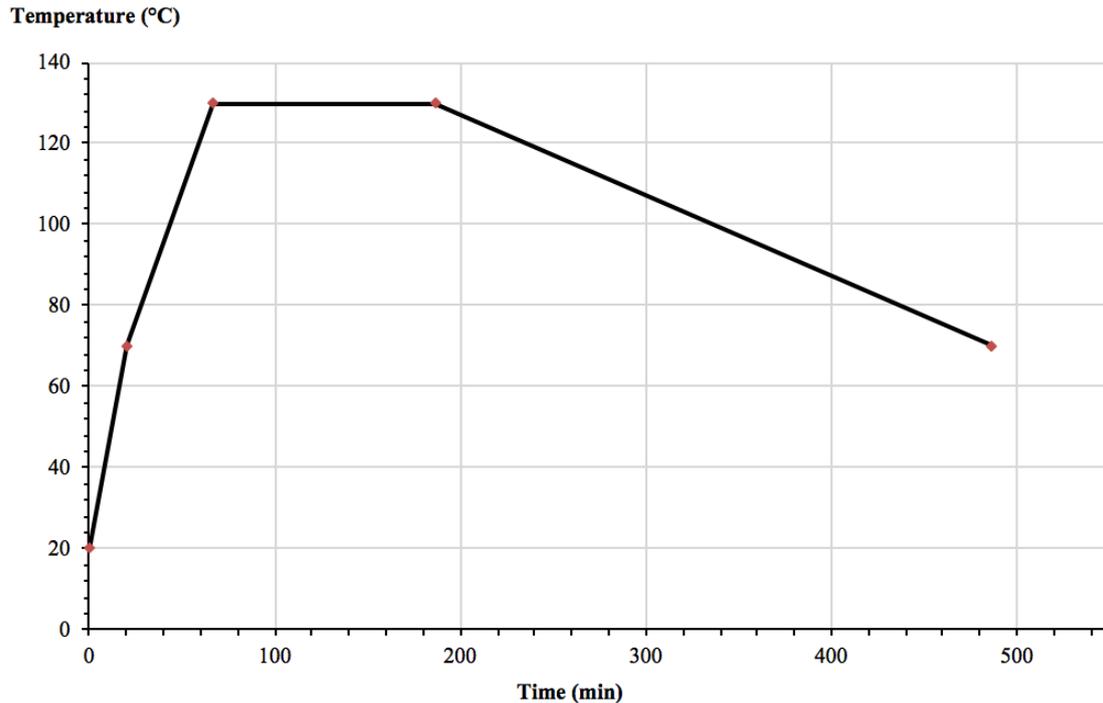


Figura 32 – Programma termica del ciclo di cura STD

In figura è possibile individuare la rampa di temperatura impostata nel sistema operativo dell'autoclave, la quale mostra un primo riscaldamento dinamico fino a 130°C che prevede nel corso una variazione di velocità da 2.3 a 1.3°C/min a 70°C e successiva isoterma alla massima temperatura. In uscita dall'autoclave le due lamine di materiali, diversi soltanto nella natura del rinforzo, vengono utilizzati per ricavarne un numero adeguato di provini, necessari alle caratterizzazioni sotto descritte.

### 3.2.1 Caratterizzazione termica dei compositi: DSC

In seguito alla produzione dei provini c-R-CF e c-R-FF svolta presso l'Azienda, viene eseguita una caratterizzazione delle proprietà termiche mediante analisi TGA, che non verranno qui riportate in quanto non hanno evidenziato informazioni significative rispetto a quanto già discusso per i rispettivi prepreg.

Sono state quindi eseguite analisi DSC in primo e secondo riscaldamento. La prima scansione svolta sul materiale reticolato, vale a dire sottoposto ad un primo riscaldamento all'interno dell'autoclave, permette di individuare l'eventuale presenza di reticolazione residua e quindi di verificare l'efficienza del processo di cura applicato nella pratica aziendale.

La determinazione del valore di efficienza di curing avviene mediante l'Equazione 1, dove  $H_r$  è l'entalpia di reazione del prepreg "crudo" rilevata in primo riscaldamento e  $H_p$  è l'entalpia di reticolazione residua del materiale curato in primo riscaldamento. Il valore relativo ad  $\alpha$  può variare tra 0, nel caso in cui il materiale non sia reticolato affatto e 100%, nel caso di reticolazione completa della resina.

$$\alpha = \frac{H_r - H_p}{H_r} \cdot 100$$

Equazione 1 – Calcolo del grado di curing

La seconda scansione, invece, viene eseguita con lo scopo di annullare la storia termica ed analizzare le proprietà vere e proprie raggiungibili della resina.

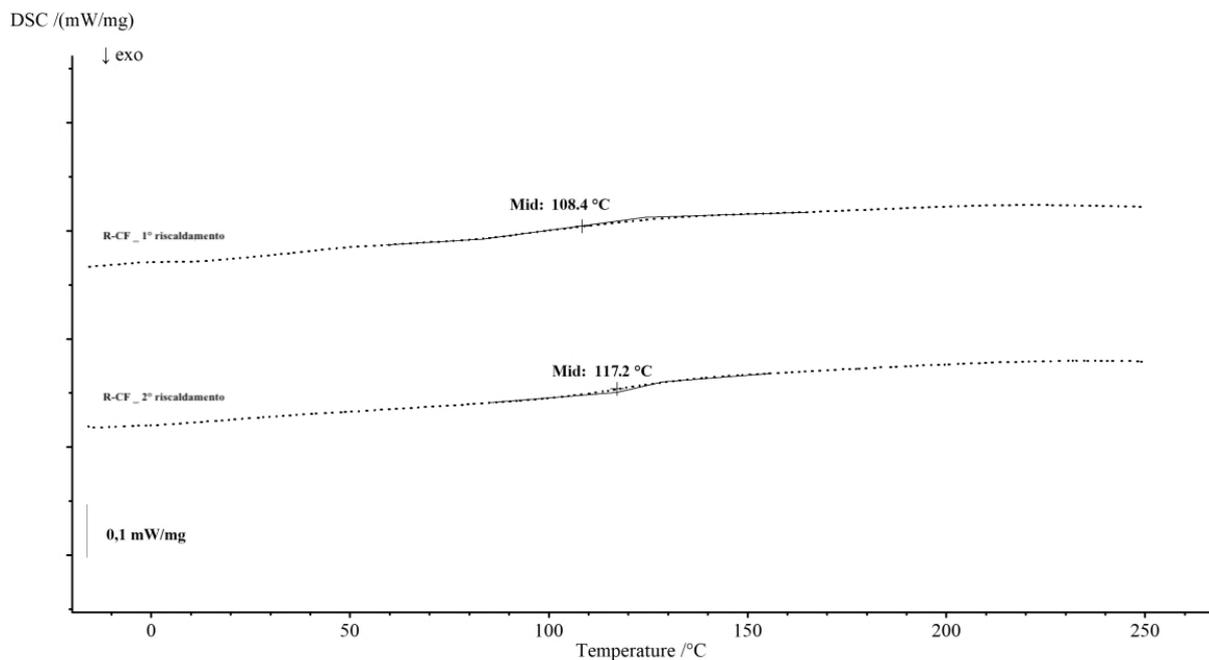


Figura 33- Diagramma DSC mediato di c-R-CF con ciclo STANDARD in primo e secondo riscaldamento

In Figura 33 sono mostrati i termogrammi DSC di primo e secondo riscaldamento relativi al campione c-R-CF. Durante l'esecuzione della prima scansione si evidenzia una variazione di pendenza della curva che forma un leggero flesso, da cui si deduce una  $T_g$  di 108°C. Oltre questa transizione è individuabile un evento esotermico di entità al limite della rilevabilità. In secondo riscaldamento, la  $T_g$  risulta aumentata a 117°C. In questo caso, l'incremento di  $T_g$  fra la prima e la seconda scansione, attribuibile al fenomeno di post-cura che è stato imposto

durante il primo riscaldamento fino a 250°C, il quale è concernente alla reticolazione di quelle poche funzionalità residue durante il ciclo in autoclave e quindi non ancora reagite fino a quel momento.

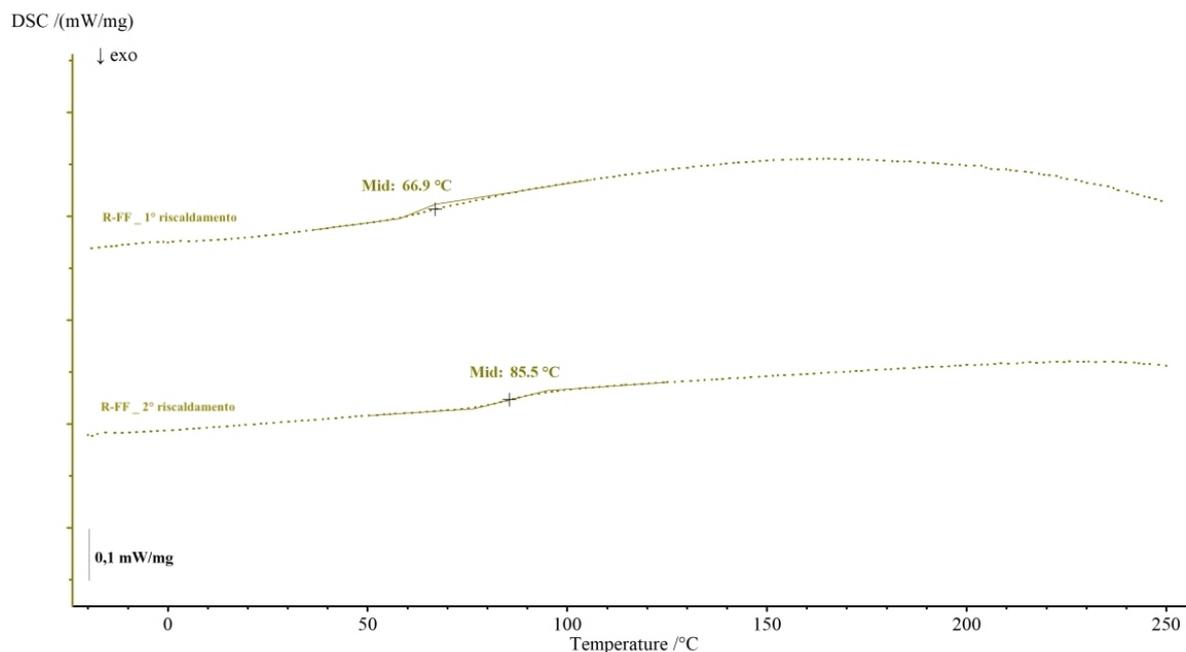


Figura 34 -Diagramma DSC mediato di R-FF con ciclo STD in primo e secondo riscaldamento

La medesima analisi condotta su c-R-FF, riportata in Figura 34, porta a conclusioni simili per questo campione, seppur con alcune sostanziali differenze. La prima scansione mostra una  $T_g$  con mid point a 67°C. Questa transizione è seguita, e leggermente sovrapposta ad una endotermia riscontrabile soltanto in prima scansione, che evidenzia un andamento della curva non stabile. Questo evento è attribuibile alla presenza di acqua residua all'interno del materiale che agisce da plastificante sulla  $T_g$  della resina epossidica. A conferma di questa valutazione, in secondo riscaldamento il tracciato mostra un innalzamento di  $T_g$  rispetto al primo riscaldamento (mid 86°C) e oltre questa transizione il segnale risulta sostanzialmente piatto.

Per entrambi i campioni, eventi di reazioni esotermiche legate a reticolazioni residue possono essere ipotizzati a seguito dell'aumento di  $T_g$  tra primo e secondo riscaldamento, tuttavia sono da considerarsi di entità trascurabile poiché non quantificabili con la risoluzione garantita dalle presenti misure. Per questo motivo è possibile approssimare, sia per il composito c-R-CF che c-R-FF, un valore di entalpia di reticolazione residua ( $H_p$ ) pari a 0. Utilizzando questo

valore all'interno dell'Eq. 1, per qualsiasi  $H_r$ , l'efficienza di curing,  $\alpha$ , risulta approssimabile al 100%.

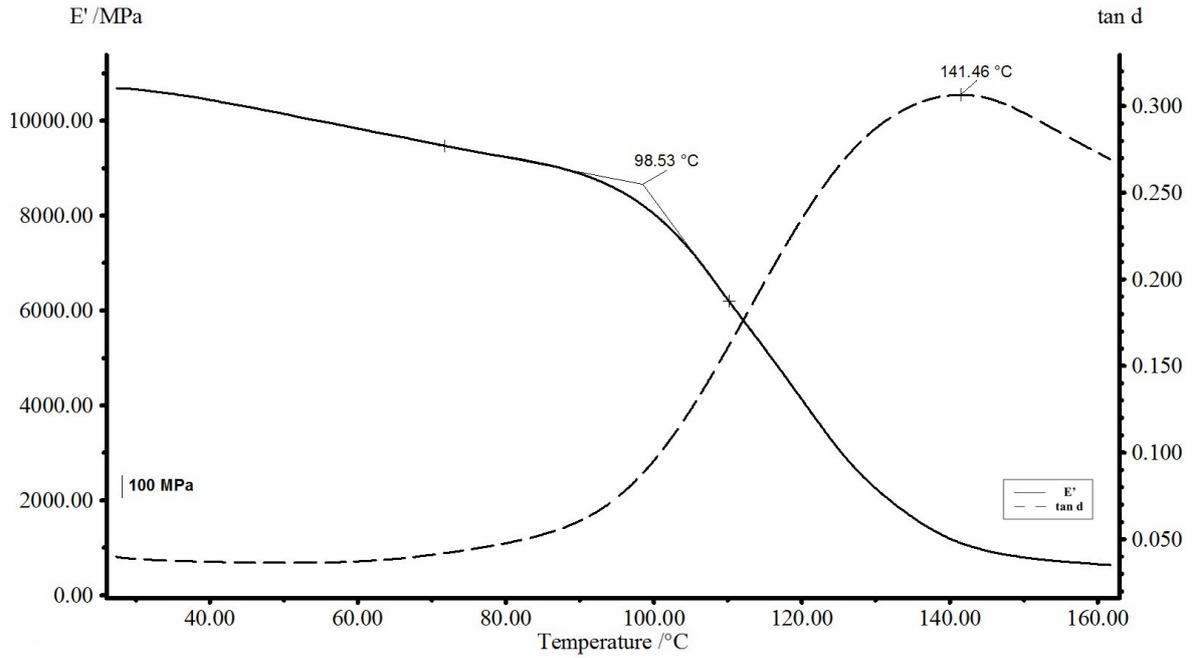
In conclusione, c-R-CF e c-R-FF mostrano un grado di curing di circa 100%, associabile ad un ciclo STD ottimale rispetto all'efficienza di reticolazione.

### 3.2.2 Caratterizzazione termo-meccanica dei compositi: DMA

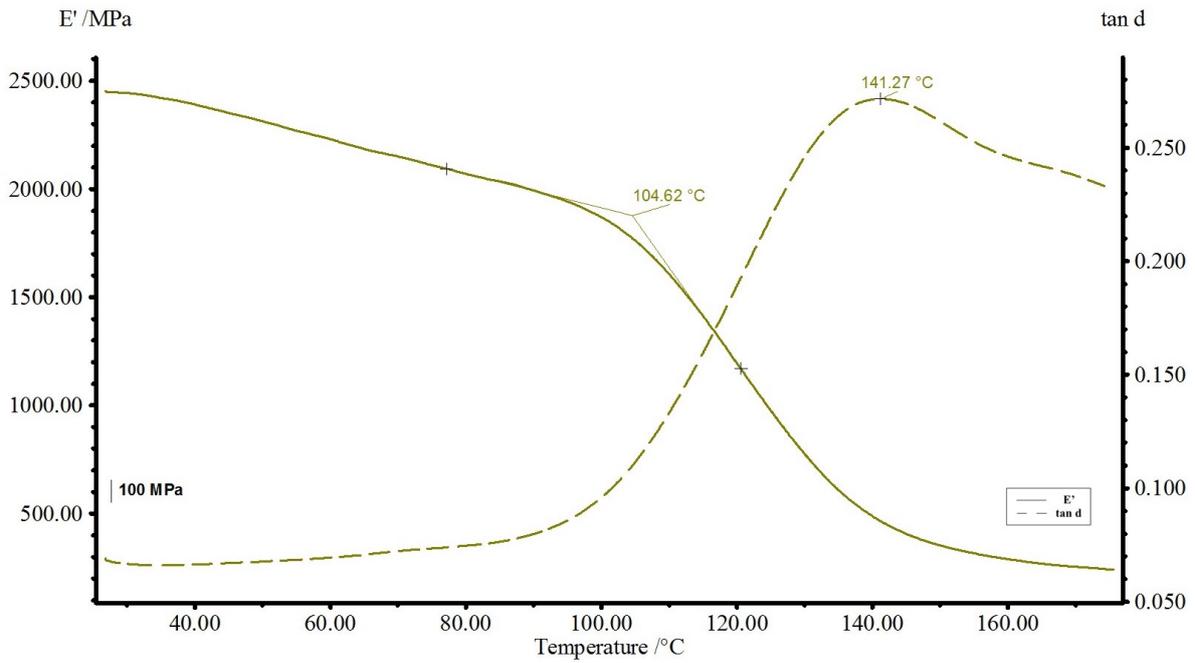
Come descritto nei paragrafi precedenti, la determinazione della  $T_g$  dei materiali compositi mediante DSC non è sempre possibile: la ridotta quantità di materiale genera un segnale poco marcato e non sempre definibile. Per questo motivo il metodo definito da norma per la valutazione della transizione vetrosa (ASTM D7028), prevede lo studio dei campioni tramite Analisi Dinamico Meccanica (DMA), in modo da misurare con precisione il valore della transizione vetrosa e l'entità del modulo elastico, nonché le transizioni termiche non riscontrabili con le analisi già attuate.

È possibile condurre analisi DMA in varie modalità: nel presente lavoro, considerando campioni compositi reticolati, quindi rigidi, è stata decisa come geometria più indicata la *three point bending* (flessione a tre punti). La metodologia prevede la preparazione di una sezione di materiale, rettangolare con facce planari, che viene disposta sopra l'apposito portacampione dello strumento. Il supporto è formato da due lastre metalliche disposte parallele l'una all'altra, separate da una certa distanza. Il campione viene adagiato sopra il supporto, con la sua lunghezza perpendicolare a quella delle due lastre, così da appoggiare soltanto le due sezioni estreme del provino. Nella parte superiore dello strumento, in corrispondenza del centro del campione, vi è una sonda metallica che viene abbassata manualmente fino al contatto con il materiale composito, tanto da esercitare una forza statica su di esso, durante l'intera prova. Dopodiché viene attivata una forza dinamica data dall'oscillazione sinusoidale della sonda.

Le misure in DMA sono state eseguite sui provini c-R-CF e c-R-FF, reticolati mediante ciclo STANDARD ed hanno permesso di ricavare i valori del modulo conservativo e del picco massimo di  $\tan \delta$  i cui andamenti sono correlati alle variazioni di fase e strutturali del composito. In Figura 35 si riportano due spettri rappresentativi ottenuti dalle misure dei campioni c-R-CF (a) e c-R-FF (b).



(a)



(b)

Figura 35 – Diagramma DMA in three point bending di c-R-CF (a) e c-R-FF (b) prodotti con ciclo STD

Seguendo l'analisi da  $T_{amb}$ , risalta la notevole differenza nel valore iniziale del modulo elastico, o conservativo,  $E'$ , pari a 10700 MPa per c-R-CF e 2500 MPa per c-R-FF, differenza attribuibile alla natura del rinforzo.

Si nota poi, per entrambi i campioni un calo del modulo elastico. Considerato quanto già discusso precedentemente per le analisi DSC, questa risposta è probabilmente dovuta all'attivazione di moti di lunghi tratti di catena macromolecolare al raggiungimento della transizione vetrosa. Il guadagno in mobilità causa un crollo nella rigidità del materiale, che infatti diminuisce il valore del suo modulo conservativo. Da notare che il valore di modulo raggiunto da entrambi i campioni a seguito della transizione vetrosa è simile, nonostante inizialmente il valore fosse significativamente diverso. Da notare anche che nel caso di c-R-FF il valore di  $T_g$ , che può essere considerato come l'onset della curva di  $E'$ , in maniera estremamente conservativa, è decisamente più alto rispetto a quanto osservato nelle prove DSC. Questo fatto può essere dovuto a diversi fattori: innanzitutto la DMA analizza un campione di dimensioni maggiori, quindi statisticamente più rilevante e meno esente da eventuali anomalie localizzate. Inoltre, il riscaldamento applicato in questa prova, molto più lento della rampa a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  applicata in DSC, può rappresentare esso stesso una condizione di pseudo post-cura, che contribuisce all'innalzamento della  $T_g$  man mano che la prova avanza.

Analizzando la curva di  $\tan \delta$  per i due compositi, così diversi esteticamente e a livello prestazionale, si nota una elevata similitudine tra i due valori di picco, con un valore di picco identico. Questa similitudine è sintomo di un ottimo grado di cura, che probabilmente il composito in fibra di lino raggiunge in parte anche durante la prova DMA stessa.

I diagrammi riportati in Figura 35 e appena discussi, mostrano dati che non sono in linea con le aspettative, per quanto concerne l'innalzamento di  $T_g$  di entrambi i compositi fino a  $141^\circ\text{C}$ , ben distante dal valore di  $120^\circ\text{C}$  atteso. Essendo un materiale nuovo, utilizzato in seguito a imposizioni definite da regolamentazione FIA, l'azienda non ha tutt'ora accesso a informazioni sulle caratteristiche meccaniche, per cui non si hanno aspettative sul modulo elastico relativo al c-R-FF. Ad una prima analisi delle cause, al di là dei parametri sperimentali precedentemente discussi, è stato individuato un ulteriore possibile fenomeno di post-cura naturale della resina: per disponibilità dello strumento, infatti, le analisi DMA sui provini sono state eseguite dopo circa due settimane dalla loro produzione con conseguente variazione dei dati sperimentali. A verifica di questo, le prove sono state ripetute su provini di c-R-FF analizzati il giorno successivo alla produzione.

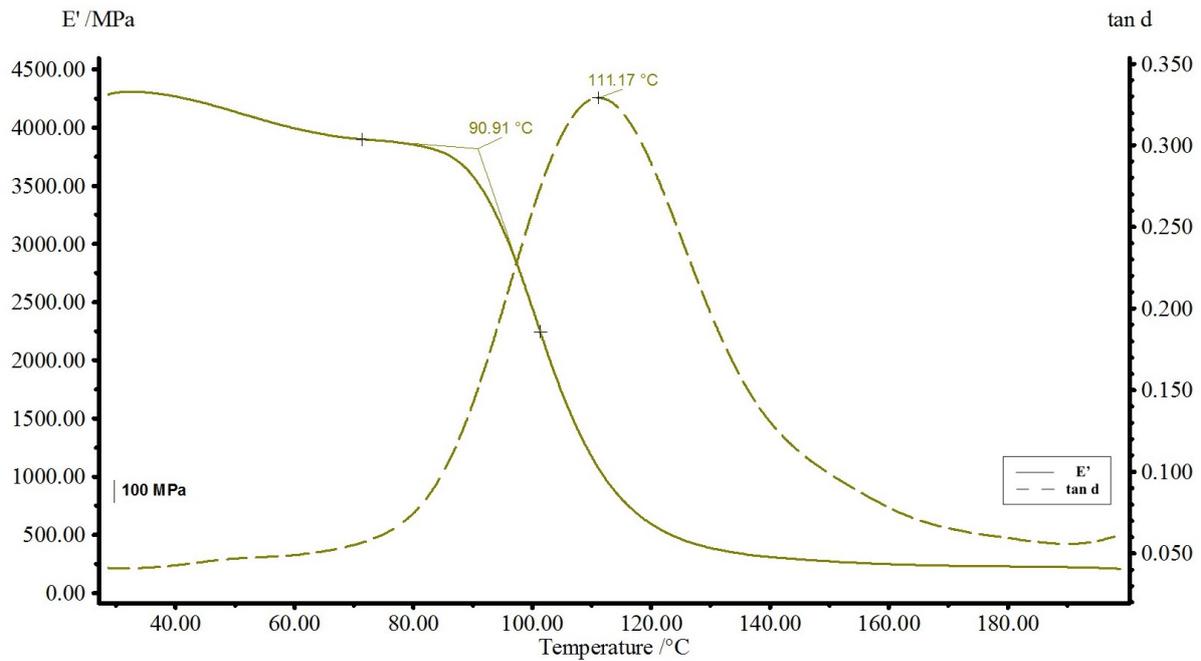


Figura 36 – Diagramma DMA in three point bending di c-R-FF prodotto con ciclo STANDARD il giorno precedente

Dalla Figura 36 si osserva un valore di  $T_g$  più bassa, in linea con i valori di scheda tecnica. Si nota anche un modulo conservativo iniziale più elevato (~4250MPa), in linea con le indicazioni del fornitore. Un'ipotesi in grado di giustificare l'abbassamento di  $E'$  a distanza di tempo nel campione c-R-FF, è legata all'igroscopicità delle fibre: il taglio dei campioni porta all'esposizione delle fibre di lino su tutto lo spessore del provino. Le fibre, altamente igroscopiche, assorbono acqua, modificando le proprietà meccaniche del campione.

A verifica di questa ipotesi, e al fine generico di valutare il comportamento di c-R-FF in condizioni limite, sono state eseguite delle prove in DMA su provini immersi in acqua demineralizzata per tre giorni prima di essere sottoposti alle analisi dinamico meccaniche. Il tempo di immersione era stato precedentemente dimostrato essere sufficiente a raggiungere una situazione di saturazione. I dati in merito a queste prove sono riportati al paragrafo 3.3.1.

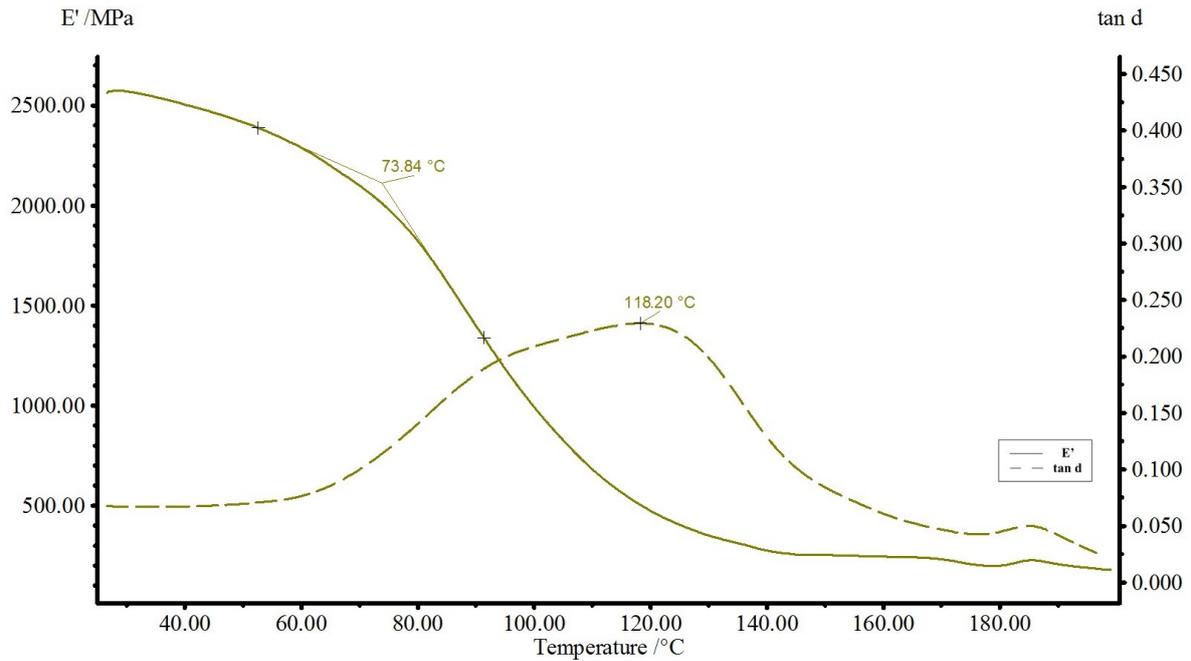


Figura 37 – Diagramma DMA in three point bending di c-R-FF prodotto con ciclo STANDARD dopo 3 giorni immersione

In Figura 37 si evidenzia, come da supposizioni, l’influenza negativa sul modulo conservativo dell’acqua adsorbita dal provino attraverso le superfici esposte. Il valore iniziale di  $E'$  (~2550MPa) è infatti paragonabile a quello riscontrato in prima analisi (Figura 35b). In questo caso la  $T_g$  non subisce variazioni rilevanti se calcolata come massimo del picco di  $\tan\delta$  rispetto alle prime analisi e questo è in linea con i tempi intercorsi tra la produzione del campione e le analisi. Si nota però un intenso fenomeno di allargamento della curva di  $\tan\delta$  verso temperature minori, che si riflettono in una  $T_g$  valutata come onset di  $E'$  decisamente più bassa.

La misura di conferma non è stata eseguita su c-R-CF poiché è stato dimostrato con le prove di igroscopicità che il materiale non mostra lo stesso comportamento in relazione alla presenza di acqua, perciò non è coinvolto nella discussione.

### ***3.3 Caratterizzazione fisica di compositi a matrice epossidica contenenti fibre di lino e di carbonio***

#### ***3.3.1 Studio delle proprietà di igroscopicità: prove ad immersione***

Le prove di igroscopicità sui materiali compositi vengono generalmente effettuate per correlare l'assorbimento di acqua alla variazione di proprietà meccaniche, elettriche e dimensionali. La tendenza del materiale ad adsorbire acqua permette di simulare condizioni estreme, che il campione generalmente non incontrerà mai in applicazione, effettuate al fine di ottenere informazioni utili sul comportamento dell'oggetto in studio.

In questo caso, le prove di igroscopicità sono state condotte limitando le considerazioni alla differenza tra il comportamento dei diversi rinforzi, carbonio e lino. Le prove sono state condotte immergendo interamente i campioni in acqua demineralizzata e prelevandoli ad intervalli di tempo regolari. Mediante tessuto assorbente è stata rimossa l'acqua in eccesso, la cui presenza conduce ad una sovrastima del peso in quanto non effettivamente adsorbita ma soltanto depositata superficialmente. La determinazione della massa è stata eseguita nel più breve tempo possibile dalla fase di asciugatura, tramite una bilancia analitica. In questo modo è stata individuata la percentuale di acqua adsorbita in relazione al tempo di immersione.

Le misure sono state inizialmente eseguite su campioni di tessuti in fibra di lino (FF) a confronto con quelli in fibra di carbonio (CF), di dimensioni 50 x 50 mm, per un tempo totale di immersione di 140 min (circa 2 ore). L'operazione di pesatura è stata ripetuta ogni 10 minuti, in quanto i tessuti possiedono un alto rapporto di assorbimento, specialmente se di origine naturale.

Le prove sono state poi ripetute sui compositi c-R-CF e c-R-FF, curati mediante ciclo di reticolazione STD, con campioni 80 x 20 x 1mm, per un tempo di immersione totale di 300 min (5 ore). La frequenza della misura, in questo caso viene eseguita ogni ora. Le fibre di rinforzo possiedono una bassa densità, per questo motivo si osserva un galleggiamento nel momento in cui vengono disposte all'interno di una bacinella, problema ovviato dall'applicazione di un peso metallico che garantisca un'immersione completa. Si riportano in Figura 38 le immagini relative ai provini, acquisite durante lo svolgimento delle analisi. Da

notare che non sono mostrate le immagini relative a campioni di CF, nonostante la prova sia stata effettivamente svolta.



Figura 38 – Dall’alto: campioni di FF, c-R-FF, e c- R-CF durante le prove di igroscopicità

Le prove sono state ripetute per tutti i campioni per tre volte su tre provini. Nelle Tabelle 8, 9 e 10 e nelle Figure 39, 40 e 41 viene riportato e graficato l’incremento di peso dei campioni durante tutte le fasi di adsorbimento.

Tabella 8 Variazione di peso [%m/m] di campioni CF e FF da 0-140 minuti di immersione

Campione	Tempo di immersione trascorso tra le misure [minuti]														
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
<b>CF</b>	0	63.7	72.9	56.3	62.9	60.0	61.5	59.3	64.2	61.5	61.4	57.6	56.4	58.2	59.1
<b>FF</b>	0	109	160	121	158	137	162	158	172	162	187	228	195	173	192

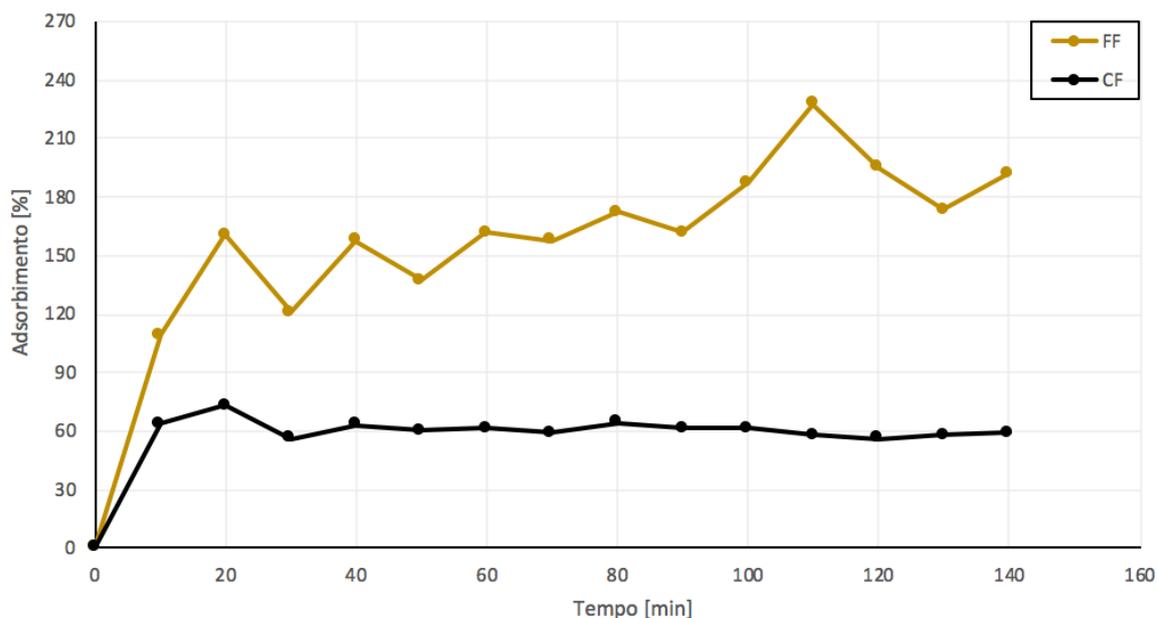


Figura 39 - Diagramma della variazione di peso [% m/m] di tessuti CF e FF dopo 140 minuti (2 ore) di immersione in acqua

Per i campioni di rinforzo, dopo 140 minuti, l'incremento percentuale medio in peso per CF è circa del 60 %, e per FF è del 190 %.

Per le fibre naturali, data la loro elevata porosità, era atteso un assorbimento di acqua importante, effettivamente verificato nei dati. La velocità di adsorbimento di liquido da parte del tessuto FF è elevata, si basti osservare in Figura 39 un incremento iniziale di peso percentuale che dopo soltanto 30 minuti mostra saturazione definita dall'oscillazione delle misure che complessivamente sono stabilizzate. Per le fibre di carbonio risulta un assorbimento percentuale non trascurabile. Le fibre di carbonio sono materiali sintetici costituiti da una superficie omogenea, regolare, in assenza di porosità o difetti che possano portare ad adsorbimento di liquidi all'interfaccia; l'aumento registrato è quindi associabile alle molecole situate tra i trefoli fibrosi, quindi trattenute superficialmente nell'intreccio tra l'ordito e la trama del tessuto, le quali non sono effettivamente adsorbite ma incidono sul peso del provino, se asciugato solo in superficie e subito sottoposto a pesatura. Inoltre, è presumibile che vi sia un'interazione tra le molecole d'acqua e i gruppi idrofilici esterni che si formano in seguito a trattamenti superficiali che subiscono le CF.

Per quel che riguarda i compositi, provini c-R-CF e c-R-FF, si riportano i dati sperimentali relativi all'immersione per 300minuti in Tabella 9 e Figura 40.

Tabella 9 – Variazione di peso [%m/m] di campioni c-R-CF e c-R-FF curati con ciclo STD, da 0-300 minuti di immersione

Campione	Tempo di immersione trascorso tra le misure [min.]					
	0	60	120	180	240	300
c-R- CF	0.000	0.070	0.123	0.235	0.168	0.177
c-R-FF	0.000	0.221	0.650	0.732	0.822	0.870

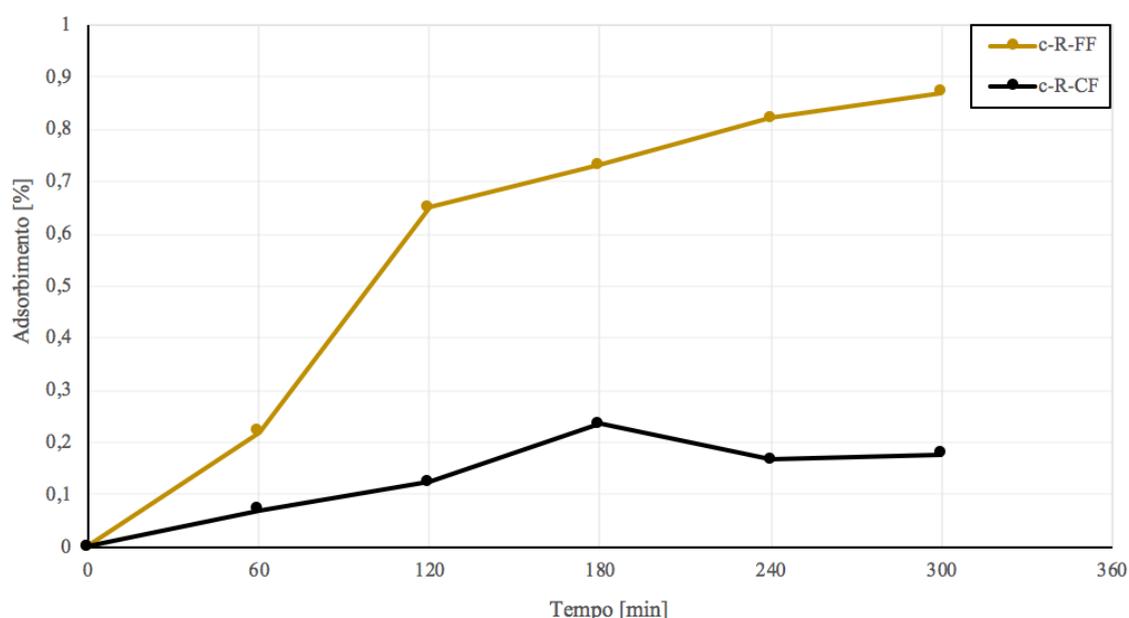


Figura 40 -- Diagramma della variazione di peso [%m/m] di c-R-CF e c-R-FF dopo 300 minuti (5 ore)

Dopo 300 minuti di immersione, la variazione di massa percentuale, media delle molteplici ripetizioni, è dello 0.2 % per c-R-CF e dello 0,9% per c-R-FF. La resina riduce l'esposizione delle fibre svolgendo una funzione di barriera che limita il fenomeno di adsorbimento dell'acqua. Per questo motivo, si può considerare che la velocità del fenomeno fisico aumenti in proporzione all'area superficiale realmente esposta, corrispondente alla sola area laterale del parallelepipedo rettangolo, ossia del provino, zona in cui le fibre sono scoperte durante la fase di taglio del provino stesso. Trattando provini relativamente sottili non è stato possibile confermare dettagliatamente la relazione tra l'adsorbimento e lo spessore del materiale.

In Figura 40, si osserva graficamente come l'andamento non raggiunga stabilità entro le 300 ore di test, in particolare per il composito con fibre naturali, sintomo di una situazione lontana dall'equilibrio di saturazione. In ragione di ciò, gli stessi provini compositi c-R-CF e c-R-FF

vengono nuovamente esaminati in immersione nelle medesime condizioni per una settimana, con una frequenza più ampia nella determinazione della variazione di peso: 12 ore. I nuovi dati sono riportati in Tabella 10 e Figura 41.

Tabella 10 - Variazione di peso [%m/m] di campioni c-R-CF e c-R-FF curati con ciclo STD, fino ad 1 settimana

Campione	Tempo di immersione trascorso tra le misure [ore]													
	0	12	24	36	48	60	72	84	96	108	120	132	144	156
<b>c-R-CF</b>	0.000	0.206	0.926	0.940	1.91	0.523	1.25	0.995	0.564	0.497	1.04	0.944	0.822	0.750
<b>c-R-FF</b>	0.000	3.42	6.99	8.09	11.2	8.59	10.5	10.7	11.1	10.9	13.3	12.6	11.8	11.3

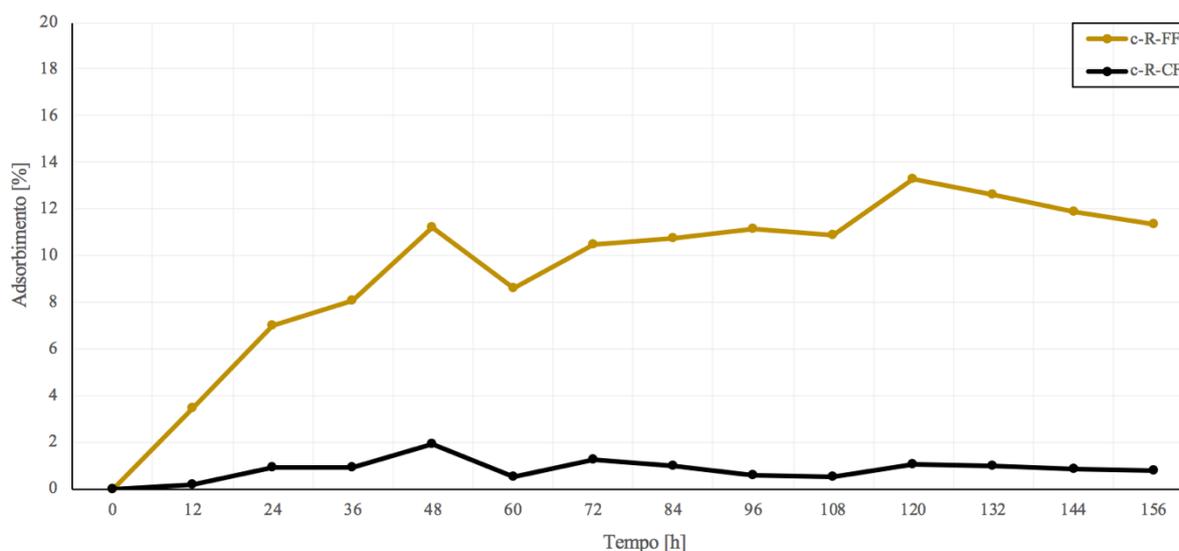


Figura 41 – Diagramma della variazione di peso [%m/m] di c-R-CF e c-R-FF dopo 1 settimana

I dati ottenuti e il diagramma evidenziano la differenza nell'entità di adsorbimento di acqua di due compositi curati nel lungo tempo, sufficiente a giungere una sostanziale saturazione. Il materiale c-R-CF mostra una variazione di peso percentuale mai superiore all'1% e raggiunge una situazione di stabilità dopo un solo giorno di immersione. Il composito c-R-FF mostra segni di saturazione passati tre giorni di immersione completa, con un incremento che si aggira intorno al 10%, confermando il divario alquanto consistente tra i due manufatti.

L'acqua viene tendenzialmente assorbita per capillarità attraverso le fibre scoperte, raggiungendo anche il cuore del manufatto.

La determinazione delle proprietà igroscopiche di manufatti compositi curati termina con un'ultima prova, effettuata in assenza di normativa, con lo scopo di ottenere un quadro completo sull'interazione dei materiali con l'acqua. Vengono utilizzati tre provini per ogni campione in esame, di dimensioni di 55 x 10 x 1 mm, i quali vengono preventivamente pesati e disposti in un ambiente esterno, dove le condizioni ambientali sono continuamente modificate da fattori esterni. Ne viene misurata la variazione di peso ogni giorno fino ad un livello di saturazione. In questo modo è possibile verificare il comportamento del materiale in condizioni pratiche di applicazione.

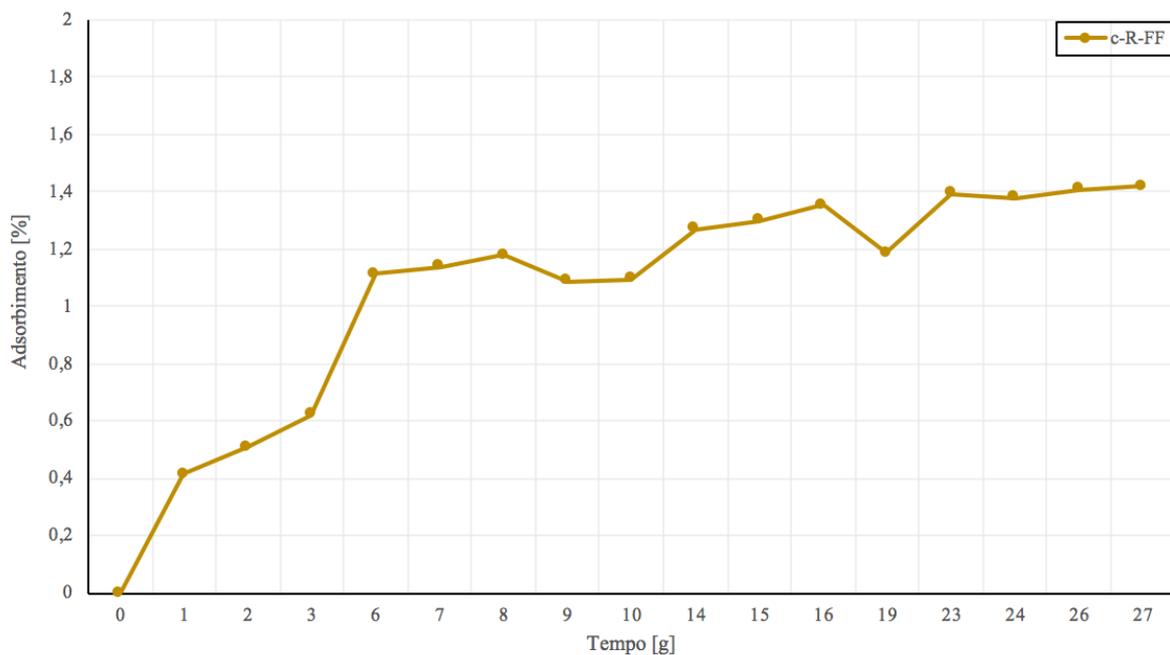


Figura 42 - Diagramma della variazione di peso [%/m/m] di c-R-FF dopo 27 giorni

I dati ottenuti diagrammati in Figura 42 mostrano l'incremento complessivo nell'adsorbimento di acqua nel tempo, relativo all'umidità relativa dell'aria. Si evidenziano dei picchi negativi associabili all'attivazione di un deumidificatore nell'ambiente produttivo. Quanto appreso da questa prova è un'ulteriore conferma dell'influenza dell'acqua sulle proprietà del composito c-R-FF, in particolare sul modulo elastico in calo in proporzione alla quantità adsorbita. L'andamento è in linea con quello dimostrato dalle prove DMA svolte su campioni c-R-FF a diversa distanza temporale dalla produzione e in immersione completa.

### *3.3.2 Studio delle proprietà di umidità: prove in stufa*

Le prove di contenuto di umidità consistono nella misura gravimetrica di campioni appositamente essiccati con il fine di monitorare la variazione nel tempo del contenuto di umidità mediante procedura opportunamente normata (ASTM D2654-67 e D5229/D5229M-14). La frazione di acqua allontanata durante il processo, a differenza del caso precedente, questa volta è già presente nel composito, inglobata o adsorbita durante tutte le fasi di lavorazione, ed è quindi un parametro rilevante da conoscere. La misura di umidità di un materiale tessile è importante per svariate ragioni:

- Grandi quantità di fibre e manufatti prodotti contengono acqua e vengono vendute in base al peso. Il valore di una particolare merce oscilla in un intervallo significativo insieme alla variazione del contenuto di acqua.
- Il contenuto di acqua varia tra la consegna del materiale e il momento in cui viene testato e maneggiato in un determinato modo.
- Le fibre tessili a base cellulosica hanno proprietà fisiche molto diverse in relazione alla quantità di umidità presente.
- Il controllo delle miscele di reazione è critico in dipendenza dell'umidità.
- Il controllo della massa per unità d'area del tessuto e la densità lineare dell'intreccio dipende dal controllo del contenuto di umidità.

La percentuale d'acqua contenuta in un materiale composito a matrice polimerica con rinforzo fibroso è intimamente legata ad alcune proprietà, tra cui la resistenza meccanica. L'effetto dell'umidità sul comportamento dipende in larga parte dal tipo di esposizione, dalla forma e dalle proprietà intrinseche del materiale. Il contatto del provino all'acqua per immersione, come eseguito nelle prove di igroscopicità precedentemente esposte, sarà diversa rispetto all'esposizione all'umidità relativa dell'aria. Per questo motivo è stato doveroso eseguire anche queste tipologie di prove.

Le misure sono state eseguite trattando in stufa in condizioni normate tessuti in fibra di lino a confronto con quelli in fibra di carbonio, di cui sono stati tagliati dei campioni di dimensioni 100 x 60 mm, mentre sui compositi c-R-CF e c-R-FF curati mediante ciclo di reticolazione STD, sono stati analizzati campioni 800 x 200 mm. La durata totale della prova è pari a 5 ore e l'operazione di pesatura è stata stabilita ogni ora in modo da dare il tempo necessario per

poter riscontrare variazioni di peso rilevanti. In Tabella 11 e Figura 43 si riportano i dati ottenuti dalle prove svolte.

Tabella 11 – Variazione di peso percentuale [% m/m] di campioni di tessuto CF e FF da 0-7 ore in stufa

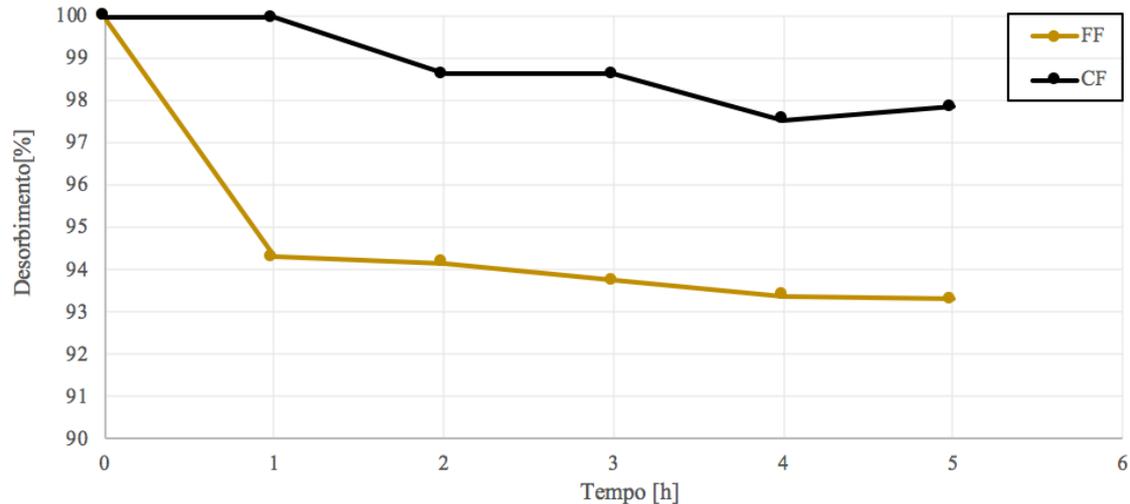


Figura 43 - Diagramma della prova di umidità di fibre di rinforzo CF e FF

Dopo 5 ore, il decremento percentuale medio di peso delle fibre di carbonio risulta di un massimo del 2.4%, quello delle fibre di lino è del 6.7%. I valori ottenuti sono in linea con quanto ottenuto dalle prove di TGA discusse nel paragrafo 3.1.2, che conferma l'inerzia delle CF verso l'umidità, al contrario delle FF che sono influenzate in modo rilevante. Un fattore particolare da evidenziare è che l'evaporazione di acqua che avviene all'interno della stufa, avviene in maggior parte entro la prima ora di trattamento, per poi rallentare nel fino ad una stabilità. L'igroscopicità delle fibre di carbonio, si può in buona parte associare alla presenza di trattamenti superficiali (*sizing*) atti a promuovere l'adesione alla matrice epossidiche, a carattere idrofilo, e pertanto questo porta ad una affinità relativamente alta verso l'acqua per queste fibre che altrimenti non dovrebbero mostrare grandi fenomeni di igroscopicità.

Si riportano, in Tabella 12, i dati sperimentali relativi ai compositi c-R-CF e c-R-FF associati al diagramma della variazione del peso percentuale (Figura 44).

Tabella 12 – Variazione di peso percentuale [% m/m] di campioni di tessuto c-R-CF e c-R-FF, curati con ciclo STD

Campione	Tempo di immersione trascorso tra le misure [ore]					
	0	1	2	3	4	5
R- CF	99.8	99.7	99.7	99.6	99.5	99.5
R-FF	98.5	96.9	96.9	96.7	96.6	96.6

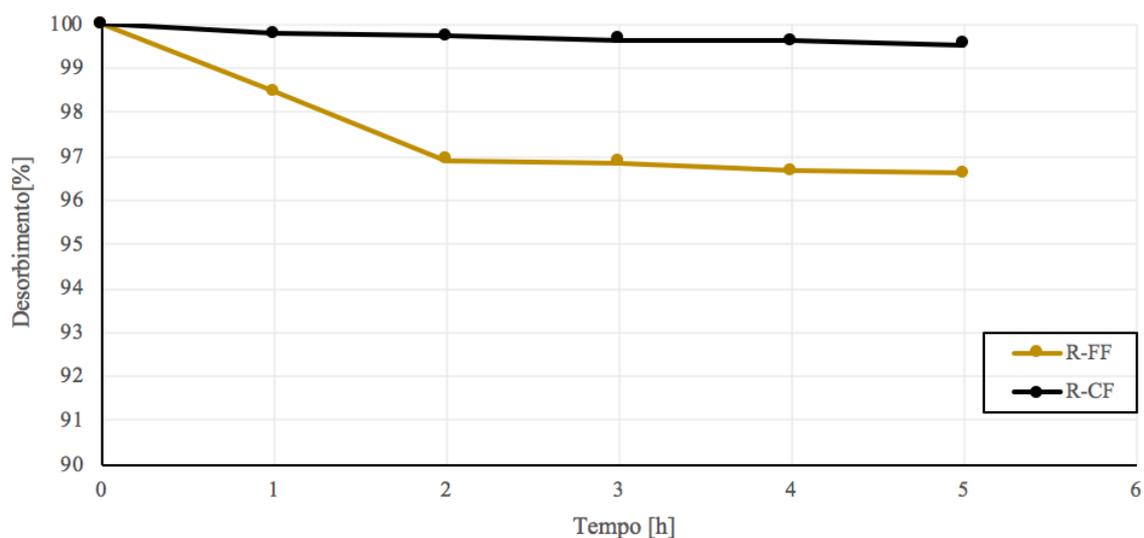


Figura 44 – Diagramma della variazione di peso [%m/m] di c-R-CF e c-R-FF curati con ciclo STD

Trascorso il tempo massimo di esposizione al calore per i campioni di composito c-R-CF e c-R-FF, si osserva un decremento percentuale medio di peso dei primi pari al 0.5% confrontato con 3%, per i secondi. Come da aspettativa, i materiali reticolati mostrano un'umidità percentuale minore rispetto al rinforzo tal quale, in relazione alla reticolazione a 130°C che rimuove parte dell'umidità delle fibre, e della presenza di resina che riduce la componente di umidità nel composito.

In conclusione, grande differenza si riscontra nel contenuto di umidità percentuale tra le fibre: i tessuti di FF contengono mediamente il 4% di acqua in più rispetto ai tessuti di CF. Per quanto concerne i rispettivi compositi, il rapporto varia in funzione della presenza e quantità di resina, peraltro maggiore nel caso di c-R-FF, e del trattamento termico di curing a 130°C, riducendo la differenza a 2.5 punti %.

### 3.3.3 Studio della densità

La determinazione della densità è un parametro qualitativo importante sia per quanto concerne le materie prime, quindi fibre e prepreg crudi, sia per i prodotti finiti, sulla base della quale vengono quantificate le proprietà specifiche. L'identificazione di questa grandezza conferisce informazioni di vario genere, per esempio permette di valutare la purezza di un materiale, oppure nel caso dei compositi può essere utilizzata con il fine di garantire l'omogeneità del batch. La disomogeneità di un componente influisce sugli attributi prestazionali come la forza e la resistenza a rottura locali, per questo è importante la strategia di campionamento casuale.

I materiali compositi confrontati nel presente progetto, c-R-CF e c-R-FF, sono costituiti da due tipologie di rinforzo fibroso molto differenti, da cui ci si aspetta due densità differenti.

Le misure della densità sono state eseguite su otto provini per ciascun campione, di dimensioni di circa 80 x 20 x 1 mm, mediante l'utilizzo di un calibro digitale ed una bilancia analitica. Per una questione di disponibilità delle strumentazioni, non è stato possibile svolgere le prove di densità sui campioni di tessuto.

L'analisi consiste nella determinazione del rapporto tra la massa del campione ed il suo volume, calcolato mediante rilevazione delle dimensioni quali lunghezza, larghezza e spessore. I valori ottenuti sulle varie ripetizioni sono stati mediati e il dato sperimentale è stato confrontato con i valori conosciuti da letteratura e definiti dal fornitore. Nella seguente Tabella 13 si riassumono i dati ottenuti.

Tabella 13 – Dati sperimentali di densità in confronto a valori presi da letteratura

Campioni	Matrice [g/cm <sup>3</sup> ]	Rinforzo [g/cm <sup>3</sup> ]	c-R- Teorico [g/cm <sup>3</sup> ]	C-R- Sperimentale [g/cm <sup>3</sup> ]
CF	1.20	1.80	1.55	1.45
FF	1.20	1.35	1.27	1.21
$\Delta_{CF-FF}$	0	0.45	0.28	0.34

Dalla Tabella si evince che i materiali costituiti da fibre di carbonio mostrano una densità maggiore, in linea con quanto visto finora conoscendo le caratteristiche di questi tessuti. Le

CF sono fibre sintetiche, omogenee, prive di difetti superficiali quindi di conseguenza più impaccate e compatte. Le FF differentemente, sono sfilacciate, porose, irregolari, di conseguenza mostrano una densità bassa che porta il tessuto ad adsorbire più facilmente umidità e quantità di resina durante le fasi di impregnazione.

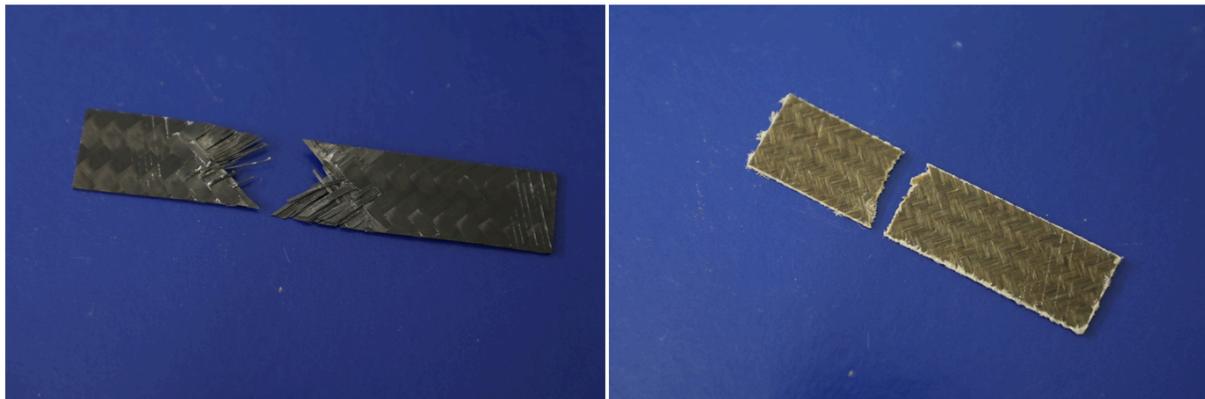
In conclusione, è possibile affermare che il confronto eseguito tra i dati ottenuti sperimentalmente rispetto a quelli dichiarati nella scheda tecnica mostrano una differenza, in particolare i valori di densità calcolati risultano inferiori del 5.3% nel caso di c-R-FF e del 6.5% nel caso di c-R-CF. Queste differenze possono essere rimandate a tre principali motivazioni: la prima è la differenza nel contenuto effettivo di resina rispetto al teorico: la fase di impregnazione è caratterizzata da variabili che generano un materiale con una tolleranza nel contenuto di resina percentuale di almeno  $\pm 3$ . In seconda battuta, anche partendo da uno stesso rotolo di prepreg, si possono osservare differenza nel contenuto di resina nella larghezza del rotolo. Infine, il processo di reticolazione impone variabili che portano alla rimozione di una parte di resina, condurre il processo in due laboratori differenti può portare a campioni diversi.

#### *3.3.4 Studio dell'area superficiale: prove con il BET*

Sono state eseguite delle prove di analisi dell'area superficiale delle fibre di lino mediante l'utilizzo del BET. Le fibre sono state ridotte mediante utensile da taglio fino ad una lunghezza di 1 cm. Le misure sono state eseguite su due provini di FF di cui sono stati ottenuti valori di area superficiale rispettivamente pari a 0 m<sup>2</sup> e 1 m<sup>2</sup>. La conclusione in merito a quanto rilevato porta ad affermare che tale strumentazione non si dimostra idonea per rilevare l'area superficiale di questi materiali, che evidentemente risulta essere alla soglia della rilevabilità dello strumento. Non sono state effettuate prove di confronto con il tessuto di carbonio, poiché da letteratura risulta che queste tipologie di fibre non possiedono area superficiale elevata, e quindi anche questi risulterebbero non determinabili con la strumentazione in oggetto.

### 3.3.5 Studio della morfologia a frattura: SEM

Sono state eseguite le analisi al microscopio a scansione elettronica con il fine ultimo di osservare qualitativamente la morfologia della superficie di fratture dei materiali c-R-CF e c-R-FF, in seguito a rottura del provino imposta mediante trazione, generando due parti per ogni campione, come visibile in Figura 45.



(a) (b)  
Figura 45 – Provini di c-R-CF (a) e c-R-FF (b) rotti per trazione

La forma della frattura dei due provini in Figura 44, già a livello macroscopico, fornisce informazioni sulle caratteristiche dei materiali: nell'immagine (a), relativa al campione c-R-CF, si osserva come le fibre si sfilino tra trama e ordito, generando una frattura con un angolo di 45°. Questo dimostra che non si riscontra un cedimento definito da parte delle fibre, si ritiene che i fili siano giunti a rottura in punti diversi, lungo la direzionalità della trama ad una determinata distanza dal fulcro di origine della tensione. Il campione c-R-FF invece, mostra una frattura netta, pulita, perfettamente perpendicolare all'asse di trazione, sintomo del cedimento della fibra simultaneo a quello della matrice. Questo perché le fibre naturali mostrano una resistenza paragonabile a quella relativa alla resina epossidica. Questo fenomeno dimostra che il rinforzo di carbonio, avendo un modulo elastico alto ed una rilevante rigidità, incrementa la resistenza alle sollecitazioni della resina trasferendo a sé il carico applicato.

Le analisi sono state realizzate in modalità SE1, ossia con ioni secondari, e sono state acquisite delle immagini con ingrandimenti a Mag. 64X, 100X, 500X, 5000X, 1000X. Nelle

figure 46, 47, 48 e 49 si riportano le immagini registrate al SEM a diversi ingrandimenti, del campione c-R-CF.



Figura 46- Immagine SEM di c-R-CF con ingrandimento di 100X

Osservando il composito trasversalmente alla direzione di trazione, il composito in fibra di carbonio mostra una rottura lineare rispetto alla direzione della trama, sintomo di una resistenza alla sollecitazione che porta al cedimento quando si raggiunge lo sforzo massimo sostenibile della resina e ritarda la propagazione della cricca terminante con il crollo dell'interno materiale. Nel provino c-R-CF è chiara la distinzione dei fasci che si intrecciano a comporre il tessuto da cui si deduce un impaccamento efficiente.

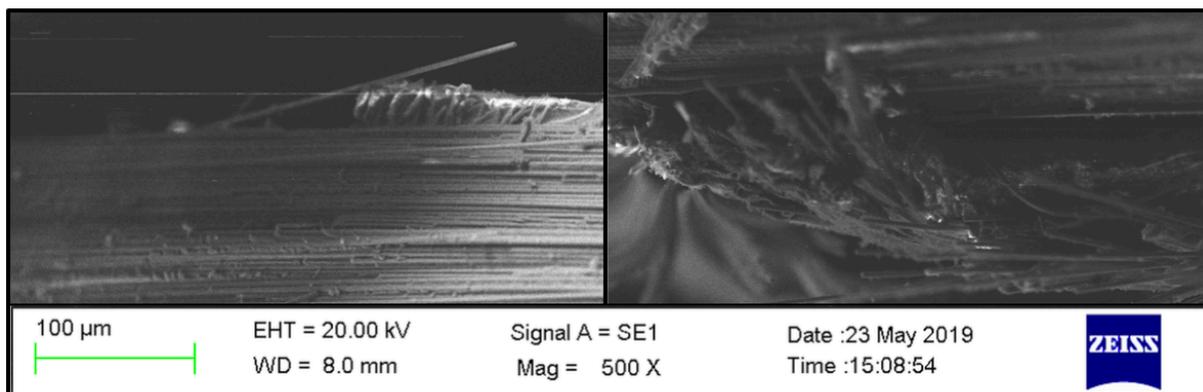
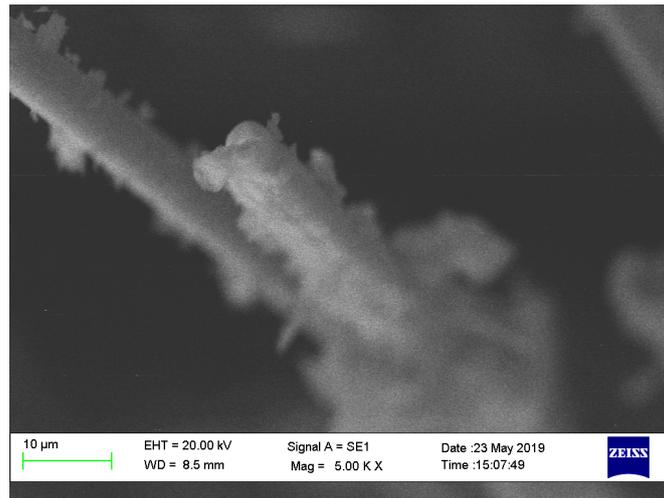
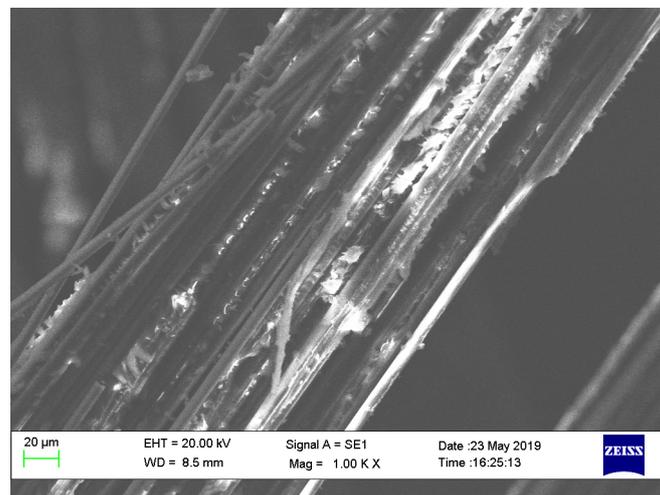


Figura 47 - Immagine SEM di c-R-CF con ingrandimento di 500X



*Figura 48 - Immagine SEM di R-CF con ingrandimento di 5000X*

Si assiste in primo luogo al cedimento della resina, seguita soltanto dopo dalla fibra, per questo si deduce logicamente che la rottura coinvolge l'interfaccia, ma è bene sottolineare che dalle immagini SEM risulta un residuo minimo di resina rimasto aggraffato al rinforzo, e si può parlare dunque di una frattura coesiva della resina. In Figura 48 si osserva limpidamente la superficie omogenea, regolare e ordinata dei tow di carbonio che mantengono un ordine anche dopo la frattura.



*Figura 49 - Immagine SEM di R-CF con ingrandimento di 1000X*

Dalla Figura 49 si evince la rottura duttile del materiale, confermata dalla morfologia della resina, la quale si presenta grumosa e irregolare, sintomo di una deformazione plastica. Il lino, al contrario, si rompe direttamente, nella direzione della cricca. In Figura 49 si assiste al

cedimento netto di alcune fibre di carbonio, dovute probabilmente a sollecitazioni, non tanto nella trazione, quando più in bending in conseguenza della direzionalità delle fibre, intrecciate in 2x2 twill ma disposte a 45°. Nel momento in cui avviene la trazione, la disposizione dei fasci, permette l'insorgenza di stress perpendicolari rispetto all'asse di trazione.

Le stesse analisi eseguite sul campione c-R-FF, sono rappresentate nelle immagini SEM 34, 35 e 36.

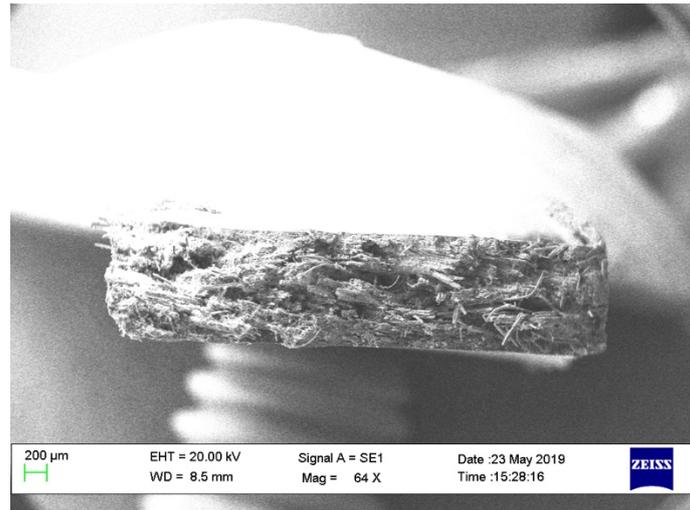


Figura 50 – Immagine SEM di c-R-FF con ingrandimento di 64X

Il materiale in Figura 50 evidenzia un cedimento totale, che coinvolge il rinforzo, la resina e l'interfaccia, tanto che si confonde la direzionalità dei 'tow' di fibre che compongono il tessuto.

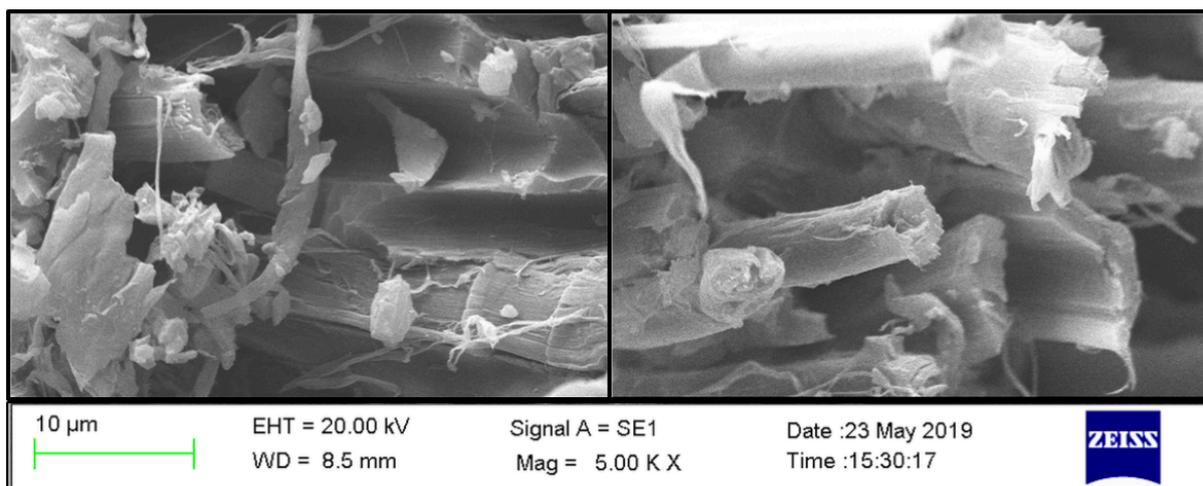
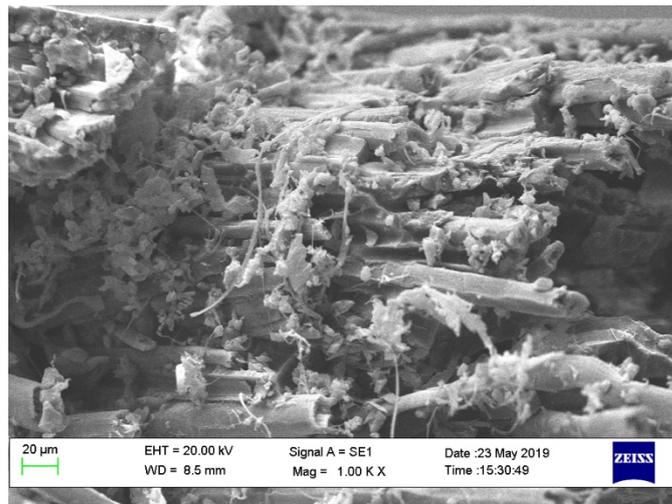


Figura 51 - Immagine SEM di c-R-FF con ingrandimento di 5000X

Dalla Figura 51 si osserva chiaramente la rottura netta delle fibre, la cui forma si presenta disomogenea e sfilacciata, tipico di un derivato naturale delle piante. Rilevante è il distacco del rinforzo dalla resina che si è potuto evidenziare in alcuni punti, che lascia una fessura nella fase continua. Il cedimento di questo tipo mostra dei piani a rottura maggiormente attribuibili ad un comportamento più fragile poiché superficialmente si presentano lisci e regolari, non dimenticando che, trattandosi di materiali polimerici, il comportamento a frattura è sempre duttile.



*Figura 52 - Immagine SEM di R-FF con ingrandimento di 1000X*

In Figura 52 è evidente l'eterogeneità dei tow di lino, con superficie irregolare e porosa che porta le fibre ad un minor impaccamento. La conseguenza è che la resina viene assorbita in maggiore quantità dal substrato sia nelle porosità che negli spazi interstrato, seguita da un incremento di disordine che porta ad un impaccamento ancor minore.

La cellulosa costituente del lino presenta tanti gruppi ossidrilici superficiali, di conseguenza possiede un'affinità maggiore nei confronti della resina epossidica. Le fibre di carbonio tal quali non possiedono le stesse caratteristiche del lino, perciò viene eseguito su questi materiali un trattamento preliminare superficiale di 'sizing' con lo scopo di incrementare l'affinità. Non è possibile, con le strumentazioni e le informazioni a disposizione, definire con certezza quale dei due agenti rinforzanti sarà maggiormente compatibile con la fase continua, ma il confronto delle due superfici espone un distacco tra fibra e matrice più netto in c-R-FF, da cui si può presumere una forza di adesione minore rispetto al concorrente, probabilmente anche in parte causato dall'igroscopicità delle fibre.

### 3.3.6 Proprietà alla fiamma: prove al cono calorimetro

Il comportamento alla fiamma di un materiale viene generalmente esaminato mediante cono-calorimetro, la cui struttura e le funzionalità sono regolamentate da normativa ISO 5660.

L'apparecchiatura, Figura 53, si compone di varie parti:

Una **sorgente termica** riscalda il campione in modo controllato, tramite irraggiamento in direzione del substrato, fino alla sua combustione, che può avvenire in assenza o in presenza di un innesco. In questo modo è possibile scegliere lo spettro d'irraggiamento che simuli le condizioni esistenti durante un incendio. La sorgente è costituita da un filo riscaldante che avvolge un materiale ceramico conico. Il flusso termico dell'apparecchio può arrivare fino a  $100 \text{ kW/m}^2$  ed in questa occasione viene impostato a  $35 \text{ kW/m}^2$ , condizione che rappresenta l'innesco dell'incendio, lontano quindi dalla fase di propagazione generalizzata. Questa condizione è quella ideale per comprendere appieno al pericolosità e la capacità di propagazione della fiamma nelle condizioni di principio di incendio di un determinato materiale. Inoltre, la tecnologia è dotata di sistemi automatici di controllo che permettono una più semplice gestione.

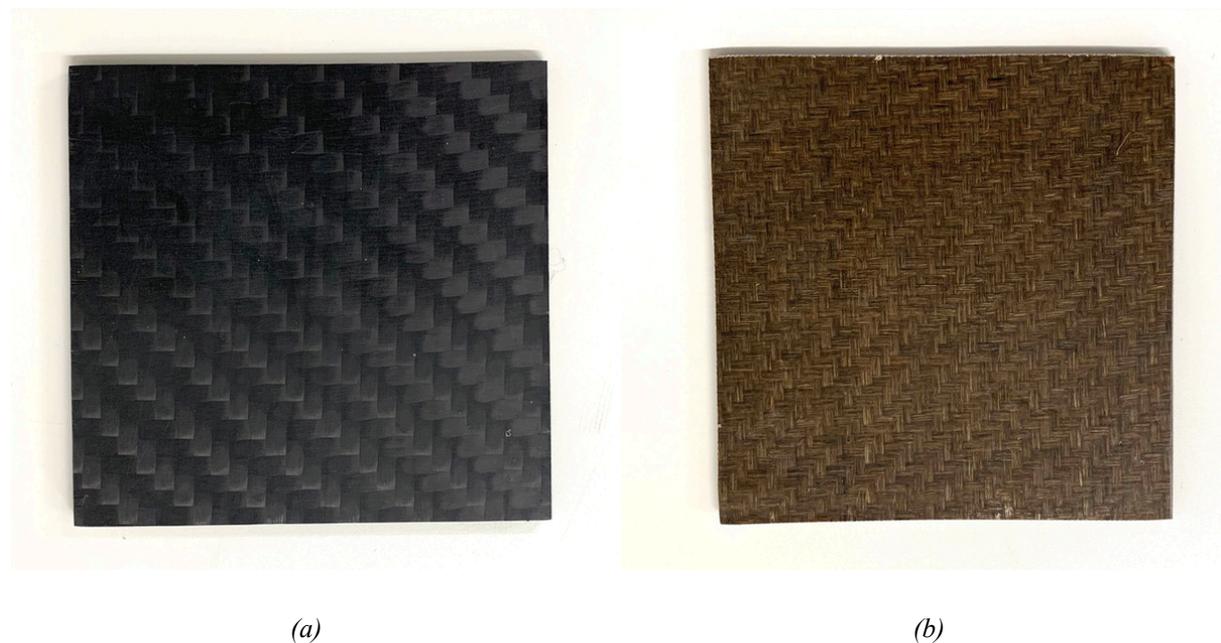


Figura 53 – Immagine di un cono-calorimetro

Una **bilancia** è incorporata nella cella di analisi, collegata direttamente al sistema portacampione che contiene il campione. In questo modo viene registrata la variazione della massa durante l'intero svolgimento della misura. Durante il riscaldamento del campione, si sviluppano dei gas volatili risultanti dalla reazione di degradazione che possono generare la

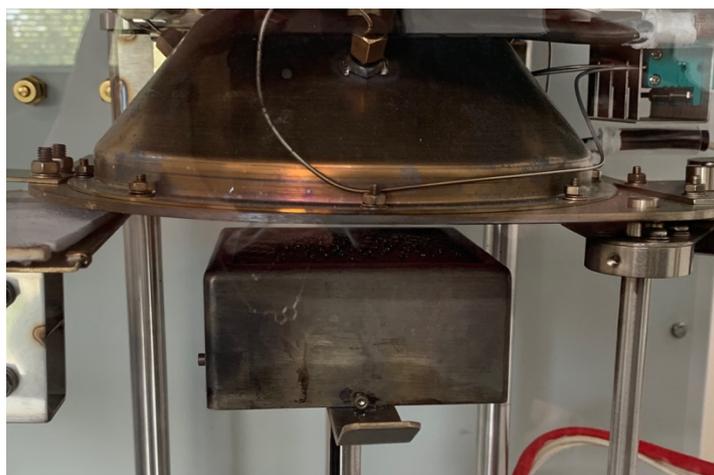
fiamma per auto-accensione oppure mediante l'utilizzo di un sistema di innesco esterno, definito **scintillatore**, che garantisce l'accensione controllata mediante un elettrodo. Infine, il sistema è dotato di un condotto metallico che permette la rimozione dei gas di combustione mediante un ventilatore. La portata d'aria normale impiegata è di 24 l/s, studiata per evitarne la rimozione troppo rapida dei fumi fino a diluirli ed allo stesso tempo evitare la dispersione e quindi la perdita di informazioni.

Le prove cono-calorimetriche sono state effettuate con lo strumento situato presso i laboratori CIRI di Faenza. Le prove sono state condotte in 3 ripetizioni sui campioni c-R-CF e c-R-FF. Lo scopo è stato quello di ottenere informazioni in merito al valore del calore e dei fumi rilasciati durante la combustione, confrontando due compositi differenti nel rinforzo, di cui uno è sintetico e l'altro è di origine naturale, quindi di base cellulosa, riportati in Figura 54.



*Figura 54 – Provini per prove di infiammabilità di compositi in fibra di carbonio (a) e fibra di lino (b)*

Per l'esecuzione delle prove, non è stata utilizzata alcuna rete di acciaio di contenimento alla superficie esposta del campione per poter osservare più attentamente le differenze nel rigonfiamento dei due campioni e l'eventuale delaminazione. Di seguito vengono riportate delle immagini registrate durante la realizzazione delle prove. In Figura 55 è possibile osservare il posizionamento del campione all'interno della cella del cono.



*Figura 55 – Posizionamento campione nel cono calorimetro*

Una volta eseguita la fase di disposizione del campione, si attiva la sorgente di emissione che scalda il substrato fino alla produzione di fumi. I fumi, composti da volatili infiammabili, a contatto con il sistema di ignizione innescano la fiamma generando una miscela di gas convogliati all'interno del cono per essere poi esaminati. Si rappresenta in Figura 56 come si presentano i due campioni a confronto durante la combustione.



*(a)*

*(b)*

*Figura 56 – Combustione nel cono calorimetro di compositi in c-R-CF (a) e c-R-FF (b)*

In prima analisi, risulta evidente la differenza nel comportamento dei campioni durante un possibile incendio. In entrambi i casi, la prima componente che degrada è la resina epossidica, come dimostrato dalle analisi TGA discusse al paragrafo 3.1.2 che degradando rimuove la protezione che fino a quel momento imponeva al tessuto di rinforzo. Gli strati costituiti da fibre di carbonio mantengono una buona compattezza durante l'intera prova, al contrario del tessuto in lino, il quale ostenta una consistente esfoliazione delle pelli. In Figura 57 si riportano le immagini dei campioni al termine della prova di infiammabilità.



(a)

(b)

*Figura 57 – Campioni in CF (a) e FF (b) post-combustione in cono calorimetro*

Le fibre di carbonio sono prodotte mediante un processo di sintesi ad altissime temperature, per questo motivo la prova calorimetrica non ha intaccato in modo eccessivamente distruttivo la composizione del filato, il quale risulta effettivamente integro nella struttura e nella colorazione. Sono stati osservati segni di delaminazione tra gli strati, inevitabile dal momento in cui la fase continua che unisce le componenti viene rimossa quasi completamente, ma l'evento è contenuto e causa la formazione di char che mantiene coesi gli strati tra loro. Al contrario, le fibre di lino evidenziano una distruzione strutturale che lascia un residuo sotto forma di cenere. Non è una sorpresa questo comportamento, essendo fibre di origine cellulosica, perciò meno resistente a fattori ambientali e al calore.

Si riporta in Figura 58 il diagramma risultante dalla media delle tre prove eseguite per c-R-CF e c-R-FF.

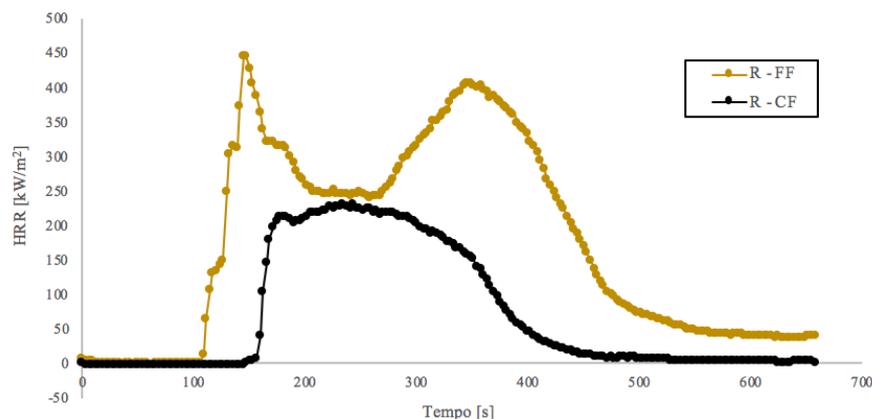


Figura 58 – Diagramma di prove al cono calorimetro di c-R-CF e c-R-FF

Mediante le prove eseguite, è stato rilevato che il tempo trascorso tra l'esposizione del flusso di calore e l'osservazione di rilascio di fumo è di circa 60 secondi per c-R-FF e 84 per c-R-CF.

Tabella 14 – Parametri relativi a misure al cono calorimetro per i campioni di R-CF e R-FF

Campioni	TTI [s]	HRR Media [kW/m <sup>2</sup> ]	pKHRR [kW/m <sup>2</sup> ]	TTP [s]	TFO [s]	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	TOC [g]
<i>c-R-CF</i>	153	108	349	240	483	68	37
<i>c-R-FF</i>	120	176	517	138	637	114	61

Dalle misure calorimetriche si evince che il tempo di innesco (TTI) della fiamma per il campione c-R-FF è dell'ordine dei 120 secondi, inferiore a quello relativo al campione c-R-CF, 153 secondi.

Queste differenze nei primi due eventi registrati sono entrambe attribuibili alla degradazione della fibra di lino nello stesso intervallo di temperature della resina: la degradazione simultanea genera una quantità di gas infiammabili più alta, a parità di temperatura rispetto a c-R-CF. Se ne deduce che la degradazione di c-R-FF porta alla formazione di una massa critica di gas tale che si innesca prima del composito rinforzato con fibre di carbonio.

L'estinzione della fiamma (TFO) avviene entro 637 secondi dall'inizio della prova per il campione c-R-FF ed entro 483 secondi per il campione c-R-CF. Questo è dovuto alla maggiore quantità di materia combustibile nel primo campione.

La forma delle curve in Figura 58 mostra graficamente le differenze appena descritte: il materiale c-R-CF, rispetto al concorrente, mostra una resistenza maggiore all'irraggiamento con un picco massimo di velocità di emissione del calore di forma più contenuta, grandezza nettamente inferiore e tempistiche più lunghe in termini di raggiungimento dell'apice dell'evento di combustione. Seguendo l'andamento verso destra, la velocità di rilascio del calore (HRR, Heat release Rate), diminuisce gradualmente fino ad esaurirsi in tempi prossimi ai 500 secondi. Il materiale c-R-FF mostra una sensibilità maggiore all'esposizione di calore, dove si osserva un intervallo maggiore nella propagazione della fiamma, pari a 517 secondi di media, in paragone a 330 secondi di c-R-CF. Queste osservazioni vengono confermate dal fatto che nelle misure di c-R-FF viene consumata una quantità di ossigeno ben superiore, in linea con la misura della quantità di calore generato dalla prova. La curva in esame mostra due picchi di massimo, probabilmente relativi ad una prima degradazione da parte della resina R, che è sicuramente anche la più esposta all'irraggiamento, ed una successiva combustione del solo materiale fibroso. Non si esclude che i due eventi si sovrappongano. Da notare, che al termine della prova il grafico non giunge mai ad un valore di HRR pari a 0, poiché si è portata ad interruzione prima dell'estinzione completa del fenomeno, al momento che solo braci restano.

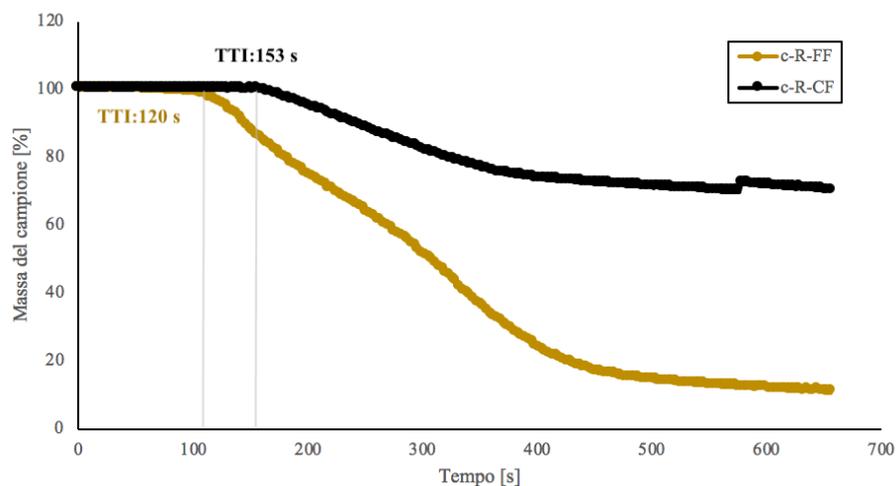


Figura 59 - Diagramma del cono calorimetro di variazione massa dei campione di c-R-CF e c-R-FF

Come ulteriore controprova di quanto affermato finora, si riporta in Figura 59 la variazione media percentuale della massa dei campioni analizzati registrata durante l'intero processo. In

accordo con quanto detto prima, superato il tempo di ignizione il campione comincia a perdere massa, in maniera anticipata per c-R-FF rispetto a c-R-CF, fino a raggiungere nuovamente una stabilizzazione corrispondente all'estinzione della fiamma. Il campione c-R-CF perde complessivamente 20 g corrispondenti al 30% del materiale, associato unicamente alla sottrazione di resina dal manufatto. In concorrenza si registra una perdita di 50 g nel campione c-R-FF relativi ad un 89% di composito, che coinvolge contemporaneamente matrice e rinforzo, fino alla distruzione quasi completa del substrato.

Come ulteriore conferma di quanto riportato finora sono state precedentemente svolte e commentate analisi TGA, in Figura 29 Paragrafo 3.1.2, svolte in totale ambiente ossidativo fino ad una temperatura di 600°C, per verificare che la resistenza del materiale c-R-FF in ambiente ossidativo avvenga effettivamente prima di raggiungere le condizioni di lavoro del cono calorimetro, quindi in isoterma a 670°C.

### ***3.4 Ottimizzazione del ciclo di cura e preparazione di nuovi materiali compositi a matrice epossidica contenenti fibre di lino e carbonio***

Blacks Srl impiega come metodologia di reticolazione di materiali compositi il ciclo di cura mediante autoclave. La produzione di questi materiali interessa prevalentemente compositi in fibra di carbonio a matrice epossidica. L'autoclave è una strumentazione vantaggiosa in quanto semplice nella comprensione delle specifiche e non richiede delle conoscenze particolari da parte dell'operatore. In aggiunta, il costo di investimento viene ammortizzato senza difficoltà con la certezza di tempi di obsolescenza molto lunghi. Lo svantaggio più rilevante sono le lunghe tempistiche relative al riscaldamento dei grandi volumi di aria dell'autoclave, e il tempo di raffreddamento al termine della cura, che limita il numero di cicli giornalieri e innalza i costi connessi a processi produttivi molto lenti. Per questo motivo, è stato utilizzato un metodo per incrementare la produttività aziendale, basato sullo studio chimico dei materiali in produzione al fine di ricercare un ciclo di cura che permetta di ottenere materiali con proprietà soddisfacenti e allo stesso tempo ottimizzare i tempi di processo. Blacks ha recentemente avviato una collaborazione con NETZSCH che interessa un progetto di ottimizzazione del ciclo produttivo dei materiali in analisi nel presente lavoro, mediante un preliminare studio cinetico i cui risultati verranno elaborati da NETZSCH tramite l'applicazione del software "Kinetics Neo".

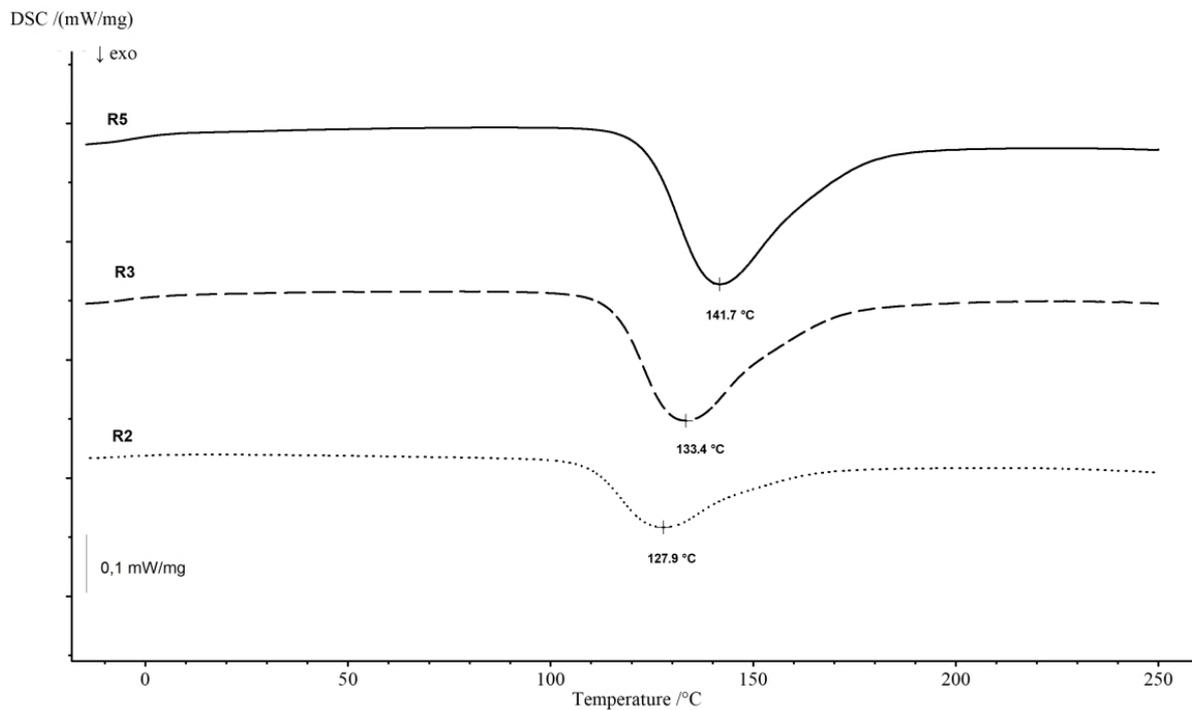
Il software permette di identificare la dipendenza del processo di reticolazione dal tempo e definire parametri cinetici quali l'energia di attivazione della reazione e il fattore pre-esponenziale che va a comporre la legge di Arrhenius (Equazione 2).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha)e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot f(\alpha)$$

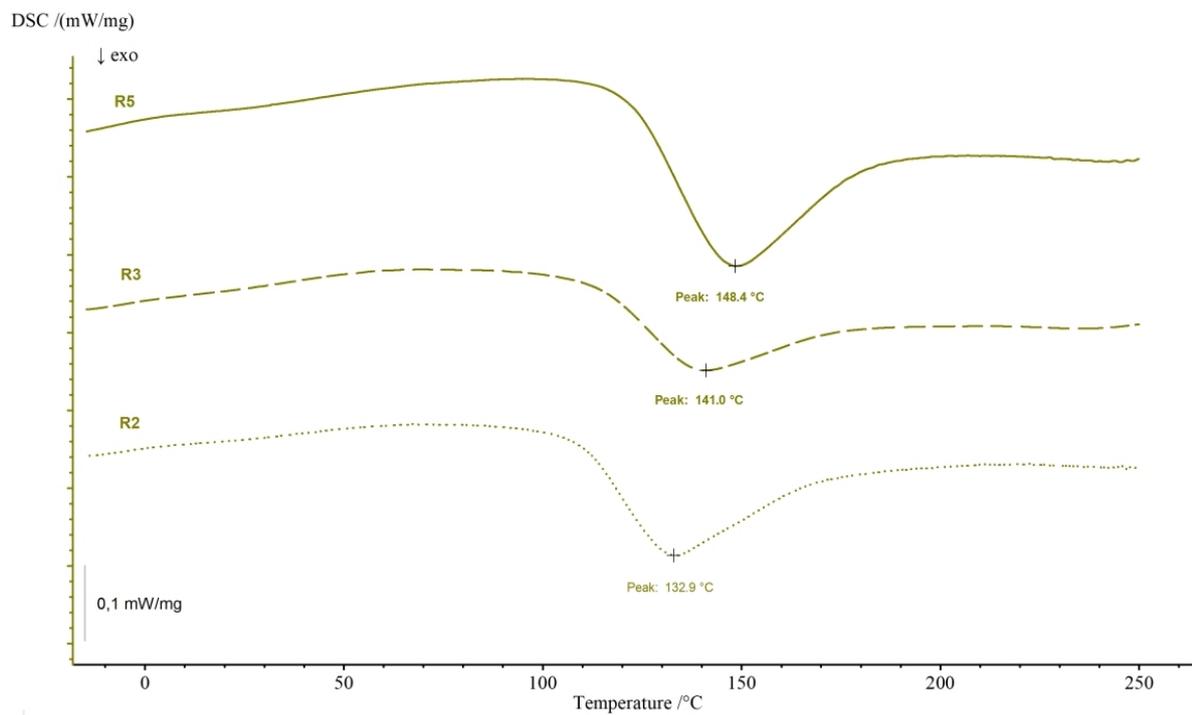
*Equazione 210 – Equazione di Arrhenius: velocità di conversione dipendente da velocità e modello di reazione*

Kinetics Neo permette di applicare molteplici modelli matematici, ma in questo caso viene adottato l'approccio "model-free", quindi la determinazione dei dati avviene senza presumere alcun modello di reazione. Dal punto di vista pratico, il progetto si compone di diverse fasi. La prima fase prevede un approfondito studio termico che permette di ottenere i parametri da poter utilizzare poi ai fini dell'ottimizzazione industriale.

La caratterizzazione termica dei preimpregnati è stata eseguita mediante analisi DSC, eseguendo inizialmente prove a diverse velocità di riscaldamento: 2, 3, 5°C/min (definite in Figura 60 rispettivamente R2; R3; R5), seguite da un riscaldamento in seconda scansione alla medesima velocità con il fine ultimo di verificare la corretta reticolazione in prima scansione. Le misure sono state effettuate raggiungendo la stessa temperatura massima per poter eseguire delle correlazioni ma variando la velocità di scansione in quanto parametro fortemente influente sull'acquisizione delle transizioni termiche. Particolare attenzione è stata posta alla massa dei campioni, mantenuta simile in tutte le prove per garantire riproducibilità delle stesse. In Figura 60 si riportano i termogrammi ottenuti.



(a)



(b)

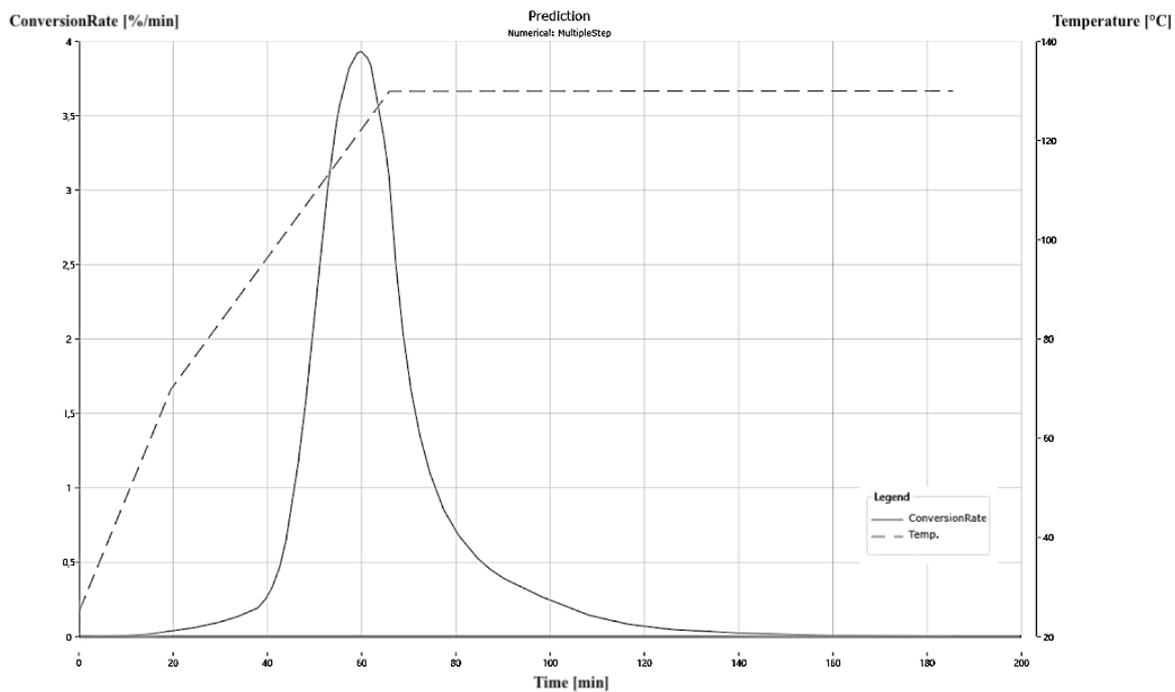
Figura 60 – Termogrammi DSC eseguiti sul p-R-CF (a) e p-R-FF (b) con velocità di 2, 3 e 5°C/min

Dai termogrammi è possibile evidenziare un comportamento analogo per i due compositi, ovvero aumentando la velocità di riscaldamento si assiste ad uno spostamento del picco a temperature più elevate. In linea con quanto già osservato è il fatto che la reticolazione della resina a contatto con rinforzo di lino accade a temperature di poco più elevate rispetto al concorrente. Una grande differenza riscontrabile è relativa al fenomeno endotermico presente anche in questa occasione nei compositi a rinforzo naturale e mai osservato in materiali a base carboniosa. L'evento ha sicuramente un'influenza sulla cinetica di reticolazione e sulle temperature relative alle transizioni termiche. I dati sperimentali vengono inseriti all'interno del software, il quale, attraverso l'approccio model free di ottimizzazione numerica, genera il best fit dei dati attraverso i quali genera in uscita i parametri numerici relativi al processo di reticolazione.

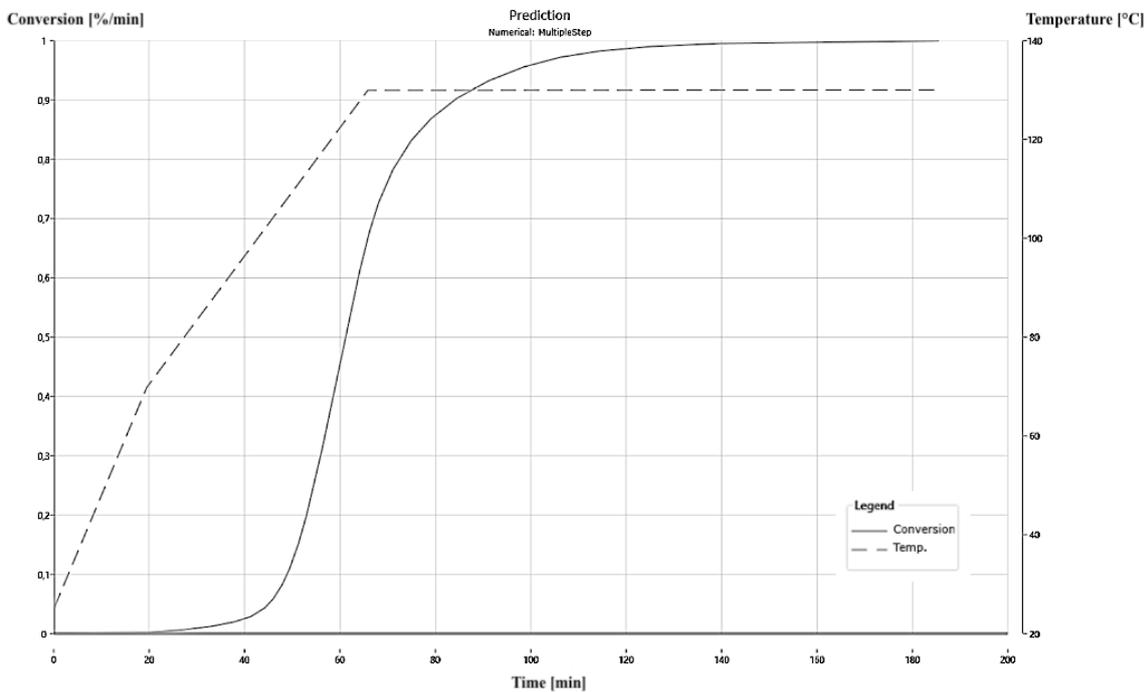
In seguito, sono stati prodotti i campioni mediante laminazione hand lay-up e consolidati in autoclave con il ciclo STD. Il processo in autoclave utilizzato fino a questo momento è definito dalla scheda tecnica del fabbricato, basato sulle simulazioni eseguite da Impregnatex e riportato nel dettaglio nel capitolo relativo alla parte sperimentale.

Una volta caratterizzato termicamente tramite analisi DSC e DMA si determina il punto di partenza per l'analisi da svolgere, che in questo caso è rappresentato dal grado di reticolazione  $\alpha$ , pari al 100% per entrambi i compositi e il modulo conservativo ( $E'$ ) caratteristico dei materiali, significativo nella rappresentazione di qualità del materiale.

Mediante il modello cinetico è stato possibile valutare sia l'entità che la velocità di conversione del ciclo di cura (Figura 61).



(a)

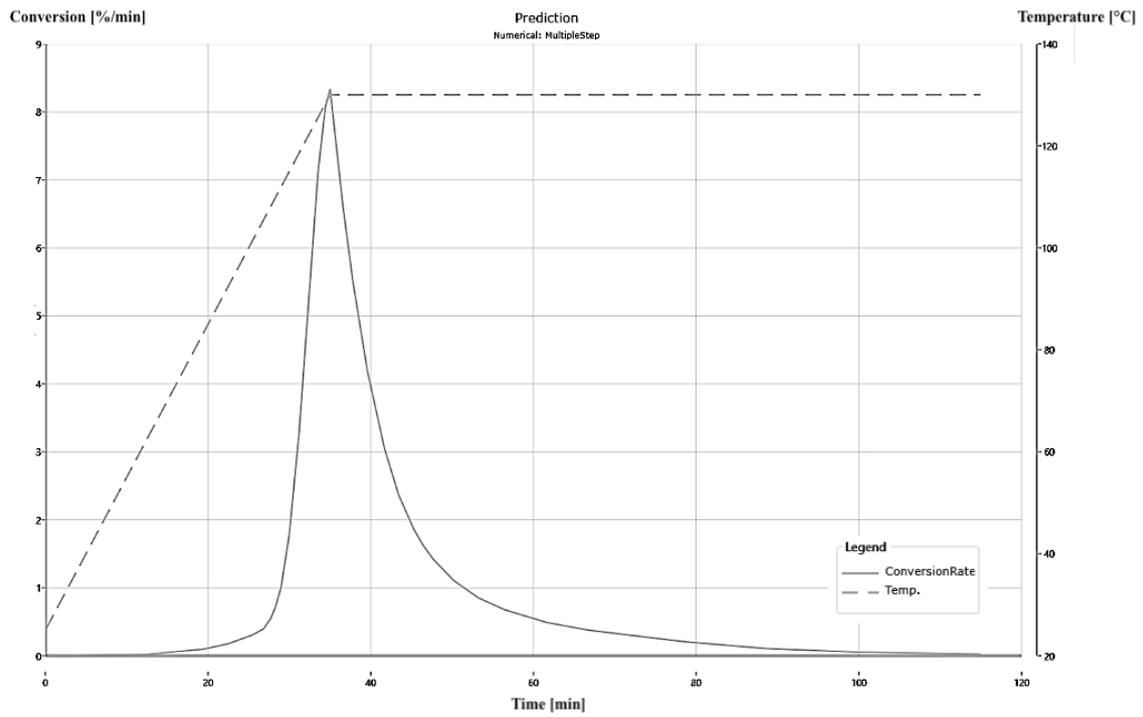


(b)

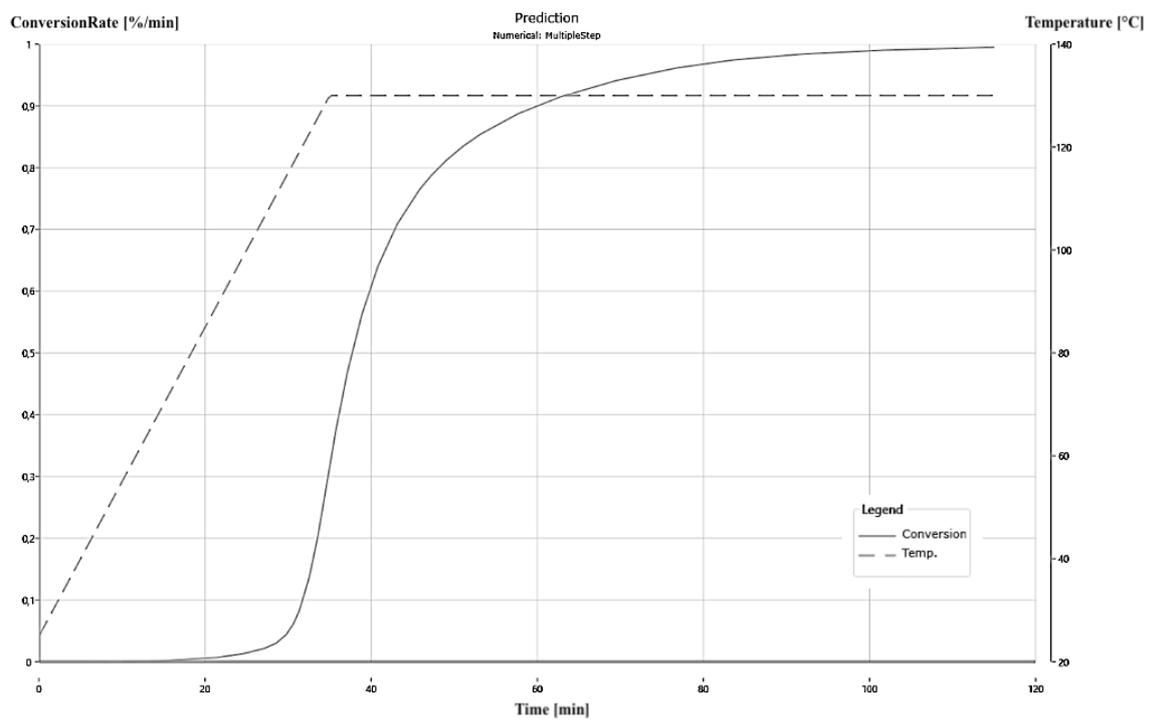
Figura 61 – Velocità (a) e grado (b) di conversione di c-R-CF e c-R-FF con ciclo di cura STD

È stato dimostrato in questo modo che la resina reticola con massima velocità dopo 60 minuti di programmata, per l'esattezza a 120°C durante il riscaldamento a velocità di 1,3°C/min. Inoltre, raggiunge conversione completa nella fase finale di isoterma alla massima temperatura di 130°C, sintomo di un ottimale processo di indurimento. L'efficienza può essere aumentata soltanto promuovendo un nuovo ciclo termico che porti ad ottenere lo stesso grado di cura ma in un tempo minore. Il ciclo termico elaborato da Kinetics Neo è stato ottenuto in considerazione delle limitazioni tecnologiche che l'azienda riscontra in fase produttiva, come per esempio la velocità massima di riscaldamento che l'autoclave è in grado di sostenere di 3°C/min, rispettata nella progettazione del nuovo programma. La Figura 62 mostra il profilo di temperatura del nuovo ciclo, denominato RAPID (RPD).

Da un primo sguardo alla Figura 62a risalta la forma del picco di velocità di conversione, più acuta rispetto a quello ottenuto nell'analisi del ciclo STD. Questa variazione è data dalla maggiore velocità della rampa di riscaldamento sommata al calore generato dall'esotermia della reazione in un tempo più breve di reazione con potenziale over-heating del sistema. L'eventuale surriscaldamento non controllato della resina presenta un margine di sicurezza fino a 140°C, temperatura a cui è garantita la stabilità della resina da analisi termogravimetriche (paragrafo 3.1.2).



(a)



(b)

Figura 62 - Velocità (a) e grado (b) di conversione della resina con ciclo di cura ottimizzato RPD

Le tempistiche di produzione sono ridotte con l'introduzione del ciclo RPD, ma, come si osserva in figura 62b, il grado di conversione non raggiunge mai 1 (massimo raggiunto 0.997), sintomo di una incompleta reticolazione. Incrementando la velocità dinamica si raggiunge il massimo di velocità di conversione in tempi dimezzati. Questo può portare le catene macromolecolari a reticolare in modo meno organizzato, non si dà il tempo di scorrere e formare in modo ottimale ed omogeneo dei legami stabili in tutto il sistema, creando concatenamenti che a loro volta impediscono fisicamente ad altre macromolecole di indurire nel modo corretto. Per questo ci si aspetta una reticolazione residua ed una temperatura di transizione vetrosa più bassa. Nonostante le considerazioni appena valutate, è stato deciso di applicare il ciclo di cura proposto dal software, in quanto secondo le specifiche aziendali un grado di reticolazione residua fino al 5% è tollerato e la riduzione delle tempistiche produttive a cui porta la scelta compensa totalmente il decremento di efficienza di curing.

Con il ciclo RPD elaborato dal software sono state create due nuove lastre, prodotte in analogia a quelle già ottenute precedentemente in termini di numero di pelli, angolazione della stratifica e tipologia di materiale.

### *3.4.1 Caratterizzazione termo-meccanica di compositi con nuovo ciclo di cura: DSC e DMA*

In seguito alla produzione dei provini curati c-R-CF e c-R-FF, con ciclo RPD, si effettua una caratterizzazione delle proprietà termiche completa mediante analisi DSC e DMA in modo da verificare l'efficienza di reticolazione del nuovo ciclo di cura.

I risultati delle analisi calorimetriche vengono riportati in Figura 63, in particolare vengono mostrate le curve ottenute in primo e secondo riscaldamento del composito.

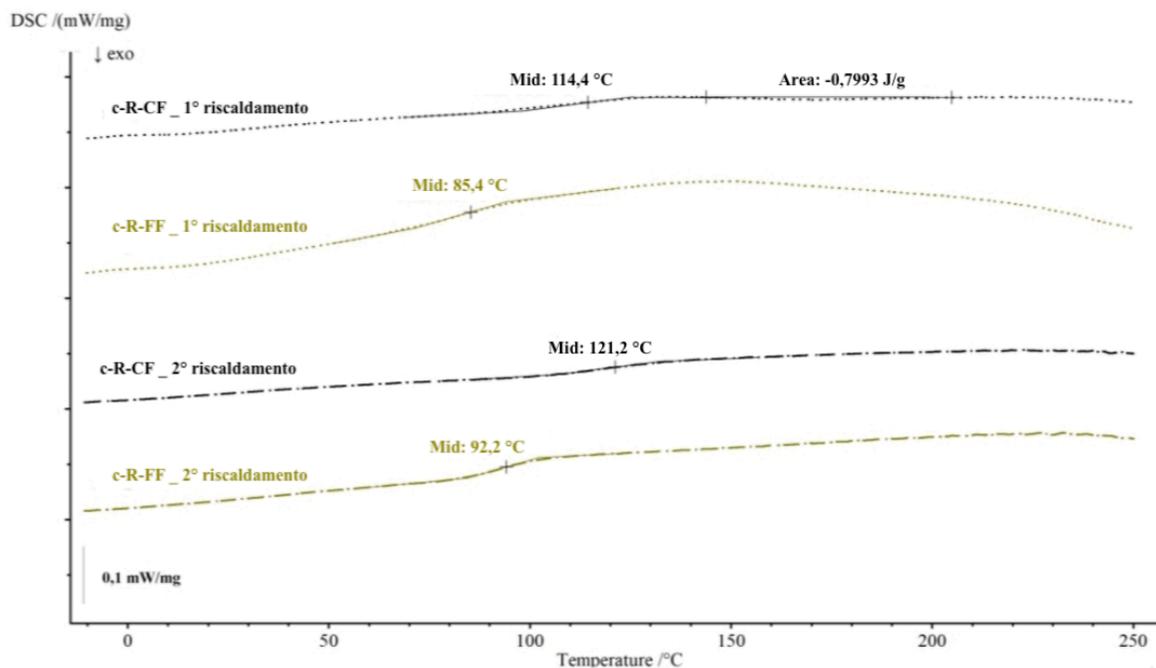
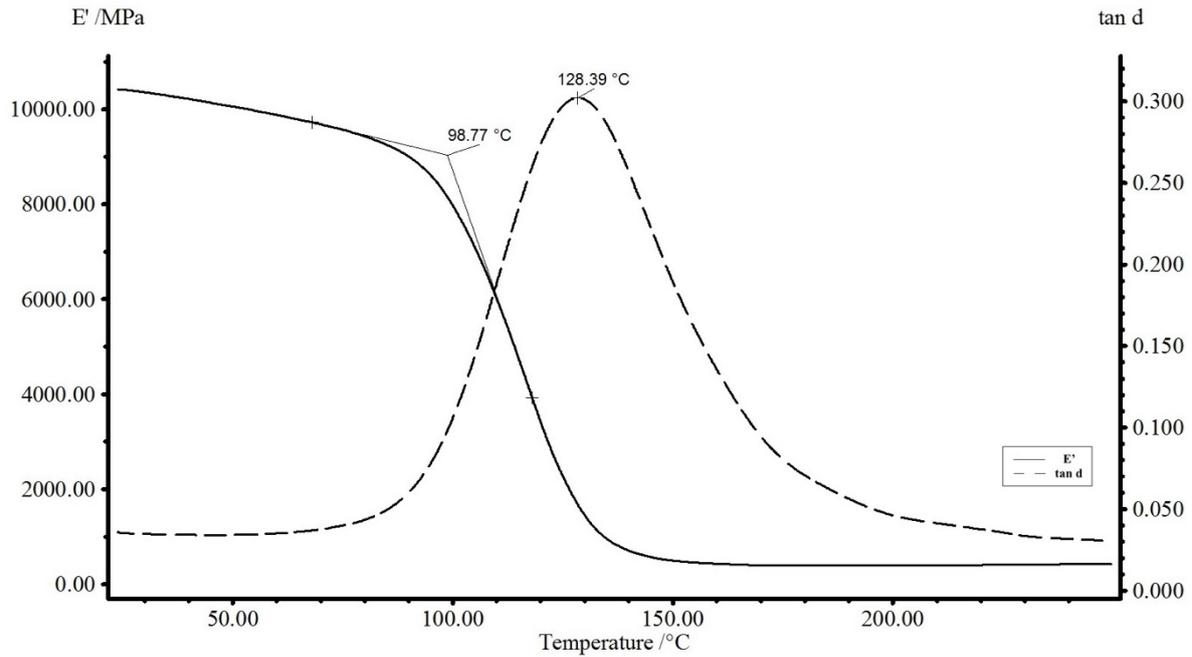


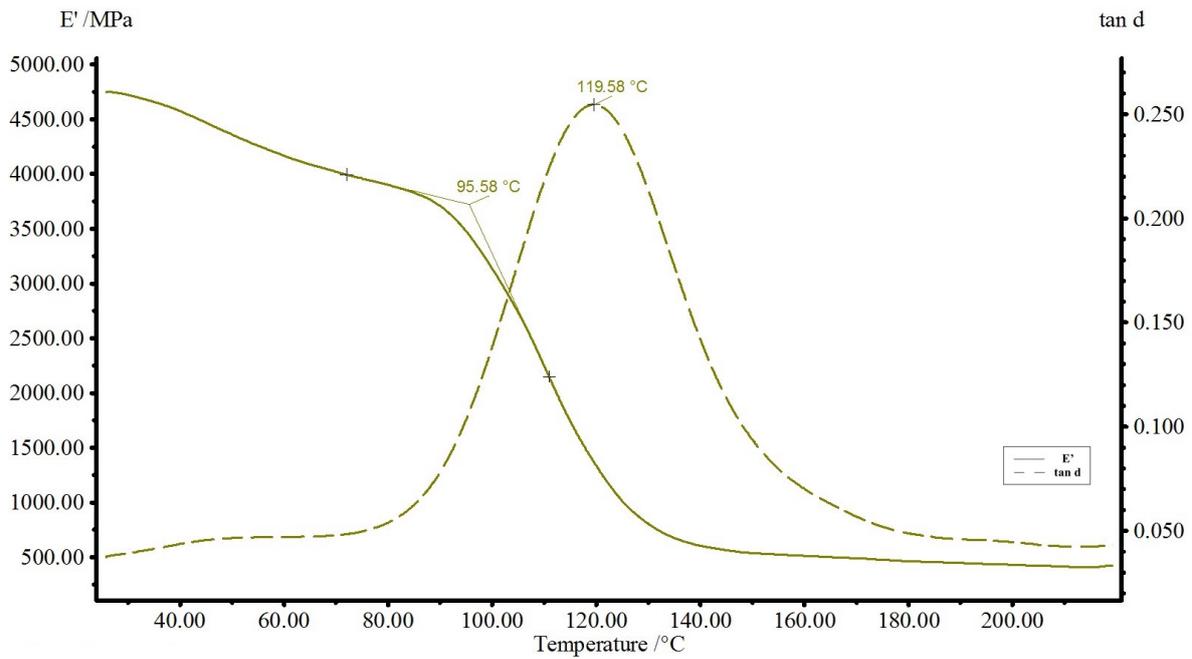
Figura 63 - Diagramma DSC mediato di c-R-CF-RPD e c-R-FF-RPD in primo (· · · ·) e secondo (· · · ·) riscaldamento

Come anticipato, nel composito c-R-CF ottenuto mediante RPD si riscontra un debole segnale esotermico, associato alla incompleta reticolazione e mediante l'equazione 1 si stima un grado di reticolazione finale di 99,7%. Il composito c-R-FF, sembra mantenere un grado di curing approssimativo al 100%, ma è opportuno verificare che tramite DMA, che anche meccanicamente la modifica del ciclo di cura fornisce materiali di qualità. Si evidenzia in entrambi i materiali, anche in questo caso, un leggero incremento di  $T_g$  fra la prima e la seconda scansione, attribuibile al fenomeno di post-cura che è stato imposto durante il primo riscaldamento non avvenuto precedentemente in autoclave.

In Figura 64 si riportano i diagrammi ottenuti dalle analisi DMA, per confronto alle proprietà aventi i provini consolidati con il ciclo STD.



(a)



(b)

Figura 64 – Diagramma DMA in three point bending di c-R-CF (a) e c-R-FF (b) prodotti con ciclo RPD

Nel composito in CF, si osserva che il calo iniziale del modulo elastico  $E'$  si verifica anche in questo caso, in analogia a quanto già osservato nelle medesime analisi su provini reticolati con ciclo STD. La decrescita risulta più evidente rispetto alla situazione precedente, poiché la velocità del primo riscaldamento è stata incrementata.

Vengono rappresentati in Tabella 15 i dati sperimentali medi ottenuti in analisi dinamico-meccanica di confronto fra le due tipologie di produzione dei materiali compositi.

Tabella 15 – Dati sperimentali ottenuti in DMA a confronto

<i>Compositi</i>		<i>FF</i>	<i>CF</i>
<i>Ciclo STD</i>	T <sub>g</sub> [°C]	111	141
	E' [MPa]	4250	10800
<i>Ciclo RPD</i>	T <sub>g</sub> [°C]	120	128
	E' [MPa]	4700	10400

Evidente è il calo della temperatura a cui si registra il picco di  $\tan \delta$ , sintomo di un calo della T<sub>g</sub>, probabilmente dovuto all'aumento di velocità della rampa che impedisce alle catene macromolecolari di reagire in modo ottimale, portando a minor volume libero e maggiore efficienza di reticolazione. Il valore di  $\tan \delta$  dei due compositi, così diversi esteticamente e a livello prestazionale, sono paragonabili in entrambi i casi e mostrano anche ad un ottimo grado di cura. Sia per i compositi in fibre di carbonio che per quelli in lino il modulo conservativo viene mantenuto coerente.

### 3.4.2 Caratterizzazione di compositi con nuovo ciclo di cura: densità

Si eseguono misure di densità su provini c-R-CF e c-R-FF prodotti mediante ciclo di cura RAPID a confronto di quelli ottenuti precedentemente con ciclo STANDARD. Tutti i campioni misurati hanno subito in precedenza analisi DMA, di conseguenza risultano completamente reticolati. Si riportano in Tabella 16 i dati sperimentali ottenuti.

Tabella 16 – Dati sperimentali di densità di R-CF e R-FF con ciclo STANDARD in confronto a RAPID

Campioni	Valori di densità di letteratura in confronto a dati sperimentali			
	STANDARD [g/cm <sup>3</sup> ]	RAPID [g/cm <sup>3</sup> ]	$\Delta$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Valutazione variazione
CF	1.45	1.42	0.029	Non significativa
FF	1.21	1.20	0.007	Non significativa

La densità non subisce variazioni significative nella modifica del ciclo di reticolazione applicato ai provini, quindi è possibile affermare che il fenomeno di indurimento macromolecolare è allo stesso modo efficace nei due casi. La variazione del dato relativo al composito c-R-CF è più elevata rispetto a c-R-FF, questo dipende dalla presenza di microvuoti che si riscontrano nei provini di carbonio ottenuti mediante ciclo RAPID che variano la densità ma non sono relativi alle proprietà specifiche delle fibre. Questi vuoti interni sono causati unicamente dalla tenuta non efficiente del sacco da vuoto che in fase produttiva non è stato assemblato correttamente.

In linea con quanto visto nel paragrafo 3.3.3, si confrontano i dati ottenuti sperimentalmente rispetto a quelli dichiarati nella scheda tecnica. I valori di densità calcolati risultano inferiori di circa il 6% nel caso di c-R-FF e di poco più dell'8% nel caso di c-R-CF rispetto ai dati teorici.

## 4. CONCLUSIONI

---

Il presente lavoro di tesi sperimentale è parte di un progetto di ricerca industriale centrato sulla caratterizzazione termica, fisica e meccanica di materiali compositi in resina epossidica con rinforzo fibroso di carbonio in confronto a rinforzo di lino. Include anche l'ottimizzazione del ciclo di cura dei materiali che attualmente è adottato da Blacks Srl per la specifica resina in analisi.

In questo studio sono state considerate e caratterizzate fibre, prepreg ed i compositi curati. I risultati termici e le prove fisiche di igroscopicità e umidità su campioni fibrosi (CF e FF) e curati (c-R-CF e c-R-FF), mostrano una rilevante tendenza all'assorbimento di umidità e igroscopicità da parte delle FF che influenza sia la reazione di reticolazione che il comportamento in applicazione poiché porta ad un fenomeno di platificazione, con conseguente abbassamento del modulo. È stato dimostrato che i campioni di fibre di lino raggiungono livelli di umidità assorbita in ambiente decisamente più elevati rispetto alle fibre di carbonio. Nei prepreg (p-R-FF e p-R-CF), l'impregnazione da parte della resina conduce ad una protezione da eventi igroscopici e di assorbimento di umidità, che infatti sono fenomeni associati alle sole fibre, quindi all'area filamentosa effettivamente esposta lateralmente, diminuendo il valore assoluto di umidità assorbita.

Dal punto di vista prestazionale, le CF manifestano una elevata resistenza al calore, in opposizione alla natura delle FF, che iniziano il processo degradativo a temperature nettamente inferiori. Prove al conocalorimetro dimostrano la maggiore resistenza all'infiammabilità e alla propagazione della fiamma da parte del c-R-CF. Al contrario, c-R-FF è costituito per natura da una componente combustibile che conduce ad una distruzione strutturale del provino che lascia soltanto un residuo di cenere.

A livello meccanico, la composizione del composito in carbonio porta ad assumere un modulo conservativo ben più elevato del materiale in lino, che è molto meno prestante ha valori di  $E'$  e  $T_g$  in dipendenza dal tempo trascorso tra la produzione e l'analisi:  $E'$  di c-R-FF decresce quanto più le fibre hanno modo di adsorbire umidità fino a giungere ad un livello di saturazione, ottenuto in seguito ad immersione completa in acqua. La  $T_g$  dello stesso materiale, determinata dopo due settimane in uso risulta incrementata, sulla base dell'avvenimento di un fenomeno di post-cura. Dopo immersione completa fino a saturazione invece, la transizione vetrosa si amplia su un vasto range di temperature.

Una volta stabilite le caratteristiche dei compositi a base di CF e FF, si è approciata l'ottimizzazione del ciclo produttivo: poiché i compositi curati mediante ciclo STD possiedono un grado di curing approssimabile al 100%, l'ottimizzazione del ciclo (RAPID) si basa prettamente su un miglioramento di tempistiche. Il nuovo processo di reticolazione abbassa il grado di curing dei due compositi (99,7%), con un contestuale abbassamento di  $T_g$ , che rimane però entro valori ben più che accettabili (oltre 120°C). Mediante i dati ottenuti dalle analisi termiche svolte e tramite software Kinetics Neo di NETZSCH è stata ipotizzata una rampa termica di indurimento alternativa alla RPD che porta ad una reticolazione completa e allo stesso tempo ad una riduzione delle tempistiche produttive, per un totale di 142 minuti di processo contro gli attuali 330. La valutazione di questa ipotesi deve ancora essere verificata, infatti nel prossimo futuro è previsto lo sviluppo di un progetto di ottimizzazione del ciclo di curing da parte di Blacks Srl basato sui dati ottenuti nel presente lavoro.

## 5. PARTE SPERIMENTALE

### 5.1 Materiali

I materiali utilizzati durante il percorso di tirocinio sono stati gentilmente forniti da Blacks Srl. Nel dettaglio, le fibre di lino (FF) di tipo AmpliTex® flax balanced weave (0°/90°) ottenute da un tessuto da 300 g/m<sup>2</sup> prodotte da BComp, mentre quelle in carbonio (CF) di tipo Grafil Fiber balanced weave (0°/90°) estratte da un tessuto da 425 g/m<sup>2</sup> fornite da Angeloni vengono tessute mediante uno stile di tessitura di tipo 2 x 2 twill. Il tessuto tal quale viene impregnato mediante tecnica ad immersione in una miscela epossidica da Impregnatex, fornitore di Blacks Srl. Il materiale a disposizione è un preimpregnato, conservato in una cella frigorifera a -20°C in modo da garantire un'adeguata conservazione del prepreg ed evitare anticipo sulla scadenza del batch. La cella conservativa è essenziale nell'ambiente produttivo poiché a temperatura ambiente, una resina termoindurente parzialmente reticolata, componente base di compositi, procede con il processo di indurimento, che anche se molto lento, porta all'invecchiamento del materiale sino allo scarto obbligato.

I materiali di rinforzo sono forniti da Impregnatex al solo scopo di analisi didattica. I compositi nella forma finale, vengono prodotti mediante laminazione manuale con la tecnica del sacco da vuoto e successiva reticolazione in autoclave.

Si espongono in Tabella 17 le caratteristiche relative alle materie prime utilizzate nel corso del progetto.

Tabella 17 – Caratteristiche delle materie prime e semilavorati

COMPOSITO	MATRICE		RINFORZO FIBROSO				STATO DI CURING
	Formulazione	Resina [%]	Natura	Tessitura	Grammatura [g/m <sup>2</sup> ]	Costruzione	
<b>CF</b>	--	--	Carbonio (CF)	Twill 2x2	425 ± 4 %	0°/90°	--
<b>FF</b>	--	--	Lino (FF)	Twill 2x2	300 ± 5%	0°/90°	--
<b>p-R-CF</b>	Epossidica	42 ± 3	Carbonio (CF)	Twill 2x2	425 ± 4 %	0°/90°	Prepreg (β-stage)
<b>p-R-FF</b>	Epossidica	52 ± 3	Lino (FF)	Twill 2x2	300 ± 5%	0°/90°	Prepreg (β-stage)

## **5.2 Strumenti e metodi**

### **5.2.1 Preparazione campioni con ciclo di cura STANDARD (STD)**

La preparazione dei campione prevede l'utilizzo di materiali prepreg come unica materia prima. È buona norma, prima della fase produttiva, estrarre il materiale dalla cella frigorifera e conservarlo a temperatura ambiente per circa 6 ore, o comunque in proporzione alla dimensione del rotolo, mantenendo sigillato il sacco in politene che lo avvolge. Questo in modo da consentire la stabilizzazione della resina evitando che la condensa che si genera bagni il materiale. La resina che compone i materiali, chiamata R per semplicità, è costituita da una miscela di prepolimeri epossidici reattivi a diversa lunghezza di catena, la cui composizione precisa non è data a sapere all'azienda, sviluppata in modo da adattarsi all'impregnazione di fibre di carbonio, lino, vetro e aramidici.

La laminazione segue la tecnica hand lay-up, che coinvolge l'utilizzo di uno stampo metallico di spessore idoneo alle condizioni di pressione a cui si sottopone in autoclave. La procedura richiede una progettazione preventiva del manufatto, che prevede la definizione della stratifica, dettata dal numero di pelli che vanno a comporre i pezzi disposti con angolazione 0°/90° oppure a 45° in relazione ai fini dello studio e alle proprietà da analizzare.

La lastra controstampata e opportunamente preparata secondo le fasi di produzione viene disposta all'interno dell'autoclave e soggetta ad un processo di indurimento, indicato come ciclo di cura STANDARD (STD), definito dalle specifiche impartite dal fornitore del materiale prepreg.

La programmata di temperatura impostata nel sistema operativo strumentale, prevede un primo riscaldamento dinamico con velocità di 2,3 °C/min da 25°C fino a 70°C, seguita subito da una variazione nella velocità di riscaldamento rallentata a 1,3°C/min fino a raggiungere 130°C. Una successiva isoterma a 130°C di 120 minuti Segue la fase di raffreddamento, che porta ad un tempo totale di produzione di 330 minuti. L'intero processo viene eseguito ad una pressione impostata a 6 bar. Questi campioni sono estratti mediante l'utilizzo di un utensile da taglio, di cui dispone il reparto di finitura.

In Tabella 18 si riassumono i dati specifici relativi ai campioni ottenuti.

Tabella 18 – Caratteristiche dei materiali curati con ciclo STANDARD

COMPOSITO	MATRICE		RINFORZO FIBROSO				TRATTAMENTI
	Formulazione	Resina [%]	Natura	Tessitura	Grammatura [g/m <sup>2</sup> ]	Costruzione	
<i>c-R-CF</i>	Epossidica	42 ± 3	Carbonio (CF)	Twill 2x2	425 ± 4 %	0°/90°	Curato
<i>c-R-FF</i>	Epossidica	52 ± 3	Lino (FF)	Twill 2x2	300 ± 5%	0°/90°	Curato

### 5.2.2 Preparazione campioni con ciclo di cura RAPID (RPD)

I campioni vengono prodotti con le medesime fasi seguite precedentemente, con l'unica variante relativa al processo di indurimento in autoclave. In questo caso la programmata di temperatura imposta è stata scelta in relazione a quanto appreso dallo studio cinetico svolto nel corso del progetto. Il profilo di temperatura del nuovo ciclo prevede un riscaldamento di 3°C/min fino a 130°C seguito da una stasi di 80 minuti, la quale permette al materiale di evitare un surriscaldamento non desiderato. Considerando le tempistiche del raffreddamento successivo si totalizza un tempo di cura di 270 minuti di cura.

Nella Tabella 19 è possibile osservare le caratteristiche dei campioni fabbricati.

Tabella 19 – Caratteristiche dei materiali curati con ciclo RAPID

COMPOSITO	MATRICE		RINFORZO FIBROSO				STATO DI CURING
	Formulazione	Resina [%]	Natura	Tessitura	Grammatura [g/m <sup>2</sup> ]	Costruzione	
<i>c-R-CF</i>	Epossidica	42 ± 3	Carbonio (CF)	Twill 2x2	425 ± 4 %	0°/90°	Curato
<i>c-R-FF</i>	Epossidica	52 ± 3	Lino (FF)	Twill 2x2	300 ± 5%	0°/90°	Curato

### *5.2.3 Analisi calorimetriche DSC<sup>40</sup>*

Le analisi termiche vengono condotte mediante calorimetro differenziale a scansione (DSC 214 Polyma – NETZSCH) di proprietà di Blacks. Mediante l'analisi differenziale a scansione è possibile ricavare diversi valori caratteristici del materiale in studio. Lo strumento si compone di una fornace che permette un riscaldamento (o raffreddamento) uniforme e controllato del provino e del riferimento mantenendo un rapporto costante che può variare da -100°C a 600°C. Tutte le misure vengono eseguite utilizzando dei crogioli di alluminio riempito di un'aliquota di sostanza in esame che generalmente ha massa di 10-12 mg, chiusi ermeticamente mediante l'utilizzo di una pressa.

Sono state eseguite analisi dinamiche su tutti i materiali sotto studio.

Con il fine ultimo di studiare la cinetica del processo chimico relativo alla reticolazione del composito misure eseguite sui prepreg in fibra di lino e in fibra di carbonio, svolte con il fine ultimo di ottenere dati cinetici sui compositi, consistono in un primo ciclo di riscaldamento, eseguito a diverse velocità 2°C/min, 3°C/min e 5°C/min a partire da -20°C fino a 250°C, seguito da un raffreddamento da 250°C a -20°C. Segue una isoterma di 2 minuti a -20°C con l'unico scopo di stabilizzare il segnale in preparazione alla fase successiva. Infine, viene eseguito un secondo riscaldamento da -20°C a 250°C.

Le analisi eseguite con lo scopo di determinare le transizioni principali a cui un materiale può andare incontro a varie temperature, si effettuano campionando il prepreg, le fibre di rinforzo tal quali, il composito curato secondo il ciclo di cura standard definito dalle schede tecniche del fornitore e nel medesimo prodotto secondo il ciclo di cura ottimizzato. Per un confronto tra i vari componenti viene studiata una analisi dinamica, che consiste in un primo riscaldamento in azoto ad una velocità di 10°C/min da -40°C fino ad una temperatura massima di 250°C con successivo raffreddamento. Segue un isoterma di 2 minuti a -40°C, per terminare con un secondo riscaldamento fino a 250°C.

### *5.2.4 Analisi termogravimetriche TGA*

Le analisi termogravimetriche (TGA) sono state eseguite con una TG209 Tarsus della NETZSCH<sup>41</sup>. Con questo strumento sono state analizzati, i tessuti di rinforzo in fibra di lino e di carbonio, i prepreg delle due tipologie in considerazione e i compositi curati secondo vari

cicli di cura che si ritiene opportuno studiare. Tutte le misure sono state effettuate all'interno di crogioli in allumina, utilizzando una quantità di campione di circa 10-12 mg.

Il programma adottato prevede un'iniziale stadio di riscaldamento in azoto, alla velocità di 20°C/min fino alla temperatura di 600°C, seguito da uno step isoterma di 10 minuti. Successivamente avviene un raffreddamento controllato (20°C/min) fino a 450°C, ed il passaggio da atmosfera inerte (azoto) ad atmosfera ossidante (aria). Si conclude il ciclo con un riscaldamento a 20°C/min fino a 850°C.

Si eseguono ulteriori misure in TGA sui prepreg e sui tessuti di fibre originali in ambiente ossidativo. Il programma utilizzato prevede un primo riscaldamento alla velocità di 10°C/min fino ad una temperatura di 600°C, seguito da uno step isoterma a 600°C di 5 minuti<sup>42</sup>.

### 5.2.5 Analisi dinamico-meccaniche DMA

Le analisi dinamico meccaniche sono state eseguite con una DMA della NETZSCH. L'apparecchiatura standard per DMA opera con forza oscillatoria e permette l'applicazione di un carico a flessione al campione seguendo la metodologia specifica per *three point bending*. La metodica delle misure prevede la preparazione di una sezione di materiale, piatta e rettangolare, di dimensioni di 550 x 10 x 1 mm, nei rispetti della normativa ASTM E2769 - 18<sup>43</sup>. È importante che la geometria del campione sia rappresentativa del materiale testato. Il supporto è formato da due lastre metalliche disposte parallele l'una all'altra, separate da una certa distanza. Il campione viene adagiato con la sua lunghezza in direzione perpendicolare a quella delle due lastre, così da entrare in contatto con le sole due sezioni. Nella parte superiore dello strumento, in corrispondenza del centro del campione, vi è una sonda metallica che viene abbassata fino al contatto con il materiale composito, di profondità di 15 µm, tanto da esercitare una forza statica su di esso, durante l'intera prova. Durante la misura, il campione viene sottoposto ad una forza statica, data dal contatto della sonda con il pezzo ed una forza dinamica data dall'oscillazione della sonda che agisce con frequenza di oscillazione di 1 Hz. Le misure sono state eseguite impostando il rapporto tra queste due forze pari a 1,5. Nel frattempo, il provino viene sottoposto ad una rampa di temperatura con velocità di 3 °C/min, da 25°C fino ad una temperatura massima di 250°C. Il gas di spurgo, il rapporto di flusso e la posizione della termocoppia possono influenzare i risultati, perciò è conveniente assicurarsi di utilizzare le medesime condizioni di lavoro per ogni prova e valutare la riproducibilità della

misura ripetendola 3 volte per ogni prova. Al termine del processo si esamina il campione e si ispeziona ogni anomalia visibile<sup>44</sup>.

### 5.2.6 Prove di Igroscopicità

Le prove di igroscopicità sono state svolte mediante metodologia dettata da normativa ASTM D629-15<sup>45</sup> e D570-98<sup>46</sup>. La metodologia può essere applicata a materiali aventi forme di vario genere, da geometria tubolare a fogli di ridotto spessore, per questo è definita una prova molto versatile. La prova standard prevede la completa immersione dei campioni in H<sub>2</sub>O demineralizzata per un tempo variabile, scelto in relazione alla natura del materiale sotto osservazione. Materiali che possiedono un elevato rapporto di assorbimento, richiedono circa 2 ore di immersione per ottenere informazioni utili, mentre materiali impermeabili potrebbero richiedere un tempo di immersione di 24 ore per giungere a saturazione. Le misure sono state eseguite in condizioni ambientali mantenute quanto più uniformemente possibile, ad una temperatura di 23 ± 1°C.

Il processo richiede la determinazione della massa iniziale, ottenuta prima dell'inizio della prova, seguita da una pesatura periodica, mediante una bilancia analitica. Dai dati sperimentali ottenuti si calcola il valore dell'incremento di peso percentuale durante l'intera prova, definito dall'equazione:

$$\text{Increase in weight, \%} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \cdot 100$$

*Equazione 3 – Incremento percentuale della massa in prove di igroscopicità*

Dove:  $W_t$  è la massa del campione al tempo  $t$  e  $W_0$  è la massa del campione misurata prima della prova. Ogni analisi è stata ripetuta 3 volte, in modo da garantire un'adeguata riproducibilità della misura.

### 5.2.7 Prove di Umidità

Le prove di umidità sono state svolte seguendo normativa ASTM D2654-67 e D5229/D5229M-14<sup>47</sup>. La metodologia adottata è di tipo gravimetrico e prevede il

monitoraggio della variazione nel tempo del contenuto di umidità disponibile di provini, mediante la misura periodica della massa totale di campione esposto ad un ambiente specifico. I compositi e i tessuti di rinforzo, di dimensioni analoghe alle prove di umidità, sono stati disposti all'interno di una stufa termostata, mantenuta a  $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , secondo metodologia di tipo *oven-drying* in ambiente ossidativo. Le prove sono state eseguite su campioni analoghi a quelli già osservati per le prove di igroscopicità, ottenuti mediante utensile da taglio apposito di dimensioni identiche. Nel caso specifico in cui il forno non è dotato di un sistema di pesatura interno, la procedura che porta a risultati più precisi e ripetibili è mediante l'utilizzo di una atmosphere bag, la quale permette di mantenere i campioni in ambiente controllato durante l'operazione di pesatura, senza l'influenza dell'umidità relativa presente nell'aria. Il processo richiede la determinazione della massa iniziale, ottenuta prima dell'inizio della prova, seguita da una pesatura periodica, mediante una bilancia analitica. Dai dati sperimentali ottenuti si calcola il valore del decremento di peso percentuale durante l'intera prova, definito dall'equazione 4.

$$\text{Decrease in weight, \%} = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \cdot 100$$

*Equazione 4 - Decremento percentuale della massa in prove di umidità*

Dove:  $W_d$  è la massa del campione al tempo di verifica e  $W_0$  è la massa del campione misurata prima della prova. Le prove di umidità sono state ripetute 3 volte per ogni tipo di campione.

### 5.2.8 Prove di Densità

Le prove di densità sono state eseguite su campioni di materiali compositi in fibra di lino ed in fibra di carbonio a confronto, ottenuti mediante applicazione del ciclo di cura STANDARD adottato comunemente dalla BLACKS. La metodologia impiegata, relativa alla normativa ISO1183-2:2004, prevede lo studio della proprietà fisica che si vuole analizzare su provini geometricamente definiti, quali parallelepipedi rettangoli di dimensioni di circa 80 x 20 x 1 mm. Mediante l'utilizzo di un calibro digitale è stato possibile determinare il volume di 8 campioni per ogni tipologia di materiale. In seguito, è stata misurata la massa di ogni provino per mezzo di una bilancia elettronica e di conseguenza è stata individuata la densità del materiale mediante la seguente formula:

$$\Delta = \frac{W}{V}$$

dove

$\Delta \rightarrow$  Densità campione [g/cm<sup>3</sup>]

$W \rightarrow$  Massa campione [g]

$V \rightarrow$  Volume del campione [cm<sup>3</sup>]

### *5.2.9 Analisi al microscopio elettronico a scansione SEM*

Il Microscopio Elettronico a Scansione (Figura 65), più comunemente conosciuto come SEM, è una tra le tecniche microscopiche analitiche superficiali comunemente più utilizzata. Il funzionamento si basa sulla costruzione punto per punto di un'immagine, mediante un fascio elettronico direzionato e focalizzato sul campione. Il fascio effettua una scansione del materiale rappresentata sotto forma di una serie di linee parallele. Le analisi SEM ostentano particolare attrazione poiché consentono un approccio immediato allo studio delle superfici di un materiale, in modalità non distruttiva, rapida e poco costosa.

La strumentazione è composta di un filamento che in condizioni di vuoto, applicate all'intero sistema di analisi, genera un fascio di elettroni primario di 0,5-30 kV che va a focalizzarsi attraverso delle lenti magnetiche. Il filamento è costituito da Tungsteno e svolge il ruolo di sorgente generando delle particelle cariche per effetto termoionico, che saranno accelerati verso il substrato mediante applicazione di una differenza di potenziale variabile. Gli elettroni attraversano un sistema di scansione dove subiscono una deflessione data dall'azione di campi magnetici. Si forma di conseguenza un'immagine ridotta nel piano del campione in risultato all'interazione del fascio elettronico con un sistema di lenti elettromagnetiche.

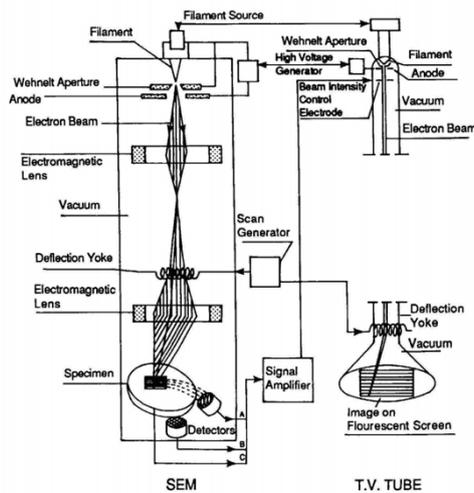


Figura 65 – Funzionamento di un Microscopio a Scansione Elettronica

Le misure qualitative di campioni eseguite al SEM richiedono l'applicazione del vuoto all'interno della camera e della colonna del microscopio, con il fine di minimizzare l'interazione esistente tra gli elettroni e le molecole di gas. Per questo motivo, una caratteristica necessaria del provino è la stabilità in condizioni di bassa pressione. Un secondo requisito importante è la conducibilità elettrica da parte del materiale. Nel caso in cui questa non sia una proprietà intrinseca attribuibile di per sé al campione, come nel presente lavoro, deve necessariamente subire un processo di metallizzazione superficiale.

Lo standard ASTM F1372-93<sup>48</sup> definisce la procedura di utilizzo dello strumento di analisi, le condizioni di lavoro e le dimensioni dei campioni. Le informazioni morfologiche e strutturali sono state osservate in un materiale composito rinforzato in fibra di lino e successivamente, di dimensioni 80 x 20 x 1 mm, laminato in direzione 0°/90° e tagliato con angolazione del tessuto di 45°, il quale viene portato a rottura in seguito ad una sollecitazione in trazione mediante un dinamometro. La stessa procedura viene eseguita su un composito costituito da fibre di carbonio, nelle medesime condizioni.

Nel caso particolare in cui il materiale sotto esame non contenga costituenti sufficientemente conduttivi di elettricità, è opportuno eseguire un trattamento preliminare di metallizzazione in condizione di vuoto. In questa circostanza, il fascio elettronico direzionato verso la superficie dell'oggetto non può essere scaricato verso il basso e non permette di realizzare il contrasto dell'immagine che a quel punto viene acquisita totalmente bianca. Questa operazione prevede la deposizione di un sottile film di rame sulla superficie del substrato, indistintamente dalla forma, geometria e dimensione ottenendo un oggetto brillante, riflettente, metallico e colorato. L'oggetto, in questa fase, viene posizionato sul porta-campione, all'interno della

camera di metallizzazione. Il ciclo ha inizio nel momento in cui si è creato il vuoto ed è quasi totalmente automatico. Al termine del processo, il sistema riporta la camera in condizioni atmosferiche ed è possibile la rimozione dei provini.

#### *5.2.10 Prove di infiammabilità: Cono calorimetro*

Le prove di infiammabilità vengono svolte mediante cono calorimetro, seguendo nel dettaglio la procedura di utilizzo standard definita dalla normativa ISO5660-1:2002. La misura prevede un processo di combustione, per questo è necessario mostrare particolare attenzione ai potenziali di rischio come bruciature, incendio di oggetti estranei, indumenti e inalazione e combustione di prodotti esistenti<sup>49</sup>.

Sono stati analizzati a confronto i materiali compositi in resina epossidica aventi rinforzo fibroso tessuto twill 2 x 2 sia in lino che in carbonio, inoltre per ciascun campione sono stati analizzati tre provini in modo da garantire un'adeguata riproducibilità<sup>50</sup>. I campioni sono stati preparati con dimensioni 100 x 100 x 5 mm, laminati con tecnica del sacco da vuoto, sottoposti a ciclo di cura definito precedentemente STANDARD e tagliati con utensile con lama diamantata.

Le prove calorimetriche forniscono diverse informazioni associate alla combustione forzata dei materiali, tra cui si può esplicitare:

- **Heat Release Rate (HRR):** velocità del rilascio di calore, ovvero la potenza termica sviluppata dal campione e riferita alla superficie esposta
- **Peak Heat Release Rate (pkHRR):** valore del calore rilasciato nel massimo della velocità
- **Time To Peak (TTP):** tempo necessario per raggiungere il valore massimo di HRR
- **Mass Loss Rates (MLR):** Velocità di perdita di massa
- **Time To Ignition (TTI):** tempo che intercorre tra l'esposizione del campione al flusso di calore e la sua accensione
- **Total Heat Release (THR):** calore totale sviluppato dal campione durante la combustione
- **Total Oxygen Consumed (TOC):** massa totale di ossigeno che si consuma durante la combustione

- **Time to flame out (TFO):** tempo che intercorre tra l'esposizione del campione al flusso di calore e l'estinzione della fiamma

Per poter cominciare è stato calibrato lo strumento mediante Standard Operating Procedure (SOP). Il provino è stato avvolto da carta d'alluminio con i brodi rialzati, in modo da impedire eventuali colature del polimero fuso, poi è stato fissato orizzontalmente sul piatto di una cella di carico, collegata ad una bilancia che ne misura la variazione di massa. Si posizionano i componenti in modo che la parte inferiore del cono riscaldante e la superficie del campione risultino perfettamente a 25 mm di distanza<sup>51</sup>. Il processo di combustione avviene mediante irradiazione controllata con flusso di calore di 35 kW/m<sup>2</sup> e un intervallo di campionamento, quindi di acquisizione dati pari a 3 s. Il cono calorimetro lavora in isoterma a 670°C. Un iniettore è posizionato più in alto possibile, senza però entrare in contatto con il cono riscaldante, così da innescare l'accensione della fiamma in corrispondenza dei composti volatili rilasciati, senza compromettere l'omogeneità di riscaldamento del materiale.

La degradazione termica del materiale provoca un rilascio di gas volatili che una volta raggiunta la concentrazione adeguata, entrano in contatto con l'elemento piezoelettrico dal quale si genera la fiamma. Il materiale piezoelettrico viene allontanato dalla superficie del campione subito dopo il momento di innesco della fiamma in contemporanea all'inizio della misura.

## 6. BIBLIOGRAFIA

---

1. Saravanakumar MK, Ramnath BV, Naveenkumar V, Elanchezian C, Ramakrishnan G, Rajendrakumar M. Review on mechanical properties of natural fiber composites. *Mater Today Proc.* 2018;
2. La Mantia FP, Morreale M. Green composites: A brief review. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2011;
3. Peças P, Carvalho H, Salman H, Leite M. Natural Fibre Composites and Their Applications: A Review. *J Compos Sci.* 2018;
4. Xiao C, Chen L, Tang Y, Zhang X, Zheng K, Tian X. Enhanced thermal conductivity of silicon carbide nanowires (SiCw)/epoxy resin composite with segregated structure. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2019;
5. Le Duigou A, Kervoelen A, Le Grand A, Nardin M, Baley C. Interfacial properties of flax fibre-epoxy resin systems: Existence of a complex interphase. *Compos Sci Technol.* 2014;
6. Tranchard P, Duquesne S, Samyn F, Estèbe B, Bourbigot S. Kinetic analysis of the thermal decomposition of a carbon fibre-reinforced epoxy resin laminate. *J Anal Appl*

- Pyrolysis*. 2017;
7. Halley PJ, MacKay ME, George GA. Determining the gel point of an epoxy resin by various rheological methods. *High Perform Polym*. 1994;
  8. Chemistry and technology of Epoxy Resins. Edites by B. Ellis.Vol 6.; 1393.
  9. Pascault JP, Williams RJJ. Epoxy Polymers: New Materials and Innovations. *Epoxy Polym New Mater Innov*. 2010;
  10. Preimpregnati DME. 35.1 Funzioni della matrice polimerica. *Tecnol E Mater AEROSPAZIALI – Ver 01*. 1941;
  11. Levchik S V., Weil ED. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins - A review of the recent literature. *Polym Int*. 2004;53(12):1901-1929;
  12. Ghaemy M, Barghamadi M, Behmadi H. Cure kinetics of epoxy resin and aromatic diamines. *J Appl Polym Sci*. 2004;
  13. GAY, Daniel; HOA, S. V.; TSAI SW. *Composite Materials: Design and Applications. 1 Ed. United States of America: CRC Press. 2002. 523 P.*; 2002;
  14. Chawla KK, Edwards KL. Fibrous Reinforcements for Composites: Overview. *Ref Modul Mater Sci Mater Eng*. 2015;
  15. Ramesh M. Flax (*Linum usitatissimum* L.) fibre reinforced polymer composite materials: A review on preparation, properties and prospects. *Prog Mater Sci*. 2019;
  16. Goudenhoofft C, Bourmaud A, Baley C. Varietal selection of flax over time: Evolution of plant architecture related to influence on the mechanical properties of fibers. *Ind Crops Prod*. 2017;
  17. Sp E, Sp AE. Mechanical properties of flax fibers and their composites Edgars Spīrnišs Arial. 2006;
  18. Messori M. Trattamenti superficiali delle fibre (apprettatura);
  19. Tiwari S, Bijwe J. Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review. *Procedia Technol*. 2014;
  20. Materiali compositi innovativi: recenti sviluppi e proposte di applicazione. 2010;
  21. Bismarck A, Aranberri-Askargorta I, Springer J, et al. Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior. *Polym Compos*. 2002;
  22. Sood M, Dwivedi G. Effect of fiber treatment on flexural properties of natural fiber reinforced composites: A review. *Egypt J Pet*. 2018;
  23. Wang B, Tabil L, Panigrahi S. Effects of Chemical Treatments on Mechanical and Physical Properties of Flax Fiber-reinforced Composites. *Sci Eng Compos Mater*. 2011;
  24. Data MP, Principali C. IMP503Z-HT IMP503Z-HT. 2015;
  25. Todoroki A, Haftka RT. a98-39789 Lamination Prameters for Efficient Genetic Optimization of. 1998;
  26. Wood PR, Martin M V. A study of the use of autoclave bags in non-vacuum autoclaves. *J Dent*. 1989;
  27. Duc F, Bourban PE, Plummer CJG, Månson JAE. Damping of thermoset and thermoplastic flax fibre composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2014;
  28. Dattoma V, Giorgi M De, Nobile R, Palano F. DANNEGGIAMENTO A FATICA DI MATERIALI COMPOSITI IN FIBRA DI. 2014;
  29. Cerbu C. Mechanical Characterization of the Flax/Epoxy Composite Material. *Procedia Technol*. 2015;
  30. Lamy B, Pomel C. Influence of fiber defects on the stiffness properties of flax fibers-epoxy composite materials. *J Mater Sci Lett*. 2002;
  31. Eibl S, Swanson D. Influence of out-of-plane fiber orientation on reaction-to-fire properties of carbon fiber reinforced polymer matrix composites. *Fire Mater*. 2018;

32. Budd R, Cree D. Effect of fire retardants on mechanical properties of a green bio-epoxy composite. *J Appl Polym Sci*. 2019;
33. Pickering KL, Efendy MGA, Le TM. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2016;
34. International A. Astm D3039/D3039M. *Annu B ASTM Stand*. 2014;
35. Uni. Shear Response of Polymer Matrix Composite Materials. *Society*. 2007;
36. ASTM. ASTM D3410M - Standard Test Method for Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Materials with Unsupported Gage Section by Shear Loading. *Annu B ASTM Stand*. 2003;
37. Frost HM. Astm D2344. *J Musculoskelet Neuronal Interact*. 2003;
38. Bachmann J, Hidalgo C, Bricout S. Environmental analysis of innovative sustainable composites with potential use in aviation sector—A life cycle assessment review. *Sci China Technol Sci*. 2017;
39. Choi S, Janisse AP, Liu C, Douglas EP. Effect of water addition on the cure kinetics of an epoxy-amine thermoset. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2011;
40. Ana- DT, Calorimeters S. ASTM E1269-11 Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry. *ASTM Int*. 2018;
41. Tga AT, Evoluti G, Ft-ir EGA. Analisi Termogravimetrica (TGA);
42. Astm. D3850-12 Standard Test Method for Rapid Thermal Degradation of Solid Electrical Insulating Materials By Thermogravimetric Method ( TGA ). 2015;
43. ASTM – E2769-16. Standard Test Method for Elastic Modulus by Thermomechanical Analysis Using Three-Point Bending and Controlled Rate of Loading. *Annu B ASTM Stand*. 2014;
44. D7028-07. Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA). *ASTM Int*. 2015;
45. American Society for Testing and Materials. Astm D629. *Stand Test Methods Quant Anal Text*. 2015;
46. ASTM Standard D3576 –15. Standard Test Method for Water Absorption of Rigid Cellular Plastics 1. 2014;
47. ASTM standard. Standard Test Method for Moisture Absorption Properties and Equilibrium Conditioning of Polymer Matrix Composite Materials 1. *Annu B ASTM Stand*. 2010;
48. States U. Standard Test Method for Scanning Electron Microscope ( SEM ) Analysis of Metallic Surface Condition for Gas Distribution System. 2011;
49. Oxygen S, Calorimeter C. Standard Test Method for Determining the Heat Release Rate of Upholstered Furniture and Mattress Components or Composites Using a Bench. *Home Furnishings*. 2002;
50. Calorimetrico C. Ga01 Cono Calorimetrico. 2014;
51. Fabbri P, Magnani G, Mazzanti F, Mingazzini C. ottenuti da prepreg ,. 2020;
52. COMPOSITES MANUFACTURING - Materials, Product, and Processing Engineering. 2002;
53. Carbon fiber composites - Deborah D.L. Chung, Deborah Chung;
54. Nivitex fiberglass & resins. Beginner's Guide to woven Roving. 2019
55. Advances in sizings and surface treatments for carbon fibers – Karen Mason,Composites World, 2004
56. Flax and Hemp Fiber Composites, a market reality – The biobased solutions for the industry, Edition 2018 → 'Presenting the main characteristics of the flax and hemp fiber production/value chain' Pag 19.