

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

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

**Nanofibre contenenti grafene per la
modifica di compositi laminati:
ottimizzazione del processo di
elettrofilatura**

Tesi di laurea sperimentale

Candidato

Francesco Barberio

Relatore

Prof.ssa Laura Mazzocchetti

Correlatori

Dott. Emanuele Maccaferri

Prof. Loris Giorgini

Anno Accademico 2018-2019

INDICE

INTRODUZIONE	6
1.1 MATERIALI COMPOSITI.....	6
1.1.2 FRP.....	14
1.1.3 DAMPING	25
1.2 PROPRIETA' DI PCL, PEO, NYLON 6,6, GRAFENE E LORO IMPIEGO SOTTO FORMA DI NANOFIBRE IN COMPOSITI.....	28
1.2.1 POLICAPROLATTONE (PCL).....	28
1.2.2 POLIETILENOSSIDO (PEO).....	29
1.2.3 NYLON 6,6	31
1.2.4 GRAFENE	32
1.2.4.1 OSSIDO DI GRAFENE (GO).....	35
1.2.4.2 OSSIDO DI GRAFENE RIDOTTO (RGO).....	36
1.2.5 NANOFIBRE CON GRAFENE E GRAFENE OSSIDO	36
1.3 ELECTROSPINNING.....	40
1.3.1 DESCRIZIONE PROCESSO DI ELECTROSPINNING.....	40
1.3.2 APPARATI PER ELETTROFILATURA.....	42
1.3.3 PARAMETRI FONDAMENTALI DEL PROCESSO DI ELETTROFILATURA	43
SCOPO DELLA TESI	48
RISULTATI E DISCUSSIONI	50
3.1 PREPARAZIONE SOLUZIONI VERGINI DI PEO, SOLUZIONI DI PEO E GRAFENE E ELETTROFILATURA	51
3.2 PREPARAZIONE SOLUZIONI VERGINI DI PCL, SOLUZIONI DI PCL E GRAFENE E ELETTROFILATURA	62
3.3 ELETTROFILATURA DI NYLON VERGINE E CON GRAFENE	71
3.4 CARATTERIZZAZIONE TERMICA DEI TESSUTI NANOFIBROSI	73
CONCLUSIONI	76
PARTE SPERIMENTALE	77
5.1 REAGENTI E MATERIALI	77
5.2 METODI E STRUMENTI	77
5.2.1 PREPARAZIONE SOLUZIONI VERGINI DI POLIETILENOSSIDO (PEO).....	77
5.2.2 PREPARAZIONE SOLUZIONI CONTENENTI POLIETILENOSSIDO (PEO) E GRAFENE	77

5.2.3 PREPARAZIONE SOLUZIONE VERGINE DI POLICAPROLATTONE (PCL).....	78
5.2.4 PREPARAZIONE SOLUZIONI CONTENENTI POLICAPROLATTONE (PCL) E GRAFENE	78
5.3 STRUMENTAZIONE ELETTROFILATURA	78
5.4 STRUMENTAZIONE PER SONICAZIONE	79
5.5 CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE OTTENUTE.....	79
BIBLIOGRAFIA	80

INTRODUZIONE

1.1 MATERIALI COMPOSITI

Un materiale composito può essere definito come "un materiale multifase costituito da fasi chimicamente dissimili separate da una interfase distinta" [1]. I materiali compositi sono intrinsecamente anisotropi nella macro-scala a causa delle molteplici fasi ed è possibile progettare i materiali con anisotropia controllata. Ciò rende i compositi adatti ad applicazioni in cui sono necessarie proprietà meccaniche specifiche. Sebbene i materiali compositi possano essere costituiti da più fasi, nel caso più diffuso, un materiale composito è formato da due componenti principali: una fase dispersa, detta rinforzo, e una fase continua, detta matrice (Figura 1).

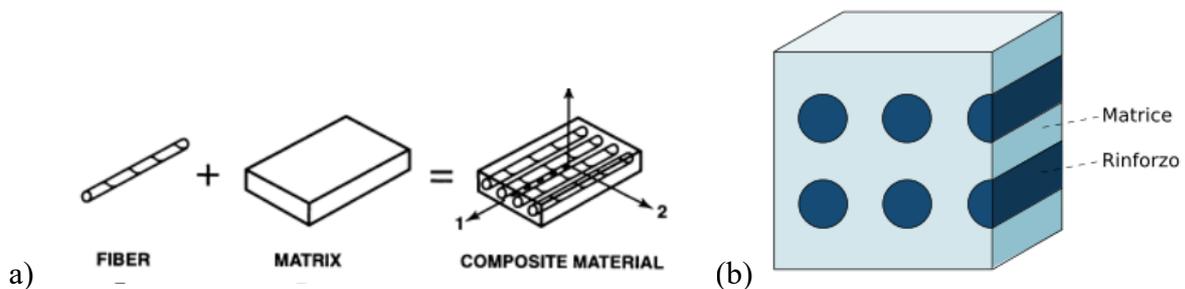


Figura 1. Materiale composito e sue componenti (a) struttura base materiale composito (b)

I rinforzi si suddividono in fibre lunghe, fibre corte e rinforzi particellari (figura 2); i rinforzi maggiormente utilizzati risultano essere quelli composti da fibre lunghe.

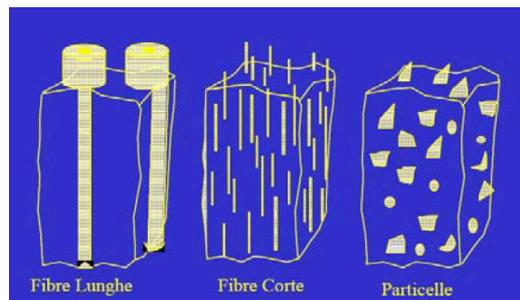


Figura 2. Morfologia del rinforzo e classificazione

È possibile ottenere un prodotto finale con determinate proprietà scegliendo la forma del rinforzo, la sua orientazione e la sua frazione percentuale da inserire all'interno della matrice. Il rinforzo fornisce resistenza e rigidità al composito, mentre la matrice conferisce resistenza ambientale e ha il ruolo di trasferire il carico applicato, dall'esterno, alle fibre [1, 2].

Il concetto di composito nasce già in natura come, ad esempio, il legno: questo, infatti, è un composito di fibre di cellulosa in una matrice di “colla naturale”, la lignina.

Uno dei primi compositi artificiali nacque nell’antico Egitto, quando le popolazioni cominciarono ad utilizzare la paglia come elemento di rinforzo nella matrice argillosa al fine di produrre mattoni più resistenti.

I materiali compositi realizzati con una matrice polimerica, negli anni, sono diventati sempre più comuni in vari settori come quello automobilistico, aerospaziale, edilizio, navale, biomedicale e sportivo. Le matrici polimeriche possono essere termoindurenti o termoplastici. I termoplastici occupano una piccola parte dell’industria dei materiali compositi; invece, le matrici termoindurenti vengono utilizzate per la produzione di compositi aventi elevate proprietà meccaniche, prestazionali e alte resistenze termica e ad agenti chimici [3].

Le matrici termoplastiche maggiormente utilizzate sono le poliammidi (Nylon 6 o 6,6), poliesteri (PET, PBT), policarbonati (PC) e i polisolfoni o polieterisolfoni (PSU, PES), tutti cosiddetti polimeri ingegnerizzati, spesso caratterizzati da costo elevato rispetto alle commodities termoplastiche (PP, HDPE, LDPE, PS, PVC). Le matrici termoplastiche perdono rigidità se riscaldate oltre una determinata temperatura, temperatura di transizione vetrosa, T_g , (temperatura oltre la quale si sbloccano movimenti all’interno delle catene polimeriche e il polimero diventa più flessibile), ma recuperano tale rigidità ritornando a temperature inferiori a quelle della T_g . Questo fa sì che in seguito a riscaldamento, queste matrici, possono essere lavorate ulteriormente.

I materiali termoplastici hanno un allungamento a rottura maggiore di quello delle resine termoindurenti; questa buona caratteristica risulta preziosa per aumentare la resistenza all’impatto e al danno del composito.

Le matrici termoindurenti presentano migliori proprietà meccaniche e temperature di utilizzo più elevate rispetto a quelle di tipo termoplastico, una bassa viscosità dei precursori e un’ottima resistenza chimica. Le resine termoindurenti hanno un comportamento che dipende dalla temperatura di transizione vetrosa, oltre la quale si ha un rammollimento della matrice, e dalla temperatura di degradazione, oltre la quale si ha la degradazione irreversibile del materiale. Una volta eseguita la reticolazione (processo esotermico in cui si ha la formazione di legami fra catene polimeriche), in cui avviene l’indurimento della resina, il materiale non può essere ulteriormente lavorato. Quindi, questa tipologia di matrice non può essere lavorata più volte [2, 4].

La completa reticolazione delle matrici termoindurenti avviene seguendo un processo composto dalle seguenti fasi (**Figura 3**):

1. Gelificazione: fase in cui avviene circa il 70% della reticolazione ottenuta, condotta generalmente a temperature non troppo elevate per evitare surriscaldamenti locali
2. Curing: il polimero viene scaldato sotto pressione esterna e applicando il vuoto all'interno dello stampo al fine di ottenere una buona compattezza nel materiale, assicurando un legame rinforzo-matrice ottimale e per rimuovere eventuali vuoti e/o tensioni residue formatesi nella fase precedente a seguito del ciclo termico associato alla polimerizzazione, con successivo ritiro dimensionale del materiale.
3. Post-curing: in questa fase la matrice viene riscaldata ad una temperatura superiore a quella precedente e si ha ulteriore indurimento della matrice, ottenendo la completa reticolazione della resina [2, 4].

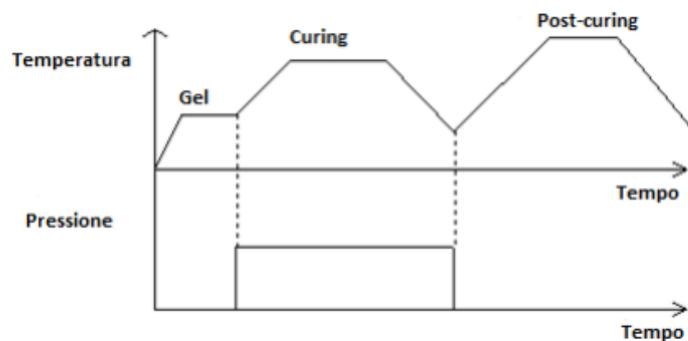


Figura 3. Andamenti delle temperature e delle pressioni in funzione del tempo nel processo di reticolazione di una matrice termoindurente

Un esempio di resine termoindurenti sono le resine epossidiche (**Figura 4**) le quali sono molto utilizzate per le ottime proprietà come la bassa viscosità, buon modulo elastico, buona resistenza termica, ottima adesione a una grande varietà di rinforzi, relativo basso costo e facile lavorabilità.

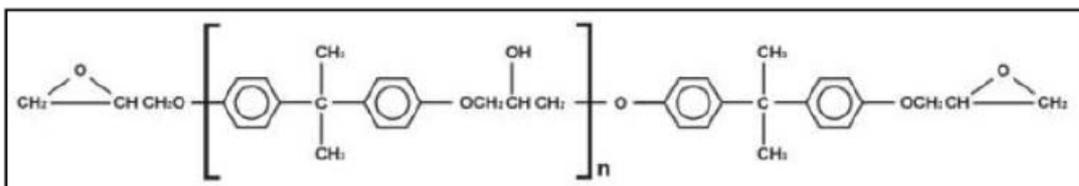


Figura 4. Struttura della resina epossidica ottenuta da Bisfenolo-A e epicheloridrina

In Figura 4 è riportata una delle resine epossidiche maggiormente utilizzate, ovvero quella ottenuta da Bisfenolo-A ed epicheloridrina.

Il processo di reticolazione della resina epossidica ha come punto di inizio l'apertura dei due anelli epossidici (ossiranicici) (**Figura 5**) mediante attacco nucleofilo (attacco da parte di una base). L'apertura di questi anelli è un processo esotermico.

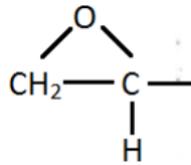


Figura 5. Anello epossidico presente in resine epossidiche

Gli agenti reticolanti maggiormente usati sono ammine secondarie multifunzionali. In figura 6 è riportato il meccanismo di reticolazione di una resina epossidica on una ammina secondaria di-funzionale generica.

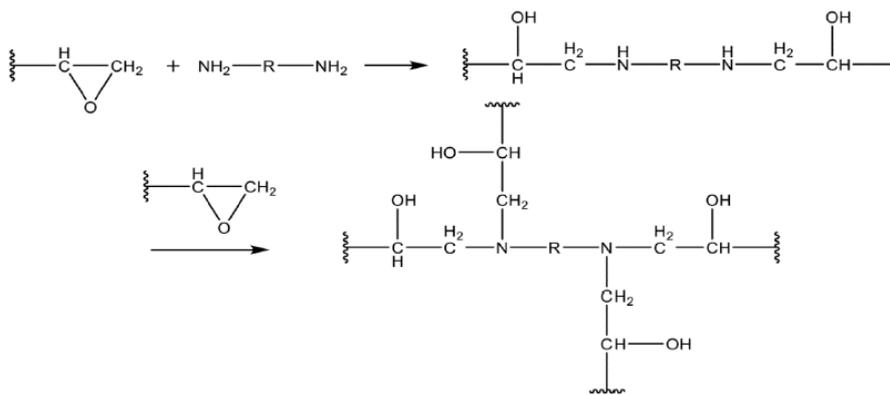


Figura 6. Meccanismo di reticolazione di una resina epossidica

Le fibre maggiormente utilizzate nel campo dei materiali compositi come rinforzo sono:

- le fibre aramidiche
- le fibre di vetro
- le fibre di carbonio

Le fibre aramidiche sono costituite da poliammidi aromatiche cristalline; hanno ottima resistenza al calore, una densità bassa, ottima resistenza a trazione e resistenza chimica, ma sono difficili da lavorare e sensibili alla luce UV e all'umidità.

Una delle fibre aramidiche più utilizzate è il kevlar (**Figura 7a**), nasce dalla reazione tra 1,4-fenilendiammina (para-fenilendiammina) con il cloruro dell'acido tereftalico.

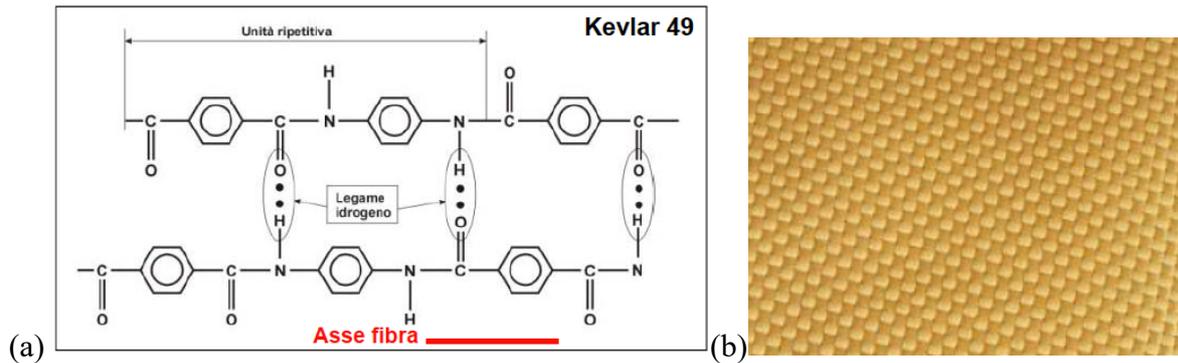


Figura 7. (a) Struttura fibra aramidica (b) Tessuto composto da fibre aramidiche

Le fibre di vetro hanno un basso costo, buona inerzia chimica e buone proprietà isolanti, ma hanno una densità relativamente elevata rispetto ad altre fibre e ciò influisce molto sul peso del composito. Esistono due tipi di fibre di vetro: le fibre di vetro di tipo E e le fibre di vetro di tipo S. Le più usate sono quelle di tipo E poiché le fibre di tipo S hanno un costo maggiore, giustificato da migliori proprietà meccaniche come modulo elastico e resistenza. Le fibre S sono inoltre caratterizzate da una percentuale maggiore di ossido di silicio.

In entrambi i casi le fibre sono composte da ossido di silicio più altri ossidi inorganici.

La composizione delle fibre di vetro E:

SiO_2 54% + CaO 17,5% + Al_2O_3 14% + B_2O_3 8% + MgO 4,5%

La composizione delle fibre di vetro tipo S:

SiO_2 65% + Al_2O_3 25% + MgO 10%

Tutti i tipi di fibre di vetro hanno una resistenza termica alta; inoltre le fibre di vetro sono caratterizzate da una densità più elevata rispetto alle altre fibre inorganiche sintetiche. Le proprietà meccaniche delle fibre di vetro variano in funzione alla temperatura. Tali proprietà diminuiscono del 50 % quando la temperatura raggiunge i 375°C e del 75% quando la temperatura risulta essere di 538°C. Il vetro S è un vetro ad alta resistenza a trazione. La sua resistenza è, infatti, circa il 33% più grande di quella del vetro E ed il suo modulo risulta essere circa del 20% più alto di quello del vetro E. Il vetro di tipo E viene largamente usato per applicazioni aerospaziali dove sono richiesti alti rapporti resistenza/peso e buone caratteristiche a temperature elevate, insieme ad un elevato limite di rottura a fatica (tutte qualità, queste, presenti anche nel vetro di tipo S).

Alcune forme in cui si possono trovare le fibre di tipo E e di tipo S sono:

- tessuti di rovings, ovvero tessuti a maglie larghe che presentano ovviamente basse caratteristiche meccaniche;

- paglie e lane, realizzate tramite disposizione casuale di trefoli continui o discontinui (**Figura 8a**);
- tessuti con intrecci diversi a seconda delle necessità di flessibilità e consistenza richieste (**Figura 8b**).

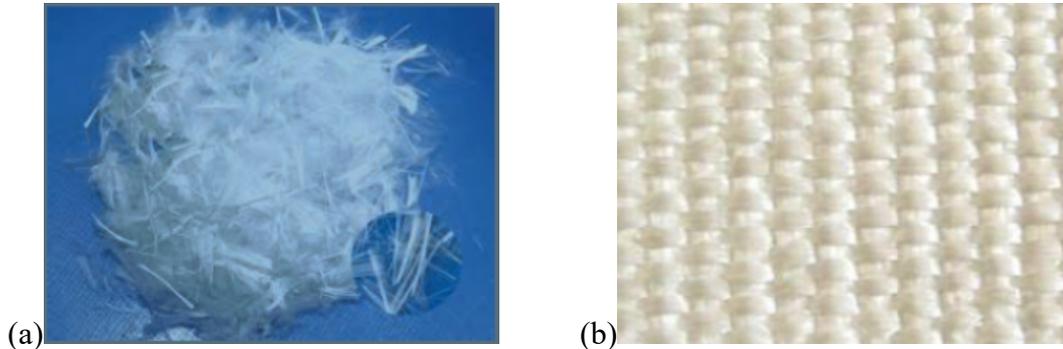


Figura 8. (a) Paglie di fibre di vetro (b) Tessuto composto da fibre di vetro intrecciate

Le fibre di vetro si ottengono per estrusione ad alta velocità di vetro fuso con successivo stiramento fino a solidificazione.

La terza ed ultima tipologia di fibre sono le fibre di carbonio. Queste furono scoperte da Edison nel 1879, ma prodotte commercialmente solo dal 1960 attraverso un procedimento messo a punto da William Watt per la Royal Aircraft in UK. Rappresentano il punto di separazione tra le fibre organiche e le fibre inorganiche, in quanto prodotte da modificazione di fibre organiche mediante degradazione termica fino a completa carbonizzazione o da peci organiche.

Per la loro produzione, William Watt utilizzò come precursore il poliacrilonitrile (PAN) (**Figura 9**) mediante un metodo ancora oggi utilizzato per la loro produzione industriale; in questo processo si ha la pirolisi controllata del poliacrilonitrile e di altri precursori contenenti Carbonio [5, 6].

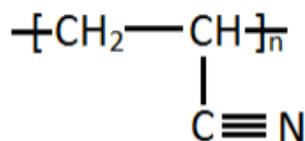


Figura 9. Unità ripetitiva del Poliacrilonitrile (PAN)

Gli step del processo di pirolisi controllata sono principalmente tre:

- riscaldamento (in presenza d'aria)
- ossidazione (in presenza d'aria)
- carbonizzazione (in assenza d'aria)

Nel primo stadio, riscaldamento, il poliacrilonitrile viene portato a temperature di 300-400 °C. In questa fase il calore assorbito dalla molecola permette di rompere il triplo legame esistente tra azoto e carbonio e porta alla formazione di una struttura ciclica ad anello (tetraidropiridina).

Nella seconda fase, viene innalzata la temperatura fino a 700 °C, avviando il processo di "ossidazione" durante il quale si rompono i legami esistenti tra gli atomi di carbonio e idrogeno. Come conseguenze di tale ulteriore riscaldamento gli anelli diventano "aromatici" e si ha la liberazione di idrogeno gassoso.

La terza fase del processo detta "carbonizzazione" avviene in assenza di aria. In questa fase, si ha un primo stadio in cui la temperatura viene portata a valori compresi tra 400 e 600 °C grazie alla quale le catene aromatiche precedentemente formate si fondono lateralmente mediante espulsione di idrogeno sotto forma di gas.

Successivamente viene incrementata la temperatura, sempre in assenza di aria, fino a valori di circa 1300 °C, in questo modo, gli atomi di azoto vengono gradualmente espulsi fino a formare la struttura alla base della fibra di carbonio (**Figura 10**).



Figura 10. Reazione di ciclizzazione per idrolisi del poliacrilonitrile (PAN)

Tali fibre sono costituite da soli atomi di carboni disposti con struttura grafite. Con il termine "grafite" si intende una forma allotropica del carbonio costituita da piani di grafene stratificati,

orientati in direzione longitudinale. Gli atomi di carbonio che vanno a costituire la struttura esagonale di ciascun piano sono legati covalentemente fra loro, invece, ogni singolo piano grafenico è “legato” con gli altri mediante interazioni di Van der Waals (**Figura 11**) [6].

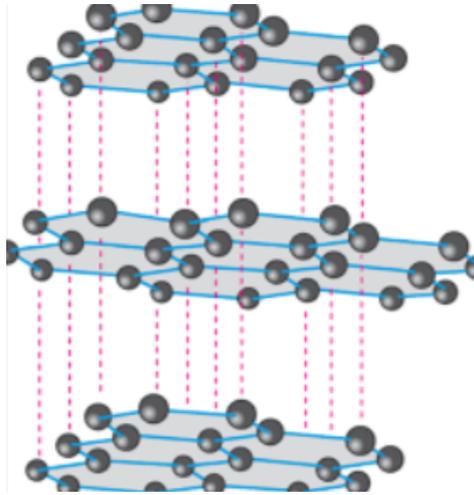


Figura 11. Struttura grafenica e interazioni esistenti fra i piani grafenici costituenti

Le fibre di carbonio trovano ampie applicazioni in tutti quei settori che richiedono elevata rigidità e resistenza meccanica unite a un peso contenuto.

Si avranno quindi, nelle fibre di carbonio, anisotropia delle proprietà fisiche e meccaniche come, ad esempio, si ha elevato modulo, alta resistenza a trazione, compressione e fatica, ottima conducibilità termica e elettrica lungo la direzione parallela del piano, mentre in direzione ortogonale tali proprietà sono nettamente inferiori, per esempio le fibre di carbonio hanno bassa resistenza alla compressione.

Tabella 1. Confronto fra proprietà meccaniche di compositi rinforzati con fibre di vetro, fibre carbonio e fibre aramidiche

Materiali	Densità (Kg/m ³)	Modulo a trazione (GPa)	Resistenza a trazione (MPa)	Modulo/Densità (10 ³ m ² /s ²)	Resistenza a trazione/densità (m ² /s ²)
Fibra di carbonio unidirezionale in matrice epossidica	1550	138	1550	89	1000
Fibra di vetro E unidirezionale in matrice epossidica	1850	39	965	21	522
Fibra di kevlar in matrice epossidica	1380	76	1378	55	999
Fibra di carbonio isotropica in matrice epossidica	1550	46	579	29	374

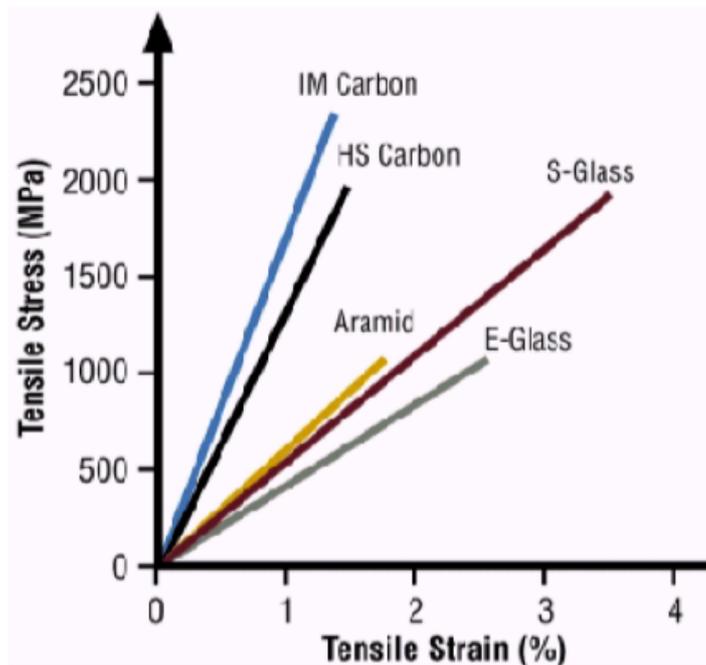


Figura 12. Andamento sforzo-deformazione di fibre di vetro, fibre carbonio e fibre aramidiche

1.1.2 FRP

I *Fiber Reinforced Polymers* (FRPs) costituiscono una vasta gamma di materiali compositi, costituiti da una matrice polimerica nella quale viene impregnato un rinforzo in fibra continua o corta con elevate proprietà meccaniche, per formare una singola lamina dalla quale per sovrapposizione con altre lamine prende vita un composito laminato [7].

Gli FRP laminati sono ottenuti per sovrapposizione di *prepreg*, ovvero tessuti di fibre pre-impregnati di resina parzialmente reticolata, disposti secondo differenti orientazioni, fino ad arrivare allo spessore desiderato, per poi subire un ciclo di cura al fine di promuovere la reticolazione della resina ed ottenere l'oggetto finale. I laminati vengono utilizzati, come materiali strutturali, laddove vi sia da un lato la necessità di elevate prestazioni meccaniche in termini di rigidità, resistenza, comportamento alla fessurazione, e dall'altro l'esigenza di limitare il peso.

Una sottoclasse dei FRP è quella dei materiali compositi rinforzati con fibre di vetro che prendono il nome di *Glass Fiber Reinforced Polymer* (GFRP) e nascono dall'unione di più lamine di fibre di vetro impregnate di resina polimerica. I GFRP vengono sempre più utilizzati per svariate applicazioni di ingegneria grazie a delle caratteristiche che li rendono più adatti a questo campo, come ad esempio un discreto rapporto resistenza/peso, un'elevata resistenza alla frattura ed eccellenti resistenze alla corrosione e al calore. La loro versatilità li ha resi adeguati

a diverse applicazioni specifiche, andando a sostituire i materiali normalmente usati in queste applicazioni.

Un'altra sottoclasse è quella dei materiali compositi rinforzati con fibre di carbonio denominati *Carbon Fiber Reinforced Polymer* (CFRP) e nascono dall'unione di più lamine di fibre di carbonio impregnate di resina polimerica [8].

La Figura 13a mostra le singole lamine (che hanno fibre con orientamenti angolari diversi) nonché un composito FRP completamente assemblato (**Figura 13b**). Il comportamento di risposta al carico e le proprietà ingegneristiche del laminato sono determinati sia dagli orientamenti delle fibre nella lamina sia dall'ordine in cui sono “assemblati” insieme nel laminato [9].

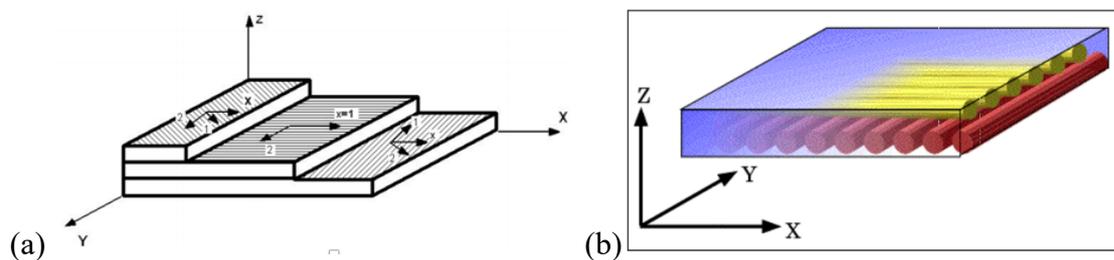


Figura 13. (a) Sequenza di laminazione con diversa orientazione delle lamine; (b) struttura del composito

Nella Figura 14 sono descritti qualitativamente le curve sforzo-deformazione di fibra, matrice e del relativo composito FRP. Questi ultimi presentano una rigidezza inferiore a quella delle fibre e arrivano a rottura a un valore di deformazione, $\epsilon_{fb,max}$, coincidente con quella di rottura delle fibre. Superata tale deformazione, infatti, non è possibile un completo trasferimento degli sforzi dalle fibre alla matrice.

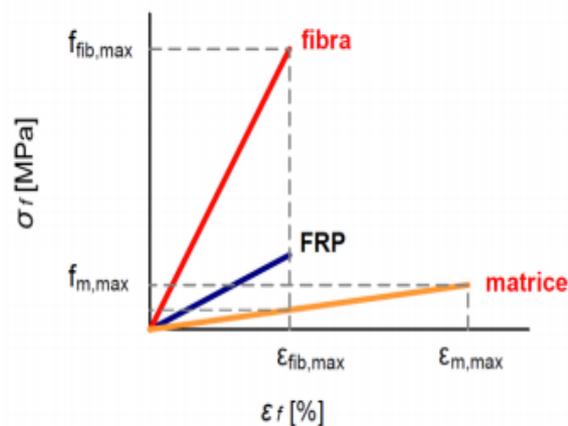


Figura 14. Andamenti qualitativi sforzo-deformazione della sola fibra, della sola matrice e dei FRP

Generalmente, è con l'uso di tecniche di assemblaggio manuale che fanno impiego di lamine pre-impregnate (*hand lay-up*) che si ottengono i migliori risultati nel componente, come l'assenza di difetti di fabbricazione; per queste ragioni, il processo di *hand lay-up*, nonostante il tempo che richiede e il costo della manodopera, è utilizzato per la realizzazione di laminati in impieghi strutturali di punta (aviazione, spazio, sport).

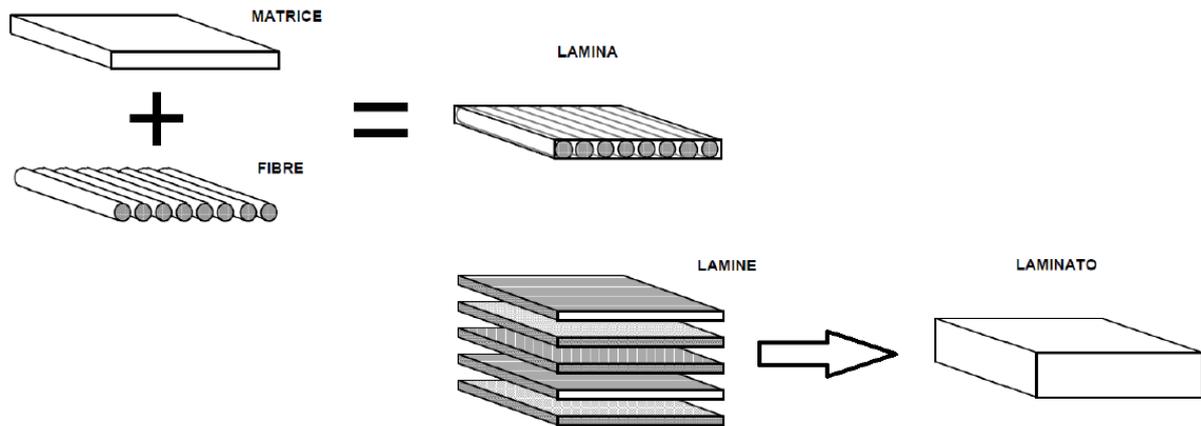


Figura 15. Struttura di una lamina e di un laminato

Ogni lamina (prepreg) è composta da fibre uniassiali o tessuti di fibre che conferiscono proprietà meccaniche anisotrope, ovvero differenti nel piano (caso delle uniassiali), o ortotrope, ovvero simili nelle due direzioni ortogonali nel piano (caso dei tessuti).

Quindi una caratteristica importante che va definita quando si trattano i materiali compositi è l'anisotropia, ovvero la proprietà per la quale un determinato materiale ha proprietà meccaniche che dipendono dalla direzione lungo la quale vengono misurate [10]. La fase di progettazione, per questo motivo, risulta essere molto importante: infatti, ponendo i vari strati di lamine in maniera opportuna è possibile ottenere laminati con proprietà meccaniche vicine a quelle isotrope. In questo modo si ottengono compositi capaci di resistere a sollecitazioni esterne applicate lungo più direzioni [11]. Utilizzando questa strategia di progettazione è possibile ottenere vari tipi di materiali compositi:

- Unidirezionali, avranno tutte le fibre di ogni lamina orientate lungo una sola direzione,
- Simmetrici, in cui ogni lamina avrà un determinato angolo di orientazione, fino a coprire tutte le orientazioni;
- Angle-ply, sono quei laminati per cui ad ogni strato orientato dell'angolo θ corrisponde uno strato orientato dell'angolo $-\theta$ (si tratta quindi di laminati a numero pari di strati con sequenza simmetrica);

- Quasi-isotropo, laminati per il quale la sequenza delle lamine comporta solo delle orientazioni a 0° , $\pm 45^\circ$, 90° ;
- Cross-ply, cioè laminati che hanno strati orientati solo a 0° o 90° .

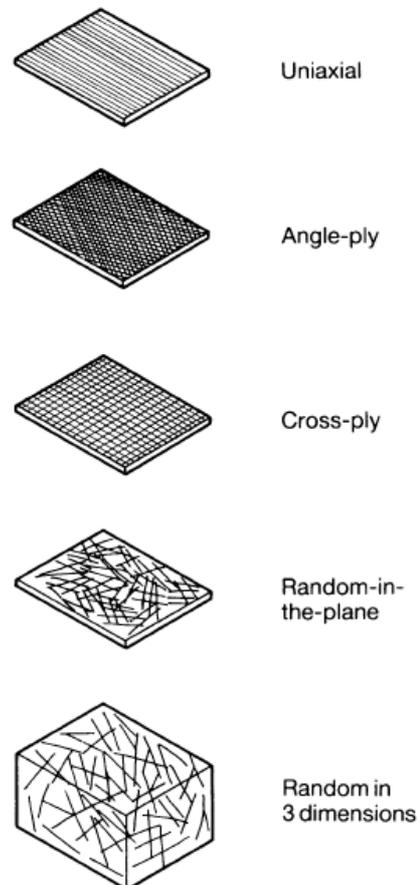


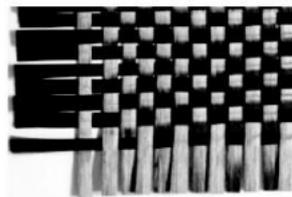
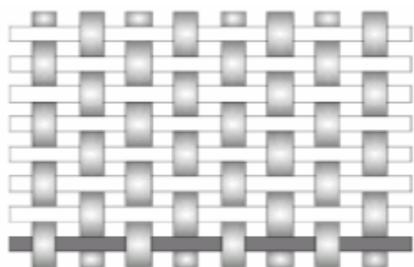
Figura 16. Possibili disposizioni di lamine e fibre in un laminato

Nel caso di rinforzi fibrosi a fibra lunga non unidirezionali, le lamine sono formate da fibre orientate lungo due direzioni, ordito (fibre a 0°) e trama (fibre a 90°), formando veri e propri tessuti. Le fibre sono tessute assieme, il che significa che i fili della trama passano sopra e sotto i fili dell'ordito seguendo un motivo prestabilito [12].

I principali tipi di motivi sono:

- Plain
- Twill
- Satin
- Basket

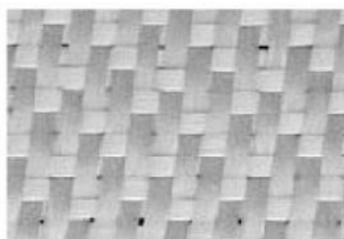
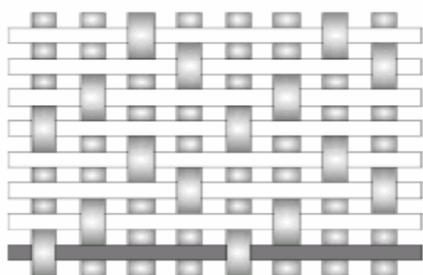
Nel motivo Plain, ogni fascio di fibre (tow) facente parte dell'ordito passa alternativamente sotto e sopra ciascuna fibra di trama. Il tessuto è simmetrico, con buona stabilità e ragionevole porosità.



plain

Figura 17. Motivo Plain

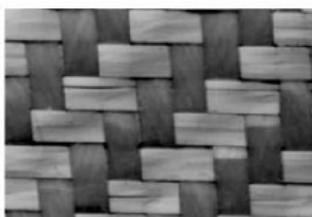
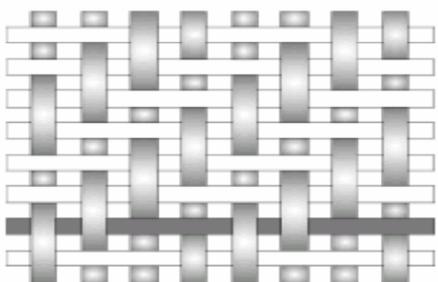
Nel motivo Satin, il numero di "imbracatura"(in genere 4, 5 e 8) è il numero totale di fibre incrociate e passate sotto, prima che la fibra ripeta il motivo. Le trame Satin sono molto piatte. La bassa piegatura conferisce buone proprietà meccaniche. Le trame Satin consentono alle fibre di essere tessute molto vicine ottenendo tessuti con una trama molto stretta.



satin

Figura 18. Motivo Satin

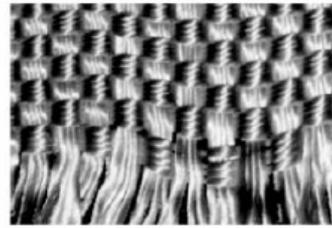
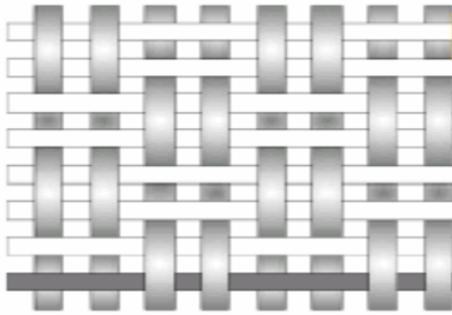
Nel motivo Twill, una o più fibre di ordito si intrecciano alternativamente sopra e sotto due o più fibre di trama in modo regolare e ripetuto. Con una piegatura ridotta, il tessuto ha anche una superficie più liscia e proprietà meccaniche leggermente più alte.



twill

Figura 19. Motivo Twill

Nel motivo Basket, il piano è modificato con due o più fili di ordito che si intrecciano alternativamente con due o più fili di trama. I vantaggi sono la simmetria, la buona stabilità e la sufficiente porosità. Però si avranno proprietà meccaniche non troppo elevate.



basket

Figura 20. Motivo Basket

Ma non esistono solo tessuti formati da fibre bi-direzionali ma anche tessuti unidirezionali (ovvero senza fibre in trama) (**Figura21**). La caratteristica di avere fibre disposte in un'unica direzione, garantisce al materiale un'elevata resistenza lungo la direzione delle fibre, ma un incremento delle proprietà meccaniche ortogonalmente ad esse che, rispetto a quelle della matrice pura, sono praticamente trascurabili.

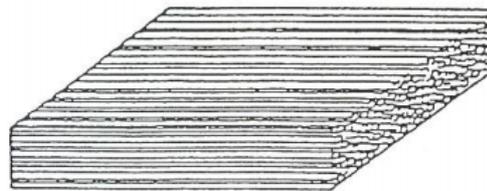


Figura 21. Laminato con tessuti unidirezionali

Il laminato viene preparato a freddo, sovrapponendo i vari strati di pre-impregnato (fase di laminazione). Il laminato così realizzato viene posto in autoclave o in presse scaldanti per reticolare la matrice, applicando vuoto (solo in autoclave), pressione esterna e temperatura. Questa tecnologia permette di ottenere dei componenti meccanici di alto pregio e di buona qualità di produzione, limitando al minimo i difetti di fabbricazione.

1.1.2.1 PROBLEMATICHE TIPICHE DEI FRP

A causa della loro natura laminare, i materiali compositi presentano diverse modalità di cedimento rispetto ai metalli o ad altri materiali convenzionali, le cui cause principali sono legate alla loro anisotropia [13].

La modalità di cedimento più comune è la delaminazione, ovvero il distaccamento delle lamine costituenti. Questo distaccamento avviene proprio a causa della struttura multistrato dei laminati, si genera in modo facilitato nei punti in cui si presentano difetti e in cui si hanno anche tensioni applicate ed è favorito dalla bassa resistenza meccanica nella direzione perpendicolare

alle lamine poiché in tale direzione si ha solo la matrice che ne determina le proprietà meccaniche.

I difetti possono essere presenti nella matrice, sotto forma di micro-vuoti derivanti dal processo di formatura, nelle fibre, oppure, qualora sussistano problemi di adesione tra fibra e matrice anche l'interfaccia fibra-matrice può essere sede di difetti. In assenza di difetti, l'innescò della cricca può avvenire in zone dove gli sforzi sono concentrati, come spigoli e bordi del manufatto, oppure in prossimità di zone che hanno subito lavorazioni meccaniche, come il taglio o la foratura del materiale.

Dopo la generazione di una piccola area di delaminazione, questa tende a propagarsi rapidamente fra una lamina e l'altra poiché fra queste si ha solo la resina, e questa ha proprietà meccaniche inferiori rispetto alle fibre di carbonio, andando ad influire sulle proprietà meccaniche del materiale, provocando in ultima istanza un cedimento strutturale [13].

Da studi micrografici (**Figura 22**) si evince che le cricche non si muovono attraverso le fibre di carbonio, ma si propagano nell'interfaccia fibra-matrice o in zone ricche di matrice [14]. Questo fenomeno è dovuto al fatto che al momento della propagazione, la cricca incontra lo strato costituito dal tessuto di fibre e non riesce ad attraversarlo. Di conseguenza la cricca prosegue il suo percorso nella zona delimitata tra le fibre e matrice, che è caratterizzata da minori proprietà meccaniche e che offre quindi meno resistenza alla sua propagazione.

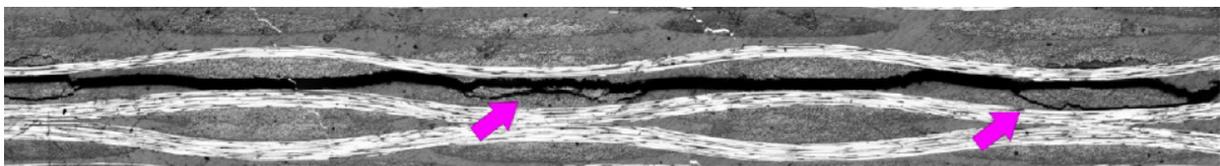


Figura 22. Esempio di propagazione della cricca all'interfaccia matrice rinforzo [14]

I test per lo studio della delaminazione si differenziano per il modo in cui vengono applicati gli sforzi, in particolare si parla di delaminazione di Modo I (Modo di apertura) se viene applicato uno sforzo perpendicolare al piano di propagazione della cricca, di delaminazione di Modo II (Modo di scorrimento o taglio) se viene applicato uno sforzo parallelo al suo piano di propagazione che genera uno scorrimento delle “travi” costituenti, o di delaminazione di Modo III (Modi di lacerazione o strappo) se si ha una delaminazione a “strappo”.

I modi di propagazione principali di una delaminazione, in base al tipo di carico applicato, sono riportati in **Figura 23**.

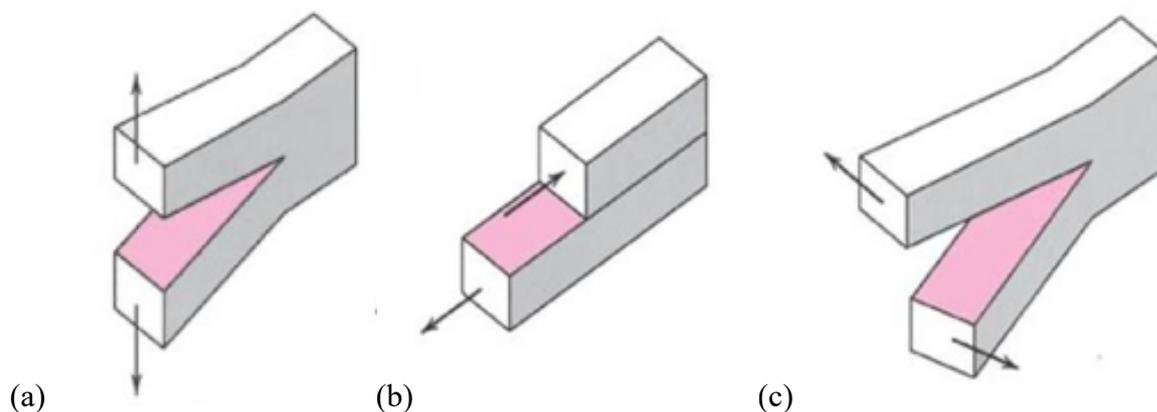


Figura 23. I tre modi di delaminazione più comune nei materiali compositi (a) Modo I (b) Modo II (c) Modo III

Poiché il problema della delaminazione limita notevolmente i campi applicativi dei compositi laminati, sono stati studiati e sviluppati sistemi che aumentano la tenacità a fratture di questi materiali tramite il rallentamento della propagazione della cricca.

Ad oggi sono state sviluppate molte tecniche per affrontare il problema, come il rinforzo della matrice, l'ottimizzazione della sequenza di sovrapposizione degli strati o rinforzi meccanici agenti lungo lo spessore [15].

La sovrapposizione di strati di fibre è stata studiata da Fuoss e collaboratori [16] i quali hanno sviluppato un modello per analizzare lo stato di tensione interno al laminato e valutare il fenomeno della delaminazione sotto carico impulsivo. In questo modello, sono considerati gli effetti di tre parametri sulla resistenza del laminato: raggruppamenti degli strati, angolo di interfaccia e orientamento del singolo strato in relazione ad un angolo fissato. Sono stati ottenuti buoni risultati e importanti linee guida riguardo la progettazione di un materiale composito con sequenza dei laminati con angoli di 45° .

Howard e collaboratori [17] hanno proposto un nuovo metodo per aumentare la resistenza di un laminato sotto diversi tipi di carico usando dei rinforzi a U applicati ai bordi del composito. Nello studio sono state considerate diverse geometrie dei rinforzi. Sperimentalmente, sia applicando un carico statico sia sollecitando a fatica, laminati simmetrici composti da 22 strati di fibra di carbonio/resina epossidica con un rinforzo composto da un solo strato di kevlar, si sono mostrati più resistenti del 130-140% rispetto ai laminati privi di rinforzi, con buon accordo rispetto il valore previsto dall'analisi agli elementi finiti.

Un altro metodo è stato presentato da Partridge [18] in cui spinotti di rinforzo sono stati disposti perpendicolarmente lungo tutto lo spessore del laminato (**Figura 24**). Per determinare

l'efficacia di questo metodo sono stati preparati provini unidirezionali composti da strati di prepeg in fibra di carbonio/resina epossidica, con e senza spinotti di rinforzo. I test sono stati condotti sollecitando i provini in modo I (applicazione di uno sforzo perpendicolare al piano di propagazione della cricca) e in modo II (applicazione di uno sforzo parallelo al piano di propagazione della cricca) ottenendo risultati discreti.



Figura 24. Propagazione di cricca in laminati rinforzati tramite spinotti [18]

Un altro metodo utilizzato per ottenere materiali compositi resistenti a delaminazione è quello di utilizzare matrici di resina epossidica in cui sia presente un rinforzo in fibra di carbonio intrecciata tridimensionalmente (**Figura 25**), poiché risulterà essere un materiale tendenzialmente isotropo.

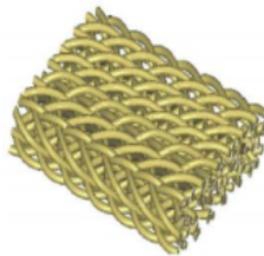


Figura 25. Schema della struttura di un composito intrecciato tridimensionalmente

Altri metodi per aumentare la resistenza alla delaminazione si basano sul concetto di tenacizzazione della matrice, ovvero aumentare la tenacità della matrice senza ridurre in maniera significativa le sue proprietà meccaniche. Ciò può essere effettuato mediante l'uso di:

- Film
- Particelle termoplastiche
- Tessuti nanofibrosi (nanofibre)

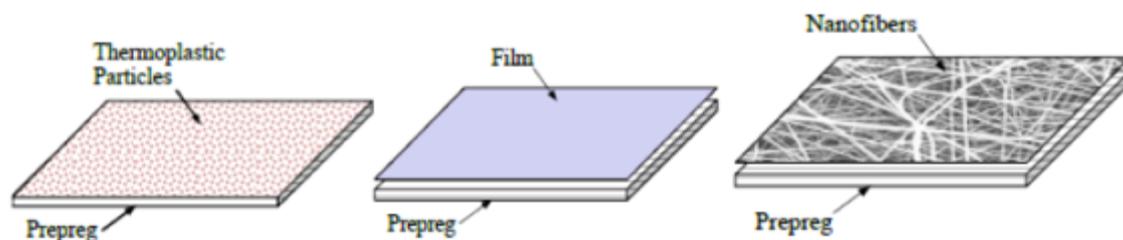


Figura 26. Diversi metodi per aumentare la resistenza alla delaminazione in laminati: intercalazione di particelle, film e nanofibre

L'inserimento di un film, fra i vari strati di laminato, è un metodo per aumentare le proprietà meccaniche del laminato. Tale metodo è stato studiato da Matsuda e collaboratori [25] i quali hanno studiato l'influenza dello spessore di film di polietilene sulla resistenza alla frattura interlaminare di Modo I. In particolare, si è osservato che aumentando lo spessore del film applicato tra gli strati del composito aumentava anche la resistenza alla frattura. Infatti, nei provini con un film di spessore minore il percorso della frattura si presenta principalmente nell'interfaccia tra la zona di interfase, ovvero la zona di contatto fra le due fasi matrice e film, e la zona in cui è presente solo il film, mentre nei provini con film di spessore maggiore il percorso della frattura rimane soprattutto nella zona di interfase.

Lu e collaboratori hanno utilizzato film di polietilene nel piano di mezzeria per la tenacizzazione di laminati CFRP. Hanno notato un notevole aumento della resistenza all'impatto. È stato effettuato anche un test flessionale statico e utilizzando un microscopio si è notato un cambiamento sostanziale nel modo di rottura; il provino vergine mostrava un cedimento causato principalmente da fratture da compressione mentre il provino rinforzato mostrava un cedimento causato per di più da fratture da trazione. Questo è stato attribuito al fatto che, dopo la tenacizzazione, la distribuzione delle forze all'interno del composito cambia notevolmente [26].

In alcuni studi, le matrici epossidiche sono state modificate anche con particelle termoplastiche come il polisolfone (PSU) uno dei materiali termoplastici più conosciuti per il rinforzo delle matrici di resina epossidica [23].

In tale studio si è visto che, il polisolfone era distribuito in maniera omogenea in tutta la resina e si era formata una separazione di fase evidente. L'aumento di resistenza alla frattura ottenuto in questo modo è dovuto proprio alla separazione di fase in quanto le concentrazioni degli sforzi causate dalle sfere di PSU danno origine a deformazioni plastiche assorbendo più energia

durante l'applicazione del carico [24]. Inoltre, quando la frattura si propaga e raggiunge la fase di PSU, questa viene deviata richiedendo una maggior quantità di energia per la propagazione. Membrane nanofibrose presentano interessanti caratteristiche come: elevatissimo rapporto superficie/volume, buona flessibilità, elevata porosità con pori di dimensione ridotta e migliori caratteristiche meccaniche come rigidità e resistenza alla trazione. L'uso di nanofibre intercalate tra le lamine del composito è stato proposto inizialmente come brevetto da Dzenis e Reneker [19], i quali hanno utilizzato una membrana di nanofibre polimeriche ottenute tramite processo di elettrofilatura, dimostrando che un laminato rinforzato tramite nanofibre polimeriche elettrofilate poste tra due o più strati del composito è caratterizzato da una migliore resistenza alla delaminazione.

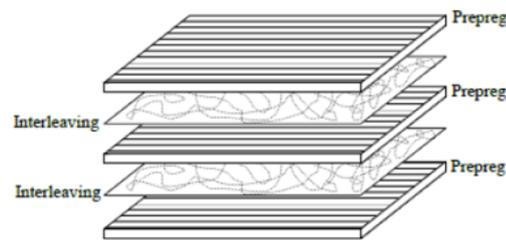


Figura 27. Sequenza di laminazione con l'intercalazione di un tessuto nanofibroso

Brugo e collaboratori, [20] ha accuratamente approfondito l'effetto rinforzante di nanofibre di Nylon 6,6, studiando la resistenza a frattura di Modo I a fatica di CFRP rinforzati: dai test si è visto che utilizzando tali nanofibre la resistenza a frattura è aumentata del 124%, mentre nei test a fatica del 96%.

Inoltre, dallo studio delle micrografie, è emerso che le nanofibre modificano il percorso di propagazione delle cricche: queste infatti forzano la cricca a passare attraverso diverse interfacce, con un movimento a zig-zag che causa un aumento dell'energia necessaria alla propagazione.

Un altro studio tiene in considerazione il rinforzo del materiale composito con le nanofibre di Nylon 6,6. In tale studio Palazzetti e Zucchelli [21] hanno valutato l'effetto di rinforzo di queste nanofibre di Nylon 6,6 più precisamente la resistenza alla frattura e la risposta ai carichi impulsivi in laminati CFRP. Sono stati considerati molti parametri come il diametro delle nanofibre, lo spessore del tappetino nanofibroso posto tra lamine e la disposizione delle fibre; in questo studio hanno considerato due diversi provini rinforzati: uno che prevedeva l'introduzione del polimero tra gli strati più esterni del provino e uno in cui il materiale di rinforzo era posto nella parte inferiore. Entrambi i provini sono stati soggetti a carichi statici e

dinamici per valutare la rigidità, la frequenza propria e lo smorzamento. Gli esperimenti hanno fatto luce sull'effetto delle nanofibre riguardo le proprietà statiche e dinamiche nel caso di carichi impulsivi. I risultati hanno mostrato che la rigidità dei provini modificati è calata del 10% mentre il fattore di smorzamento è aumentato del 160%. Si è registrato inoltre un calo dell'8% della forza di picco e un 14% in meno di energia assorbita rispetto ai provini vergini. In un altro studio, sempre Palazzetti e Zucchelli [22] hanno esaminato l'influenza delle nanofibre in Nylon 6,6 sulla resistenza alla frattura di modo I e II. Le nanofibre hanno aumentato del 23% la capacità di assorbimento di energia meccanica e circa del 5% la resistenza alla frattura di modo I. I test sulla resistenza alla frattura di modo II hanno rivelato un aumento della forza massima prima della rottura completa del provino pari al 7% e un aumento dell'8% dell'energia meccanica assorbita durante la propagazione della cricca. Entrambe le tipologie di test sono state monitorate tramite la tecnica ad emissioni acustiche tramite la quale si è compreso che l'introduzione delle nanofibre ha portato ad un'attenuazione della crescita delle cricche all'interno della matrice.

Nonostante i suddetti metodi abbiano portato a miglioramenti nelle proprietà meccaniche dei laminati, l'utilizzo di nanofibre risulta più performante.

1.1.3 DAMPING

Le vibrazioni sono indesiderabili per le strutture, per la stabilità strutturale, durabilità (in particolare resistenza a fatica) e riduzione del rumore. Le vibrazioni destano preoccupazione sia in grandi strutture come i velivoli, che in piccole strutture come nel campo elettronico. La riduzione delle vibrazioni può essere ottenuta aumentando la capacità di smorzamento (damping) del materiale utilizzato.

La capacità di smorzamento è, in misura più o meno elevata, sempre presente in materiali polimerici, essendo una conseguenza della loro caratteristica viscoelasticità (si definiscono viscoelastici quei materiali che mostrano comportamenti intermedi tra un solido elastico e un liquido viscoso). Nei materiali plastici le vibrazioni non si propagano completamente, ma vengono in parte assorbite. Ad esempio, gli scafi di barche in materiale plastico non propagano le stimolazioni esterne e non trasmettono il rumore dei macchinari verso l'esterno [27].

La capacità di smorzamento di una struttura può essere ottenuta con metodi passivi o attivi.

I metodi passivi sfruttano la capacità intrinseca di determinati materiali di assorbire l'energia vibrazionale, ad esempio, attraverso la deformazione meccanica, fornendo così la dissipazione dell'energia passiva.

I metodi attivi, invece, fanno uso di sensori e attuatori per sopprimere le vibrazioni in tempo reale [28].

A causa del loro comportamento viscoelastico, i polimeri (in particolare i termoplastici) possono fornire smorzamento (la gomma è particolarmente nota per la sua capacità di smorzamento, tuttavia, avendo bassa rigidità, non ha un modulo alto quindi un quantitativo elevato di gomma può portare a un abbassamento eccessivo della rigidità del materiale composito) [29].

Altri polimeri con caratteristiche smorzanti sono:

- politetrafluoroetilene (PTFE o Teflon) [30]
- Poliuretani (PU) [31]
- blend di polipropilene / gomma butilica [32]
- blend di polivinilcloruro / polietilene clorurato / gomma naturale con resina [33]
- blend di nylon-6 / polipropilene [34]

In generale, gli elastomeri e altri materiali termoplastici amorfi con una temperatura di transizione vetrosa al di sotto della temperatura ambiente sono interessanti per lo smorzamento.

In relazione ai materiali compositi laminati, gli interstrati polimerici viscoelastici tra le lamine di fibre continue sono spesso utilizzati per lo smorzamento [35].

Tuttavia, la presenza dell'interstrato diminuisce la rigidità del composito, in particolare quando la temperatura è alta. L'uso di filamenti di carbonio al posto dell'interstrato viscoelastico allevia questo problema ed è particolarmente attraente quando la temperatura è elevata [36].

Tuttavia, la viscoelasticità non è l'unico meccanismo per smorzare. Difetti come dislocazioni, confini di fase, confini di grano e varie interfacce contribuiscono anche allo smorzamento, riuscendo a dissipare l'energia mediante meccanismi come spostamenti dei difetti. Pertanto, la microstruttura influisce notevolmente sulla capacità di smorzamento di un materiale [37]. Per capire questo effetto smorzante bisogna considerare una deformazione di scorrimento di frequenza angolare ω generata in un campione:

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$$

per un materiale viscoelastico la risposta in termini di sforzo generato è ancora sinusoidale ma fuori fase dell'angolo δ con la deformazione:

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

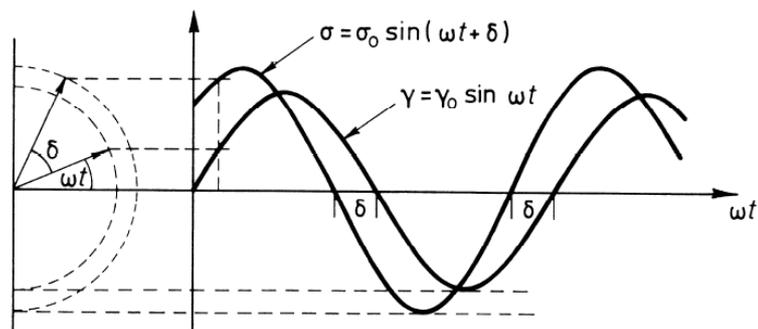


Figura 28. Sfasamento della curva di deformazione γ rispetto al carico applicato σ

Tramite un trattamento matematico è possibile separare l'equazione dello sforzo in una componente elastica, in fase con la deformazione ($\delta=0^\circ$), ed una viscosa, completamente fuori fase rispetto alla deformazione ($\delta = 90^\circ$).

$$\sigma = \gamma_0 (G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t)$$

dove G' rappresenta il modulo elastico, detto conservativo, mentre G'' il modulo dissipativo (comportamento puramente viscoso del materiale). Il modulo G' è detto conservativo poiché la componente di sforzo ad esso associata non comporta dissipazione di energia. Il modulo G'' , invece, è correlato ad una componente di sforzo che comporta dissipazione di energia sotto forma di calore. Il rapporto tra il modulo dissipativo e conservativo è definito come il fattore di dissipazione ed esprime la capacità di smorzamento del un materiale.

I polimeri che mostrano maggiore capacità di smorzamento sono le gomme che, grazie alla capacità di dissipare l'energia meccanica applicata sotto forma di energia termica, presentano un modulo dissipativo elevato. Inoltre, le gomme, avendo una temperatura di transizione vetrosa inferiore alla temperatura ambiente, possiedono valori di $\tan \delta$ (ovvero $\tan \delta = G''/G'$, cioè il fattore di dissipazione discusso in precedenza) elevati anche a temperatura ambiente; caratteristiche che permettono l'utilizzo dei materiali gommosi con lo scopo di aumentare la proprietà di smorzamento.

Il comportamento dinamico dei polimeri è legato direttamente ai diversi moti molecolari possibili. I moti che si manifestano istantaneamente in seguito ad una sollecitazione, come le distorsioni di angoli e lunghezze di legame, si esprimono attraverso G' ; mentre i meccanismi associati a riarrangiamenti conformazionali delle macromolecole, chiamati rilassamenti, provocano un aumento del modulo dissipativo. Perciò seguendo i valori di G' e G'' in funzione della temperatura a ω costante è possibile identificare i rilassamenti che avvengono nel materiale, primo fra cui la transizione vetrosa. A basse temperature sono possibili solo deformazioni associate a cambiamenti di angoli e lunghezze di legame (valori elevati di G').

Con l'aumento di T si osserva un leggero calo di G', per effetto dell'espansione termica del materiale. Quando la temperatura è tale da attivare un determinato moto molecolare si ha una caduta del valore di G' e la curva di tan δ presenta un massimo ed è possibile determinare le proprietà smorzanti di un polimero prima, durante e dopo la transizione vetrosa tramite l'andamento di tan δ in funzione di T e ω.

1.2 PROPRIETA' DI PCL, PEO, NYLON 6,6, GRAFENE E LORO IMPIEGO SOTTO FORMA DI NANOFIBRE IN COMPOSITI

1.2.1 POLICAPROLATTONE (PCL)

Il poli(ε-caprolattone) (PCL), (**Figura 29**), è un poliesteri semicristallino sintetizzato da fonte fossile, con buona stabilità strutturale e buone proprietà meccaniche. Il PCL presenta bassa bioattività ed energia superficiale grazie alla sua elevata idrofobicità, non è tossico, è biodegradabile (per biodegradabile si intende una sostanza che è in grado di subire decomposizione generando anidride carbonica, metano, acqua, composti inorganici o biomassa, in cui il meccanismo predominante è l'azione enzimatica dei microorganismi; perché un polimero possa essere definito biodegradabile è necessario che degradi per il 90% in meno di 6 mesi), ha una temperatura di fusione di circa 60°C e una di transizione vetrosa intorno ai -60°C, entrambe a pressione ambiente [39].

La sintesi del PCL può avvenire attraverso differenti meccanismi di polimerizzazione: anionica, cationica e di coordinazione. Il peso molecolare, l'indice di polidispersione e la natura dei gruppi terminali dipendono dal tipo di reazione di polimerizzazione. Il PCL generalmente viene preparato per apertura del ciclo dell'ε-caprolattone (**Figura 29**), ring opening polymerization (ROP), usando un alcool mono-, di-, multifunzionale come iniziatore in presenza di un centro di coordinazione metallico (Sn, Zn, Al), tipicamente originato da composti come Sn(etilesanoato)₂ (gli alcossidi metallici sono eccellenti iniziatori della polimerizzazione anionica di monomeri eterociclici). La polimerizzazione anionica di tipo 'vivente' è il metodo più versatile per preparare il PCL e i suoi copolimeri con alte conversioni e con bassi indici di polidispersione ($M_w/M_n=1,2$) [40].

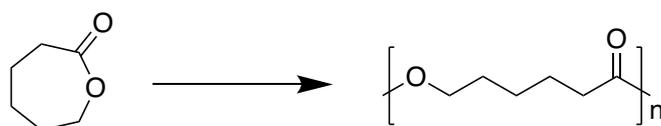


Figura 29. Polimerizzazione del caprolattone per formare il poli(ε-caprolattone) (PCL)

Il PCL a temperatura ambiente è solubile in cloroformio, diclorometano, tetraidrofurano (THF), toluene, poco solubile in acetone, acetato di etile, dimetilformammide e acetonitrile, mentre non è solubile in alcoli, etere di petrolio, etere etilico ed acqua [41].

Molti microorganismi in natura riescono a smaltire il PCL, che si degrada a diverse velocità a seconda delle condizioni dell'ambiente e di caratteristiche chimico-fisiche quali cristallinità e lunghezza di catena. Ad alte temperature la degradazione di questa plastica avviene per idrolisi. Trova applicazioni in adesivi, agenti compatibilizzanti e pellicole. L'uso più comune di policaprolattone come additivo è nella produzione di poliuretani speciali.

Il PCL è spesso usato come additivo per altri polimeri, avendo un basso punto di fusione, è usato come una plastica in grado di essere modellata a mano, utile per la prototipazione, la riparazione di parti in plastica e artigianato. Ha anche ricevuto grande attenzione per il suo uso come biomateriale per gli impianti nel corpo umano. I policaprolattone conferiscono una buona resistenza all'acqua, agli oli, ai solventi e al cloro nei poliuretani.

L'inserimento di nanofibre di PCL all'interno di compositi CFRP con matrice epossidica ha mostrato un miglioramento nelle proprietà di smorzamento rispetto agli stessi compositi con la sola resina epossidica.

È possibile produrre nanofibre di PCL con diverse concentrazioni di ossido di grafene mediante electrospinning. L'incorporazione dell'ossido di grafene nelle nanofibre di PCL porta ad avere proprietà meccaniche e termiche migliori [42].

1.2.2 POLIETILENOSSIDO (PEO)

Il polietilenoossido (PEO), (**Figura 30**), è un polietere lineare ad alto grado di cristallinità (fino al 85%) nella cui fase cristallina assume prevalentemente una configurazione elicoidale. È un polimero non tossico, biodegradabile, solubile in acqua e in molti solventi organici e ha un costo basso [43].

Viene ottenuto per polimerizzazione del glicole etilenico e/o dell'etilenoossido (epossido) (**Figura 30**). La catena polimerica si può quindi riassumere con l'intercalazione di un ossigeno ogni due metilene (**Figura 30**).

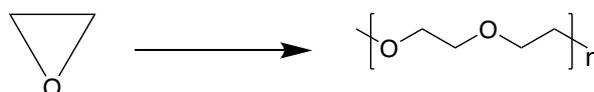


Figura 30. Polimerizzazione dell'etilene ossido per formare il polietilenoossido (PEO)

Il PEO riesce a formare legami idrogeno sia con la resina epossidica che con l'ossido di grafene, limitando in tal modo la mobilità delle catene di PEO quando si ha formazioni di blend. Questo porta a una variazione notevole dell'entalpia di fusione della blend PEO/grafene/ resina epossidica (**Figura 31**) [44].

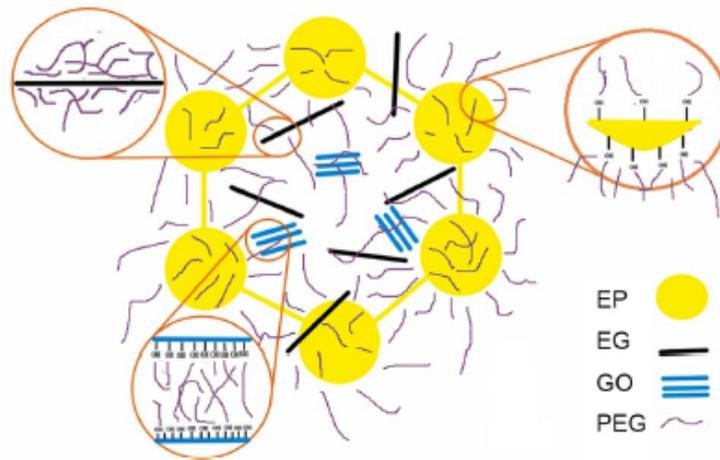


Figura 31. Interazioni fra resina epossidica/ossido di grafene/PEO/grafene [44]

Negli ultimi anni le nanofibre di PEO, prodotte mediante elettrofilatura, sono state molto utilizzate come rinforzo in molti tipi di matrici. Ad esempio, compositi con matrice epossidica rinforzati con nanofibre di PEO hanno mostrato una migliore stabilità termica e una migliore stabilità delle proprietà meccaniche, come resistenza a frattura, rispetto a compositi a matrice epossidica rinforzati con PEO in polvere e/o compositi con la sola resina epossidica. Questo aumento delle proprietà meccaniche è spiegato da una maggiore area superficiale (che comporta maggiori interazioni PEO-resina epossidica) nelle nanofibre di PEO rispetto alle polveri di PEO [45].

In uno studio condotto da Lee e collaboratori [46] è stato mostrato come sia possibile legare al PEO il grafene aumentando la conducibilità elettrica del polimero.

L'inserimento del PEO nella resina epossidica porta notevoli miglioramenti nelle proprietà meccaniche e nella resistenza alla frattura della resina epossidica grazie alla buona adesione fra le fasi, data dai legami idrogeno che si formano fra resina e PEO. Le proprietà delle resine epossidiche altamente reticolate, inoltre, vengono mantenute o addirittura migliorate aggiungendo varie percentuali in peso di PEO. Nel caso in cui, però, venisse aggiunto troppo PEO, queste proprietà tenderebbero a calare: all'aumentare della percentuale di PEO si ha anche un abbassamento del valore della temperatura di transizione vetrosa della blend

PEO/resina epossidica e tutto ciò può essere spiegato dal fatto che il PEO, probabilmente, funge da plastificante [47].

1.2.3 NYLON 6,6

Il nylon 6,6 è una poliammide semicristallina (**Figura 32**). Nasce dalla polimerizzazione a stadi in cui il monomero scompare velocemente e il peso molecolare aumenta all'aumentare della conversione. Industrialmente, si prepara utilizzando esametildiammina e acido adipico (**Figura33**) questo garantisce un grado maggiore di polimerizzazione.

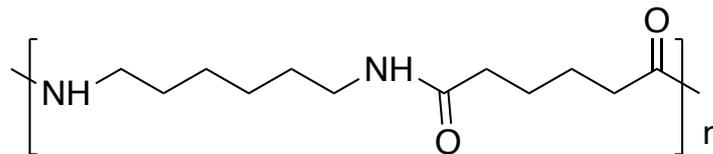


Figura 32. Unità ripetitiva del nylon 6,6

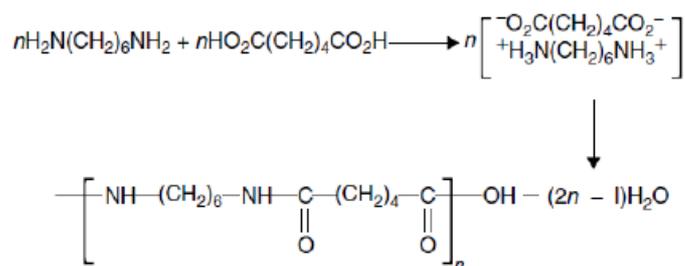


Figura 33. Sintesi Nylon 6,6 partendo da esametildiammina e acido adipico

Il polimero ha una temperatura di fusione di circa 265 °C ed è solubile in solventi come acido formico, miscele solventi acetone/TFA [20, 67]. È una delle fibre sintetiche più utilizzata negli ultimi anni in campo tessile: nelle poliammidi, infatti, i numerosi legami a idrogeno inter-catena dovuti alla presenza dei gruppi -CO-NH- danno origine ad intense forze di coesione intermolecolare alla base delle notevoli proprietà meccaniche. Il nylon 6,6 è comunque igroscopico a causa dei gruppi polari e questo ne migliora la resistenza agli urti, infatti la presenza di acqua al suo interno ne aumenta la tenacità, ma al contempo ne riduce la rigidità. Questo polimero è particolarmente adatto allo scopo di rinforzare le matrici di resina epossidica, poiché:

- mostra un'elevata temperatura di fusione, che consente alle nanofibre di mantenere la loro morfologia durante il processo di indurimento del laminato
- possiede ottime caratteristiche meccaniche rispetto ad altri polimeri

- il costo del polimero e dei suoi relativi solventi non è eccessivamente elevato
- la viscosità della soluzione è abbastanza bassa da renderla ben processabile
- mostra una buona compatibilità con le resine epossidiche

Le nanofibre di Nylon all'interno dei FRP ne migliorano le proprietà dinamiche e aumentano la resistenza ai danni da impatto, aumenta la resistenza alla frattura e la resistenza alla delaminazione [48].

1.2.4 GRAFENE

Il grafene è composto da atomi di carbonio ibridati sp^2 organizzati in una geometria esagonale planare a nido d'ape bidimensionale (2D) con spessore di un atomo di carbonio; questa unità fondamentale è ripetuta a formare una struttura planare chiamata "foglio".

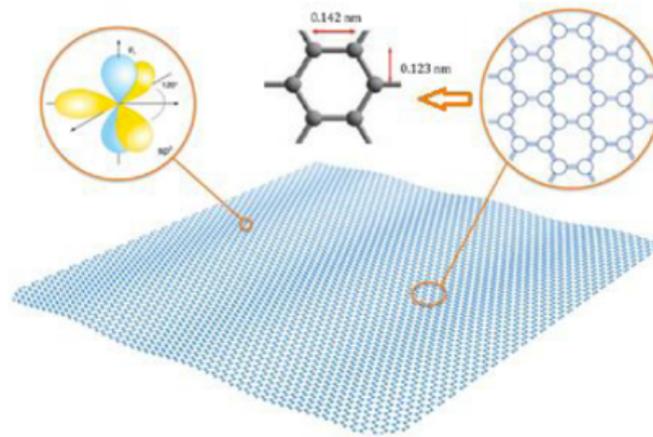


Figura 34. Reticolo cristallino esagonale a "nido d'ape"

Sopra e sotto il piano si trovano i doppi legami coniugati, responsabili delle proprietà del materiale. È il blocco di partenza per altri materiali grafiteici come i fullereni (0D), nanotubi (1D) o la grafite (3D), ovvero fogli impilati di grafene (**Figura 35**).

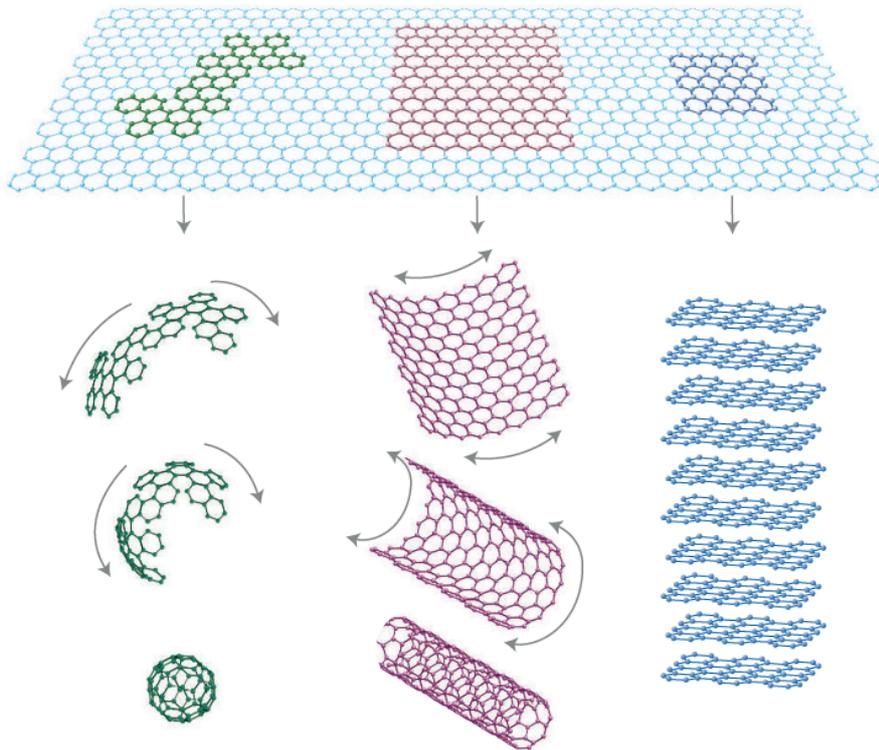


Figura 35. Grafene e suoi derivati come fullereni, nanotubi, grafene

Il grafene ed i suoi derivati hanno raccolto un enorme interesse da parte della comunità scientifica focalizzando la ricerca sulle loro possibili applicazioni negli ultimi anni, in svariati campi come quello biomedicale e ingegneristico [49].

I fogli di grafene, pur essendo tutti uguali nella superficie, mostrano due diversi tipi di bordo:

- a) armchair, dove metà della sagoma dell'esagono è esposta
- b) zig – zag, dove solo gli spigoli sono esposti

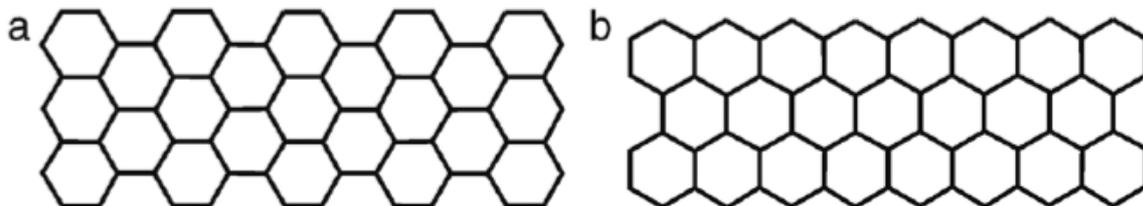


Figura 36. (a) Struttura Armchair (b) Struttura a zig-zag

Il grafene è un materiale a singolo strato, tuttavia esistono campioni con più strati, fino a un massimo di 10 strati; superati i 10 strati si parla di grafite.

Il grafene ha suscitato molto interesse grazie a:

- eccellenti proprietà meccaniche

- ottime proprietà ottiche come la trasparenza (che va diminuendo all'aumentare degli strati)
- alta conducibilità elettrica e termica

Le elevate proprietà del grafene sono principalmente dovute alla combinazione di due fattori:

- 1) La perfezione strutturale, data da legami forti ma al contempo flessibili, disposti in una struttura cristallina di atomi di carbonio priva di difetti;
- 2) L'elevatissima mobilità degli elettroni dovuta alla presenza della sequenza di orbitali π coniugati tra loro.

I metodi principali per la produzione di fogli di grafene si possono raggruppare come segue:

- metodi top-down, ovvero mediante esfoliazione di strati di grafite si ottengono singoli fogli di grafene (**Figura 37**).
- metodi bottom-up, ovvero un metodo in cui si parte da un atomo di carbonio e si arriva al foglio grafene mediante trattamenti termici e di deposizione (**Figura 37**).

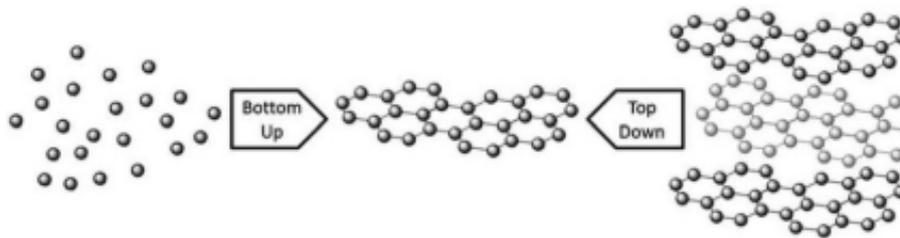


Figura 37. Metodi di produzione di un singolo foglio di grafene, Bottom Up e Top Down

L'utilizzo di grafene come modificatore di matrici polimeriche ha portato a un notevole miglioramento delle proprietà delle stesse. L'uso di questo derivato carbonioso per modificare resine epossidiche garantisce un miglioramento delle proprietà termo-meccaniche della resina, nonostante sia stato evidenziato come il grafene non interagisce chimicamente con la resina stessa, bensì espleti la sua azione prevalentemente come un additivo termicamente conduttivo che quindi aiuta anche ad evitare fenomeni di surriscaldamento (questi sono un effetto tipico durante la produzione dei compositi spessi). Questo surriscaldamento porta alla formazione dei difetti all'interno del materiale composito provocando un calo drastico delle proprietà meccaniche [50].

In un altro studio è stato preparato un nano-composito con matrice polimerica di polietilentereftalato (PET) rinforzato con strati di grafene, ottenendo un materiale con proprietà meccaniche, come resistenze a frattura e deformazione a rottura, superiori a quelle del solo

PET. Mediante questo studio si è potuto ipotizzare la produzione di nuovi materiali economici con rigidità, resistenza e duttilità superiori [51].

1.2.4.1 OSSIDO DI GRAFENE (GO)

Uno dei derivati principali del grafene è l'ossido di grafene (GO) la cui struttura (**Figura 38**), sempre a nido d'ape, presenta delle modifiche superficiali tali da portare variazioni nelle proprietà chimiche, termiche e elettriche, rispetto a quelle del grafene puro; queste modifiche sono rappresentate da gruppi funzionali contenenti atomi di ossigeno come gruppi idrossilici ed epossidici sul piano basale e gruppi carbossilici come acidi carbossilici, aldeidi e/o chetoni sui bordi del foglio di grafene, la struttura non sarà pertanto composta da soli atomi di carbonio ibridizzati sp^2 [81] ma saranno presenti atomi di carbonio ibridizzati sp^3 , saranno anche presenti difetti come vacanze all'interno della struttura [83]. La presenza di questi atomi di carbonio ibridizzati sp^3 porta alla formazione di legami covalenti i cui atomi sono in parte planari e in parte tetraedrici perdendo così la struttura aromatica e rendendo il materiale non conduttivo.

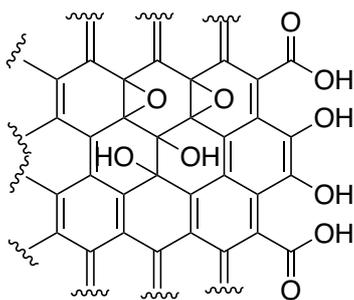


Figura 38. Struttura ossido di grafene (GO)

Il metodo principale per la produzione dell'ossido di grafene è il metodo Hummer [78], in cui viene effettuata una ossidazione esfoliativa, in ambiente fortemente acido, degli strati di grafene, favorendo così la comparsa sul piano e sui bordi dei gruppi funzionali. Negli anni sono state sviluppate nuove metodologie per la produzione dell'ossido di grafene come processi elettrolitici o attraverso ossidazione con torcia al plasma; il metodo di Hummer, però, risulta essere quello con maggior efficienza.

Le strutture ipotizzate negli anni riconducibili all'ossido di grafene sono state molte, ma la struttura determinata mediante il modello di Lerf-Klinowski [79] risulta essere la migliore (**Figura 38**); in tale modello si ha una struttura caratterizzata da gruppi idrossilici, epossidici e da doppi legami largamente distribuiti. La struttura dell'ossido di grafene risulta essere composta da strati impaccati l'uno all'altra e mantenuti insieme mediante interazioni a idrogeno che si instaurano fra i gruppi funzionali presenti sui piani di due strati adiacenti.

L'ossido di grafene ha una elevata dispersione in soluzione [80] e questa dipende non solo dal solvente, come l'acqua che riesce a intercalarsi fra gli strati, ma anche dal numero di gruppi funzionali presenti sul piano, che al loro volta dipenderanno dal processo utilizzato per la produzione e da quello di purificazione.

1.2.4.2 OSSIDO DI GRAFENE RIDOTTO (RGO)

L'ossido di grafene ridotto (RGO) (**Figura 39**), risulta essere una via di mezzo fra il grafene "puro" e l'ossido di grafene poiché la struttura, sempre a nido d'ape, non possiederà più lo stesso numero di gruppi funzionali sul piano basale ma conterrà comunque i gruppi carbossilici sui bordi del foglio; è conduttivo quasi quanto il grafene "puro" poiché il numero di atomi ibridizzati sp^3 è notevolmente inferiore rispetto a quello presente nell'ossido di grafene [82].

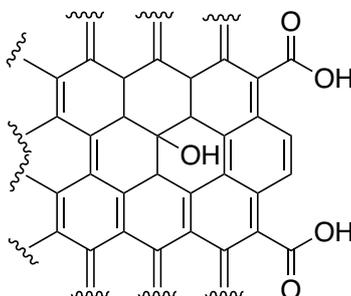


Figura 39. Struttura ossido di grafene ridotto (RGO)

Il precursore dell'ossido di grafene ridotto è l'ossido di grafene, nel quale i gruppi funzionali vengono eliminati durante il processo di produzione in cui si effettua una esfoliazione riduttiva ai vari strati dell'ossido di grafene utilizzando cicli di ultrasuoni e cicli di agitazione meccanica [77], ottenendo così un materiale con proprietà, elettriche e termiche, molto simili a quelle del grafene "puro".

1.2.5 NANOFIBRE CON GRAFENE E GRAFENE OSSIDO

Viste le dimensioni ridotte dei foglietti di grafene, si può ipotizzare che l'uso di questo additivo possa essere applicato anche alla modifica delle strutture nanofibrose, che hanno dimensioni nell'ordine di grandezza dei foglietti stessi.

Song insieme ai suoi collaboratori ha effettuato uno studio approfondito su nanofibre di PCL prodotte mediante il processo di electrospinning con diverse percentuali in peso di ossido di grafene (GO).

L'incorporazione dell'ossido di grafene all'interno delle nanofibre di PCL ha migliorato le proprietà termiche e meccaniche delle nanofibre grazie alle interazioni GO e PCL e alle proprietà intrinseche dell'ossido di grafene.

I migliori risultati dal punto di vista morfologico (**Figura 40**) e prestazionale (**Figura 41**) si sono raggiunti con basse percentuali in peso di ossido grafene ovvero 0,1 e 0,3% grazie a una buona dispersione dei vari fogli di ossido di grafene; tuttavia, le prestazioni sono diminuite con l'ulteriore aggiunta di ossido di grafene, ovvero con concentrazioni di ossido di grafene pari allo 0,5% e al 1% in peso [66].

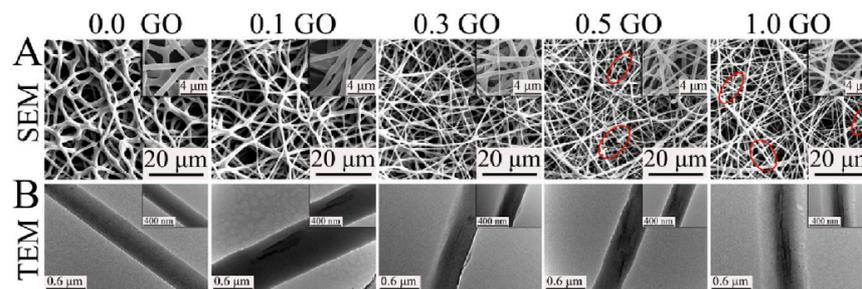


Figura 40. Immagini TEM e SEM di nanofibre PCL/GO a diverse percentuali in peso di GO [66]

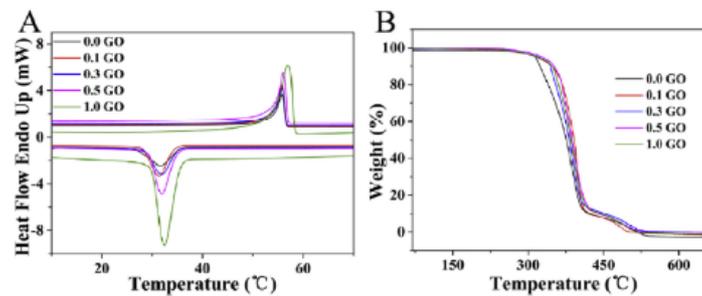


Figura 41. Variazioni delle proprietà termiche delle nanofibre PCL/GO a diverse percentuali in peso di GO, misure DSC e TGA [66]

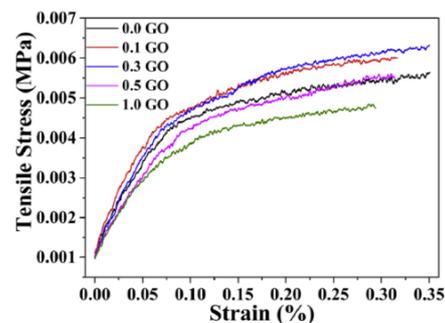


Figura 42. Andamento delle curve sforzo-deformazione delle nanofibre PCL/GO con varie percentuali di GO [66]

In uno studio condotto da Mazzocchetti e dal suo gruppo sono state prodotte nanofibre di Nylon 6,6 caricate con diverse quantità di grafene (G) ottenendo fibre di buona qualità e con buoni diametri medi (**Figura 43**), e per farlo è stato utilizzato un sistema solvente ottimizzato adatto sia all'electrospinning che alla dispersione del grafene. Dalle prove effettuate è stato dimostrato che il contenuto di grafene influenza fortemente il diametro della fibra, in particolare a quantità molto basse di esso. È stato anche dimostrato che la presenza di grafene favorisce la formazione di cristalli anche quando l'assottigliamento delle fibre e il processo di electrospinning lo dovrebbero, in teoria, ostacolare. Inoltre, è stato proposto un nuovo modello fenomenologico per l'interpretazione del comportamento meccanico di tali membrane nanofibrose: in questo quadro è stato osservato un contributo del grafene, che influenza le fasi iniziali di deformazione in cui le fibre si allungano, scivolano l'una sull'altra e si riorientano [67].

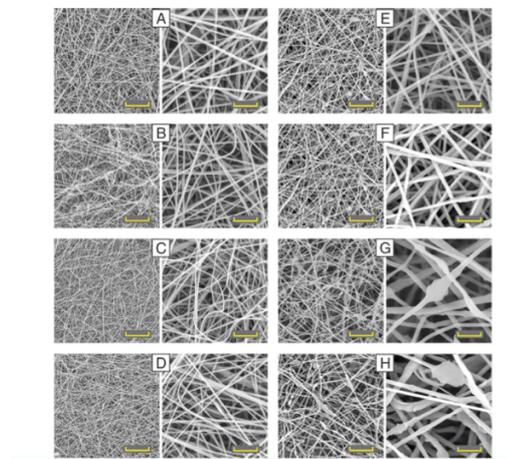


Figura 43. Immagini SEM di nanofibre di Nylon 6,6 con varie percentuali di grafene [67]

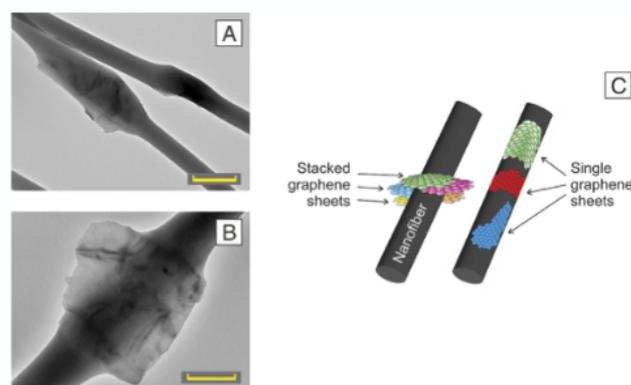


Figura 44. (A) SEM nanofibra di Nylon 6,6 con 5% in peso di grafene (B) SEM nanofibra di Nylon 6,6 con 15% in peso di grafene (C) Immagine nanofibra di Nylon con posizionamenti possibili foglietti grafene [67]

In un altro studio condotto da Mazzocchetti e collaboratori, sono state prodotte nanofibre di poli(L-lattide) (PLLA) con varie percentuali di grafene che sono poi state utilizzate in una

matrice di poli (butilene succinato) (PBS) mediante la tecnica di stampaggio termo pressato. I risultati hanno mostrato che la matrice PBS non ha un comportamento termico modificato in presenza di PLLA e grafene. Al contrario, la resistenza alla trazione dei compositi è stata gradualmente migliorata con l'aggiunta di membrane in PLLA e il miglioramento è stato trovato proporzionale al numero di strati di PLLA e alla quantità di grafene aggiunta. Il potenziale di questo sistema di rinforzo multicomponente è evidenziato dall'incremento del 21% della resistenza alla trazione [72].

In uno studio condotto da Li e da suoi collaboratori è stato introdotto grafene (PEG-rG) funzionalizzato con Polietilenglicole ammino-terminato (PEG-NH₂) in una resina epossidica come nanostruttura Core-Shell per la preparazione di un composito dielettrico a base epossidica. Facendo ciò la resina ha ottenuto migliori proprietà elettriche attribuite a una buona distribuzione del grafene e un incremento delle proprietà meccaniche [69].

Un altro studio si è focalizzato su nanofibre di polivinil alcol (PVA) con grafene. Tale studio ha mostrato una variazione morfologica e prestazionale in tali nanofibre modificate con grafene (**Figura 45**), come ad esempio una buona distribuzione dei diametri medi e un aumento della conducibilità di tali nanofibre

È stata anche valutata la possibile applicazione di nanofibre di PVA e grafene in campo biomedicale [70].

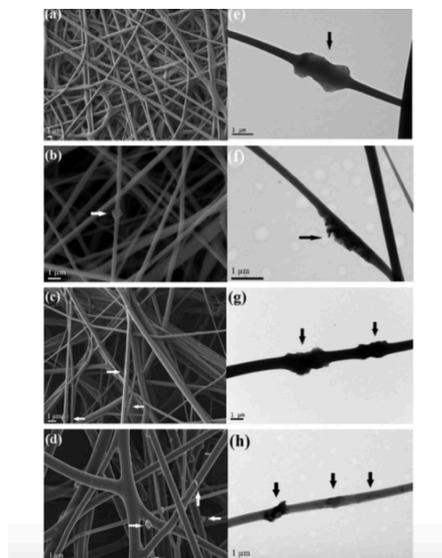


Figura 45. Immagine SEM di nanofibre di PVA con diverse percentuali in peso di grafene [70]

1.3 ELECTROSPINNING

L'elettrofilatura, o elettrofilatura, è attualmente l'unica tecnica che consente la fabbricazione di fibre continue con diametri fino a pochi nanometri. Il metodo può essere applicato a polimeri sintetici e naturali, leghe polimeriche e polimeri caricati con cromofori, nanoparticelle o agenti attivi, nonché su metalli e ceramiche. Le fibre con architetture complesse, come le fibre core-shell o le fibre cave, possono essere prodotte con speciali metodi di elettrofilatura [61].

L'elettrofilatura non è impiegata solo nei laboratori universitari, ma viene anche sempre più applicata in campo industriale. L'ambito di applicazione, in campi diversi come l'optoelettronica, la tecnologia dei sensori, in catalisi e in medicina, è molto ampio. L'elettrofilatura è una tecnica che nasce nei primi anni del '900, ma è solo dagli anni '70 che fu utilizzata commercialmente per produrre fibre con diametro inferiore a 1 μm [52]. L'attenzione accademica per questo metodo arrivò solo nei primi anni '90 quando si capì che mediante questa tecnica si potevano produrre nanofibre polimeriche con determinate proprietà specifiche, diverse dalle analoghe fibre di diametro superiore e che trovavano applicazione in campo biomedicale per la produzione di sistemi capaci di trasportare e rilasciare in maniera mirata farmaci negli organismi, per la produzione di tessuti compatibili con tessuti naturali, in microelettronica o in campo ingegneristico.

Come si può vedere dalla Figura 46a tali fibre riescono a comprendere un "range" molto ampio di diametri.

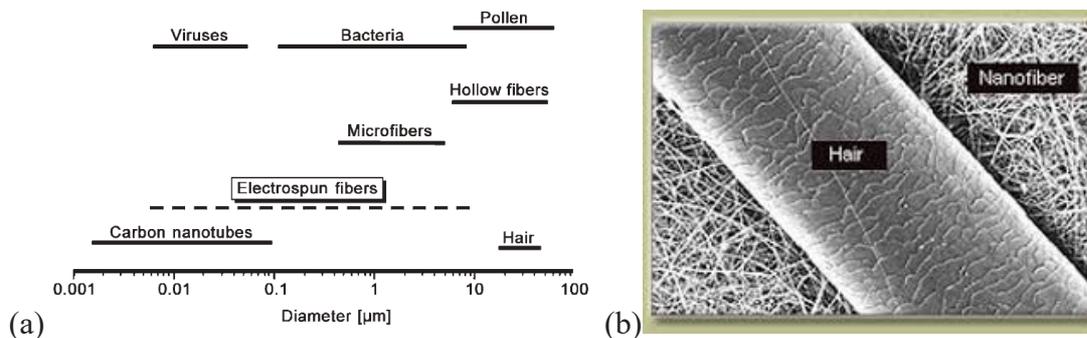


Figura 46. (a) Range di diametri delle nanofibre (b) rapporto fra singolo capello e nanofibra

1.3.1 DESCRIZIONE PROCESSO DI ELECTROSPINNING

Il processo prevede l'applicazione di un forte campo elettrico su un fluido polimerico in soluzione o fuso. Il fluido è alimentato all'ago metallico, da una siringa regolata da una pompa volumetrica, a cui è collegato un polo di un generatore di alta tensione, caricandosi elettricamente. La tensione impartita genera una forza elettrostatica che prevale sulla tensione superficiale e sugli sforzi viscosi della massa polimerica, permettendo la formazione di un getto

che si proietta dall'ago metallico caricato in direzione dell'elettrodo opposto, dove si trova un apposito dispositivo di raccolta, detto collettore [53]. Il getto elettricamente carico che emerge dalla base del foro viene accelerato e assottigliato attraversando il campo elettrico, il solvente evapora e si ha quindi la formazione di un filamento stirato. Con l'aumentare della differenza di potenziale il menisco della soluzione all'uscita dall'ago della siringa si deforma, creando una protuberanza in cui le cariche si concentrano e quindi si assottiglia creando una forma troncoconica che prende appunto il nome di cono di Taylor (**Figura 47**).

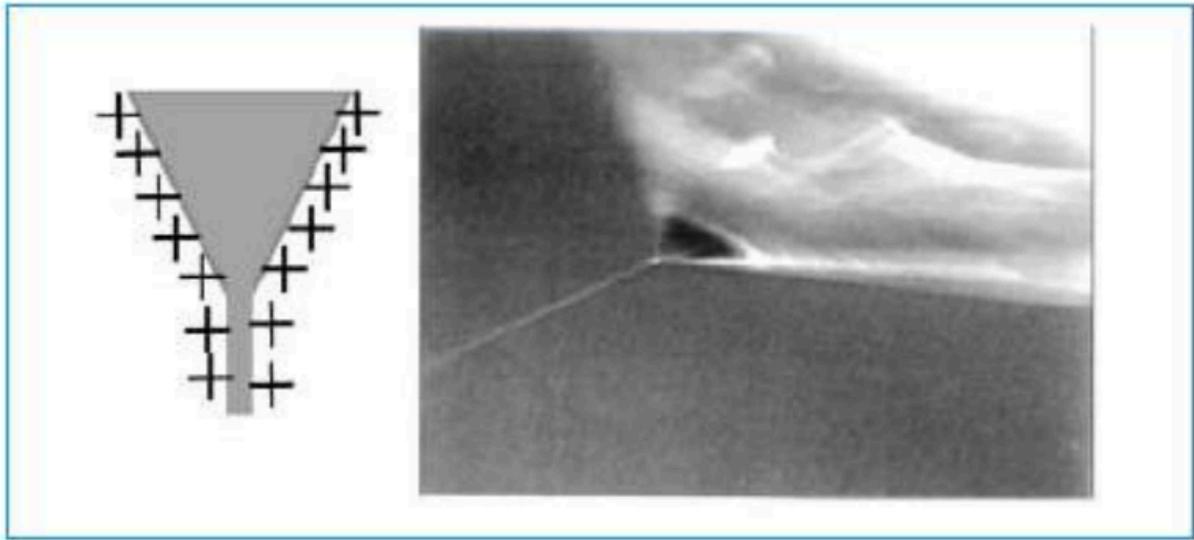


Figura 47. Cono di Taylor

Il getto, il cui tratto iniziale è dritto, diventa instabile e nel suo transito verso il collettore si incurva e manifesta un andamento ondulatorio e oscillatorio. L'incurvarsi del getto fa sì che l'area superficiale aumenti: la densità delle cariche pertanto diminuisce. Il movimento a colpo di frusta è dato dalla concorrenza tra tre diverse forme di instabilità, l'instabilità di Raleigh, l'instabilità simmetrica rispetto all'asse e l'instabilità con incurvature. In particolare, la tipologia di instabilità che si ottiene dipende dal campo elettrico: campi elettrici intensi favoriscono instabilità dette a "whipping mode". In questo caso la direzione preponderante delle forze repulsive che si instaurano all'interno del getto non è assiale. I movimenti del getto sono racchiusi all'interno di uno spazio di forma conica e sono arrangiati simmetricamente rispetto all'asse lungo il quale giace il tratto dritto del getto verso il collettore. In questa fase, sia la velocità di aumento dell'area superficiale sia la velocità di evaporazione del solvente sono piuttosto elevate; il diametro del getto in questo modo viene ulteriormente ridotto. La fase dell'instabilità "whipping instability" è pertanto quella maggiormente responsabile della riduzione delle dimensioni delle nanofibre durante il processo di elettrofilatura. In questo

stadio, le forze che agiscono sul getto sono: la forza di gravità, la forza elettrostatica, che allunga il getto e lo spinge verso il collettore, le forze repulsive di Coulomb, le forze viscoelastiche, le forze di tensione superficiale, le forze di attrito tra la superficie del getto e l'ambiente circostante. La combinazione di tutte queste forze determina il diametro del getto [54]. La descrizione quantitativa del processo risulta particolarmente difficile, dal momento che molte di queste forze variano molto velocemente nel tempo a causa dell'evaporazione del solvente e della dissipazione delle cariche. Di conseguenza, i modelli matematici che si hanno a disposizione circa la fase di instabilità non sono pienamente soddisfacenti. In Figura 48 si può vedere appunto la forma del getto, il tratto rettilineo e la zona di instabilità.

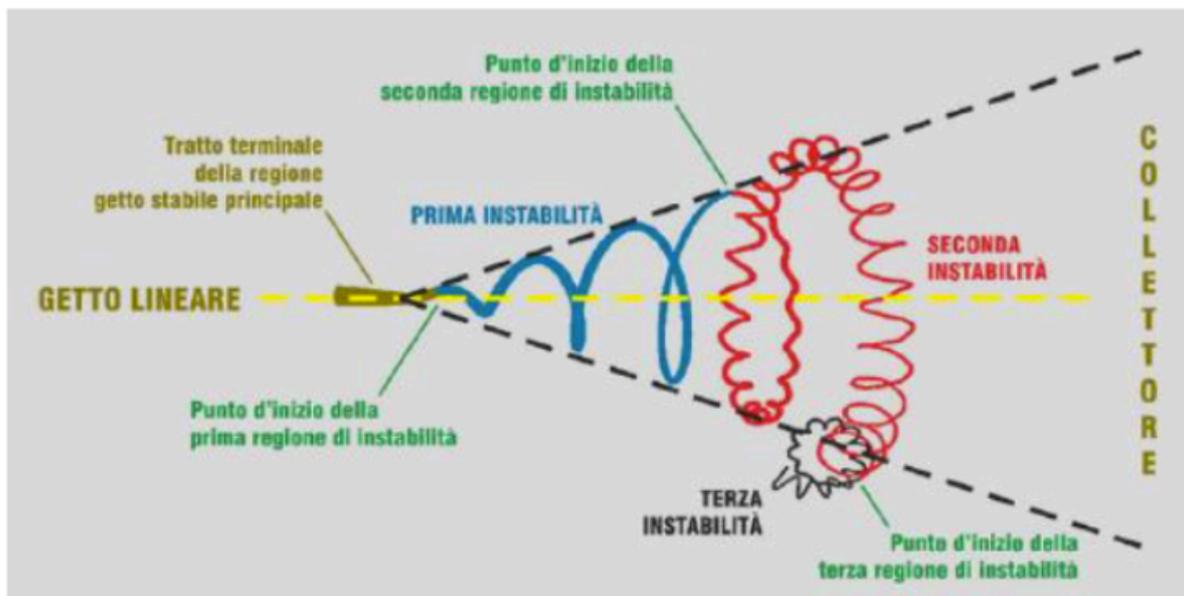


Figura 48. Regioni di stabilità e di instabilità nel tempo di volo del getto

L'instabilità è un risultato delle forze di Coulomb e si può spiegare con il teorema di Earnshaw: un insieme di cariche puntuali non può essere mantenuta in una configurazione di equilibrio solamente dall'interazione elettrostatica delle cariche. Per stabilizzare il getto bisogna aumentare il rapporto tensione superficiale/forze Coulombiane. La tensione superficiale si oppone sempre all'instabilità del getto perché questo fatto comporta un aumento di superficie [53] [54] [55].

1.3.2 APPARATI PER ELETTROFILATURA

L'apparecchiatura base per svolgere il processo di elettrofilatura (**Figura 49**) è composta di:

- una siringa, che contiene la soluzione polimerica da elettrofilare;
- una pompa, che dosa il fluido in uscita dalla siringa;

- un generatore DC (direct current) di tensione ad alto potenziale, collegato all'ago della siringa per mezzo di un contatto elettrico;
- un collettore metallico, posto a terra, che ha la funzione di raccogliere le fibre.

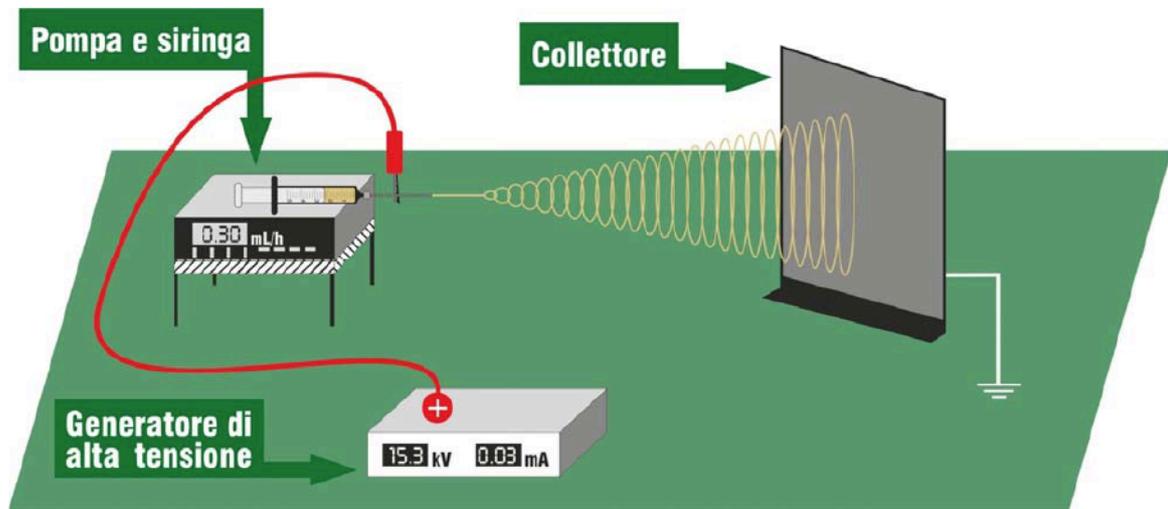


Figura 49. Apparecchiatura per electrospinning

I vantaggi dell'electrospinning si possono riassumere in:

- ottenimento di fibre di diametro controllabile [56]
- alto rapporto superficie/volume delle fibre ultrafini [57] [58] [59]
- controllo dell'orientazione delle fibre
- ampio Range di materiali elettrofilabili [59]

1.3.3 PARAMETRI FONDAMENTALI DEL PROCESSO DI ELETTROFILATURA

Parametri della soluzione:

I parametri della soluzione riguardano sia le caratteristiche intrinseche del polimero, come peso molecolare e sua distribuzione, struttura molecolare (lineare, ramificata, planare), [63] sia le caratteristiche della soluzione, quali:

1. Viscosità
2. Tensione superficiale
3. Conducibilità
4. Costante dielettrica

Una condizione necessaria per la formazione delle fibre è che il **peso molecolare** e la **viscosità** devono essere più alte di un certo valore limite. Quando il getto parte dall'ago, la soluzione viene stirata mentre viaggia verso il collettore. Sono le interazioni intermolecolari che

impediscono la rottura del getto. Se la viscosità è bassa si formano dei beads lungo la fibra. Man mano che si aumenta la viscosità le gocce diventano sempre più affusolate fino ad ottenere delle fibre lisce [62]. Aumentando la viscosità, aumenta però anche il diametro delle fibre perché la soluzione oppone più resistenza allo stiramento da parte del campo elettrico, il getto si stabilizza e fa un percorso più corto. Per incrementare la viscosità della soluzione si può aumentare il peso molecolare del polimero oppure la concentrazione del polimero nella soluzione. La viscosità non deve essere troppo alta, altrimenti la soluzione si solidifica sulla punta dell'ago prima che il processo inizi. L'intervallo di concentrazioni per cui una soluzione è elettrofilabile varia a seconda del sistema polimero-solvente considerato.

Al fine di produrre le nanofibre, le forze elettrostatiche repulsive devono superare la **tensione superficiale** della soluzione. Durante il processo di electrospinning avviene lo stiramento del getto al quale la tensione superficiale si oppone causando la formazione di gocce o di fibre con gocce. Affinché questo fenomeno non succeda conviene quindi avere una soluzione con tensione superficiale bassa, ottenibile utilizzando un solvente con una tensione superficiale bassa. La repulsione delle cariche elettriche sulla superficie della soluzione causa lo stiramento del getto. Quindi se si aumenta la **conducibilità** si avranno fibre lisce invece di fibre con gocce. Un altro effetto si ha sul diametro delle fibre, che diminuisce. La conducibilità può essere incrementata con l'aggiunta di sali, elettroliti o usando un solvente più conduttivo. Per avere una conduttività più alta e nello stesso tempo abbassare la tensione superficiale si può utilizzare un tensioattivo ionico [64]. Anche il voltaggio minimo necessario per il processo di electrospinning si abbassa in presenza di una soluzione con una concentrazione maggiore di ioni, però il getto risulta più instabile, provocando un aumento dell'area di deposizione delle fibre [64]. In certi casi, l'aggiunta di sale alla soluzione alza il valore della viscosità, con conseguente effetto negativo sul diametro delle fibre, che invece di diminuire aumenta.

In generale, se si ha una soluzione con una **costante dielettrica** alta si riduce la possibilità di formazione di gocce e il diametro delle fibre è minore [65].

Parametri di processo:

Significativi dal punto di vista dell'impatto che hanno sulla morfologia delle fibre sono i parametri di processo [61]. Tra questi si considerano:

1. Voltaggio applicato
2. Portata
3. Distanza tra la punta dell'ago e il collettore
4. Diametro dell'ago
5. Tipo di collettore

Il **voltaggio** induce le cariche all'interno della soluzione, generando una forza elettrostatica. Aumentando il voltaggio fino a superare un determinato valore critico, la forza elettrostatica è tale da vincere la tensione superficiale e consentire lo sviluppo del cono di Taylor e la formazione del getto. Per effetto delle forze repulsive presenti nel getto e del campo elettrico generato dalla differenza di potenziale tra l'ago e il collettore, la soluzione viene stirata. Il voltaggio applicato e il campo elettrico che ne consegue incidono in modo diretto sullo stiramento e sull'accelerazione del getto, hanno quindi un impatto rilevante sulla morfologia delle fibre. In generale, voltaggi più elevati determinano un campo elettrico più forte e forze coulombiane più importanti, aumenta quindi lo stiramento del getto con conseguente diminuzione dei diametri delle fibre e aumento della velocità di evaporazione del solvente. Voltaggi troppo elevati tuttavia causano un'accelerazione del getto tale da ridurre drasticamente il tempo di transito del getto verso il collettore; le fibre quindi non dispongono di molto tempo per lo stretching e l'elongazione: ne possono risultare quindi fibre con diametri più elevati.

La **portata** (flow rate) determina il quantitativo di soluzione disponibile per l'electrospinning nell'unità di tempo. Voltaggio e portata sono strettamente correlati: a seconda del voltaggio applicato è necessario impostare un determinato valore di portata, se si vuole mantenere costante e stabile il cono di Taylor. All'aumentare della portata ci si aspetta che il diametro delle fibre aumenti, dal momento che è maggiore il volume di soluzione da filare nell'unità di tempo, anche se ciò non risulta sempre vero. Se si lavora con portate maggiori, a causa del maggiore volume di soluzione da trattare, il tempo necessario perché il solvente evapori completamente è più alto. Se la velocità con cui il getto si sposta verso il collettore è molto elevata, e quindi il tempo impiegato per raggiungere il collettore ("tempo di volo") è molto piccolo, il solvente non ha il tempo sufficiente per evaporare. Le fibre, pertanto, quando si depositano sul collettore e entrano in contatto con le fibre già depositate, si "fondono" insieme dando luogo a fenomeni di filmazione, proprio a causa del solvente residuo. Per questo motivo è quindi preferibile lavorare con portate più basse, in modo tale da consentire al solvente di evaporare completamente.

Variando la **distanza tra la punta dell'ago e il collettore** cambiano sia il tempo che il getto impiega per raggiungere il collettore, sia l'intensità del campo elettrico. Quando si riduce la distanza tra l'ago e il collettore, il getto avrà uno spazio minore da percorrere prima di raggiungere il collettore. Inoltre, il campo elettrico aumenterà e quindi maggiore sarà l'accelerazione del getto. Di conseguenza, il solvente potrebbe non avere il tempo sufficiente per evaporare completamente, dando luogo a fenomeni di filmazione delle fibre una volta depositate sul collettore. A seconda delle caratteristiche della soluzione, la distanza può incidere

anche sulla morfologia delle fibre ottenute. Se per esempio la distanza è troppo bassa, la forza del campo elettrico aumenta a tal punto da incrementare notevolmente l'instabilità del getto: si favorisce in questo modo la formazione di beads lungo le fibre [62]. Aumentando la distanza, il getto ha più tempo per essere stirato e si ottengono quindi fibre di diametro inferiore. Tuttavia, se la distanza supera un certo valore, dipendente dalla differenza di potenziale impostata, il campo elettrico non è sufficientemente forte e lo stiro delle fibre è minore. Per distanze eccessive non si ha alcuna deposizione di fibre. Fissato il voltaggio bisogna quindi trovare la distanza ottimale che permette di massimizzare lo stiramento delle fibre e l'evaporazione del solvente e minimizzare i diametri delle fibre.

Aghi con diametro interno più piccolo possono ridurre la formazione di goccioline e favoriscono l'ottenimento di fibre con diametri ridotti. Questo accade perché nel caso di aghi con diametro interno piccolo la tensione superficiale della soluzione sulla punta dell'ago aumenta, ed è necessaria quindi una forza di Coulomb più grande per rompere la goccia e formare il getto (a parità di voltaggio applicato). L'accelerazione del getto pertanto diminuisce e la soluzione dispone di più tempo per essere stirata prima di raggiungere il collettore [73]. Tuttavia, con aghi troppo piccoli talvolta non è possibile riuscire a far uscire una goccia di soluzione dalla punta

Il collettore generalmente è una piastra di materiale conduttore, che viene collegato alla terra elettrica del sistema per garantire che la differenza di potenziale tra l'ago e il collettore stesso sia stabile e costante. Se venisse scelto un materiale non conduttore, le cariche presenti sulla superficie del getto tenderebbero ad accumularsi molto velocemente, con conseguente crollo della differenza di potenziale e quindi il processo di elettrofilatura subirebbe un arresto, a causa delle forze di repulsione che ostacolano la deposizione di nuove fibre. Spesso vengono scelti collettori caratterizzati da un disegno (pattern): le linee del pattern presente sul collettore diventano le linee preferenziali lungo le quali si depositano le fibre. La rete di fibre depositata riproduce quindi il pattern del collettore [61]. C'è poi la possibilità di scegliere tra collettori statici e in movimento. I collettori rotanti permettono di ottenere fibre allineate, maggiore sarà la rotazione maggiore sarà l'orientazione di tali fibre. Inoltre, danno più tempo al solvente per evaporare, oltre a velocizzare l'evaporazione stessa.

Parametri ambientali:

L'effetto dell'ambiente esterno sul processo dell'elettrospinning rimane un campo tuttora poco studiato. Qualsiasi interazione tra l'ambiente circostante e la soluzione polimerica può avere effetti sulla morfologia delle fibre ottenute.

I principali parametri ambientali che influiscono sul processo di elettrofilatura sono:

1. Umidità
2. Temperatura

Se l'**umidità** dell'ambiente è elevata sulle fibre si possono formare dei pori, le cui dimensioni dipendono dal grado di umidità. Questo accade perché il getto a causa dell'evaporazione del solvente si raffredda e al contatto con la sua superficie il vapore acqueo presente nell'aria può condensare. I pori sono dovuti all'evaporazione dell'acqua e del solvente. L'umidità incide anche sulla velocità di evaporazione del solvente. Quando l'umidità è molto bassa il solvente evapora in fretta; l'evaporazione del solvente può essere anche maggiore della velocità con cui la soluzione polimerica fuoriesce dall'ago. Se si verifica questo l'ago si ottura nel giro di pochi minuti [61, 62].

L'aumento di **temperatura** gioca un duplice ruolo: da un lato comporta una maggiore velocità di evaporazione del solvente, dall'altro riduce la viscosità della soluzione polimerica. Ad alte temperature quindi, le forze coulombiane sono in grado di esercitare sul getto uno stretching maggiore, dal momento che la viscosità è più bassa [61].

SCOPO DELLA TESI

I *Fiber Reinforced Polymers* (FRPs), e specialmente i *Carbon Fiber Reinforced Polymers* (CFRPs) a matrice epossidica, sono particolarmente apprezzati per le loro elevate *performance*, e largamente diffusi nei settori aeronautico, aerospaziale, dell'*automotive*, e sportivo di alto livello. Questi materiali, infatti, possiedono ottime proprietà meccaniche specifiche (elevato modulo elastico e resistenza a rottura), paragonabili o superiori a quelle dei materiali convenzionali come l'acciaio, se considerate in rapporto alla densità del materiale.

I CFRP laminati, tuttavia, mostrano alcuni problemi importanti, che ne possono limitare il loro impiego: 1) la delaminazione, cioè il distacco delle lamine costituenti in seguito a sollecitazioni esterne, principalmente impatti; 2) basso *damping*, ovvero limitato smorzamento delle vibrazioni, comportandosi in tal senso in maniera abbastanza simile ai materiali metallici. Per questi motivi, è di interesse pratico, oltre che scientifico, ricercare sistemi capaci sia di sfavorire la delaminazione, incrementando la tenacità a frattura interlaminare, ovvero l'energia necessaria allo sviluppo ed alla propagazione delle cricche, sia di migliorarne lo smorzamento, cercando, al contempo, di mantenere buone proprietà meccaniche complessive del laminato.

È noto come l'uso di nanorinforzi possa essere d'aiuto sia nel contrastare la delaminazione, sia nel migliorare le proprietà di smorzamento; tra questi, le nanofibre polimeriche sono molto promettenti. L'azione di contrasto alla delaminazione può avvenire secondo due meccanismi differenti, a seconda delle proprietà termiche dei polimeri costituenti le nanofibre: mediante il cosiddetto *nanofiber bridging* ed attraverso la tenacizzazione della resina. Nel primo caso, le nanofibre, che restano presenti con morfologia fibrosa nel composito curato, formano una rete tridimensionale che ostacola la propagazione della cricca, mentre nel secondo l'originaria struttura nanofibrosa non viene mantenuta, e il polimero si disperde e si miscela con la resina, tenacizzandola localmente dove è richiesto. Anche in quest'ultimo caso l'effetto è quello di rendere più difficile il propagarsi della cricca negli spazi interlaminari.

Nel presente lavoro, si vogliono quindi produrre tessuti nanofibrosi polimerici di diversa natura, anche contenenti grafene (1.000-150.000 ppm), da utilizzarsi per contrastare la delaminazione in compositi laminati e per migliorarne il *damping*. Il grafene avrà il compito o di incrementare le proprietà meccaniche delle nanofibre, qualora queste mantengano la loro forma durante la laminazione e cura del composito, o di disperdersi nella matrice epossidica per rinforzarla qualora il componente polimerico delle fibre fonda nelle condizioni di cura.

I polimeri scelti sono il polietilene ossido (PEO), il policaprolattone (PCL), e il Nylon 6,6. I primi due sono polimeri semicristallini con proprietà termiche simili come la temperatura di transizione vetrosa, T_g (≈ -60 °C) e la temperatura di fusione, T_m (≈ 60 °C), ma chimicamente differenti essendo il PEO un polietere e il PCL un poliestere. Il Nylon 6,6 è, invece, una poliammide con caratteristiche termiche ben diverse dagli altri due termoplastici, caratterizzato da T_g più elevata (≈ 65 °C) e T_m a circa 265 °C.

Avendo quest'ultimo una temperatura di fusione maggiore rispetto alla temperatura del ciclo di cura standard dei compositi (120-130 °C), manterrà inalterata la morfologia delle nanofibre, a differenza di PEO e PCL. Quindi in un caso (Nylon 6,6) il meccanismo di azione atteso per le membrane nanofibrose sarà quello del *nanofiber bridging*, mentre negli altri ci si aspetta che, anche in funzione dell'interazione polimero/resina, si possa avere una tenacizzazione della resina stessa.

Le nanofibre di PEO e PCL, se additivate di grafene, in seguito al ciclo di cura del composito che le porta a fondersi, oltre a fungere da tenacizzanti dovrebbero servire quindi anche a disperdere il grafene nella matrice epossidica, rinforzandola ulteriormente. Anche se molto simili, questi polimeri sono chimicamente diversi e questo fa sì che possano avere interazioni differenti con la matrice epossidica, rendendo potenzialmente diversa la risposta dei compositi alle prove di delaminazione. Al contrario, nel caso delle nanofibre in Nylon 6,6 il grafene non verrà disperso all'interno nella matrice epossidica, ma lo si vuole sfruttare per aumentare le proprietà meccaniche delle nanofibre che potrebbero avere effetti positivi sul contrasto alla delaminazione mediante *nanofiber bridging*.

Prima di tutto si vuole valutare la possibilità di produrre, mediante *electrospinning*, membrane "bianche", ovvero prive di grafene, ottimizzando sia soluzione che processo e, successivamente, la possibilità di produrre tessuti additivati di grafene. Questo studio preliminare permetterà quindi la preparazione di tessuti nanofibrosi di dimensioni maggiori da integrare in CFRP e GFRP, fra una lamina e l'altra, per studiarne gli effetti sia nei confronti della delaminazione, sia delle proprietà di smorzamento, in funzione di polimero utilizzato, quantità di grafene e meccanismo di contrasto alla delaminazione.

RISULTATI E DISCUSSIONI

Per produrre nanofibre, mediante il processo di elettrofilatura, a partire da una soluzione polimerica, la scelta del solvente più idoneo ha estrema importanza. Infatti, il solvente ha un duplice compito: deve sia solubilizzare completamente il polimero, sia essere compatibile con il processo di elettrofilatura, ovvero, deve avere una buona volatilità ed una conducibilità elettrica elevata per ottenere uno stiramento efficiente del getto polimerico. Nel presente lavoro di tesi, oltre alla filatura di vari polimeri “tal quali”, sono state preparate anche soluzioni di questi additivati con grafene, allo scopo di ottenere fibre con proprietà meccaniche superiori o di essere sfruttate come *carrier* per il grafene nella resina.

I polimeri utilizzati sono stati il polietilenoossido (PEO) ed il policaprolattone (PCL). Il primo è un polimero termoplastico, appartenente alla classe dei polieteri, con una temperatura di transizione vetrosa di circa $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura molto inferiore alla temperatura ambiente, e con una temperatura di fusione di circa $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il secondo è sempre un polimero termoplastico, appartenente, però, alla classe dei poliesteri, con una temperatura di transizione vetrosa di circa $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e con una temperatura di fusione di circa $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, quindi con caratteristiche termiche molto simili a quelle del PEO. La scelta è ricaduta su questi due polimeri con proprietà termiche simili ma diversi chimicamente proprio per vedere le eventuali differenze nelle interazioni che hanno questi due polimeri, ovvero un polietero e un poliesteri, con la resina epossidica.

I sistemi solvente maggiormente adatti allo scopo sono stati scelti sulla base di prove di solubilizzazione e di elettrofilatura condotte in studi precedenti dal gruppo di ricerca.

Per la solubilizzazione del PEO è stata utilizzata una miscela di cloroformio (CHCl_3) e di acetone con rapporto 60:40 in peso; mentre per portare a dissoluzione il PCL è stata scelta una miscela di cloroformio e dimetilformamide (DMF) con rapporto 1:1 in peso.

3.1 PREPARAZIONE SOLUZIONI VERGINI DI PEO, SOLUZIONI DI PEO E GRAFENE E ELETTROFILATURA

Per ottenere delle membrane di qualità contenenti il grafene, sono state innanzitutto prodotte delle membrane di nanofibre “bianche”, ovvero senza la presenza di grafene. È stato effettuato sia per vedere se fosse possibile ottenere nanofibre stabili, variando di volta in volta, tra un esperimento e l’altro, i parametri di processo, sia per avere un confronto successivo fra l’effetto di rinforzo di queste nanofibre rispetto a quelle con all’interno il grafene, valutando mediante prove meccaniche e termiche sia la prestazione della singola membrana che del composito che la conterrà.

È stato necessario scegliere le percentuali di polimero da utilizzare in queste prime membrane. Generalmente, in letteratura [67] [68] [74], si trovano lavori in cui vengono utilizzate soluzioni con concentrazioni che variano dal 10 al 20 % in peso di polimero; per questo motivo, sono state scelte due concentrazioni da testare: 12% e 15% in peso, essendo queste ricomprese nel suddetto intervallo di concentrazioni. Queste soluzioni (“bianchi”) sono state preparate in fiale con tappo a tenuta ermetica per evitare l’evaporazione dei solventi più volatili.

Il primo bianco preparato è stata una soluzione di PEO al 12% in cloroformio e acetone 60:40 in peso (FB-100); il secondo bianco preparato, è stata una soluzione di PEO al 15% in peso nel medesimo sistema solvente (FB-101).

Di seguito, sono riassunte in Tabella 1 tutte le caratteristiche dei due bianchi di PEO, nonché delle miscele contenenti grafene discusse successivamente.

Tabella 1. Composizione soluzioni di PEO

SOLUZIONE	COMPOSIZIONE	QUANTITA' DI GRAFENE (ppm)
FB-100	PEO al 12%wt in cloroformio/acetone (60:40)	0
FB-101	PEO al 15%wt in cloroformio/acetone (60:40)	0
FB-102	PEO al 12%wt in cloroformio/acetone (60:40)	1.000
FB-104 / FB-105	PEO al 12%wt in cloroformio/acetone (60:40)	5.000
FB-103	PEO al 12%wt in cloroformio/acetone (60:40)	50.000

Quando le soluzioni sono risultate omogenee e limpide, si è proceduto con l’elettrofilatura utilizzando una macchina mono-ago (**Figura 1**) variando di volta in volta, a ogni nuova prova, i parametri di processo (portata, voltaggio e distanza ago-collettore), per identificare sia la soluzione migliore sia i parametri migliori da utilizzare.

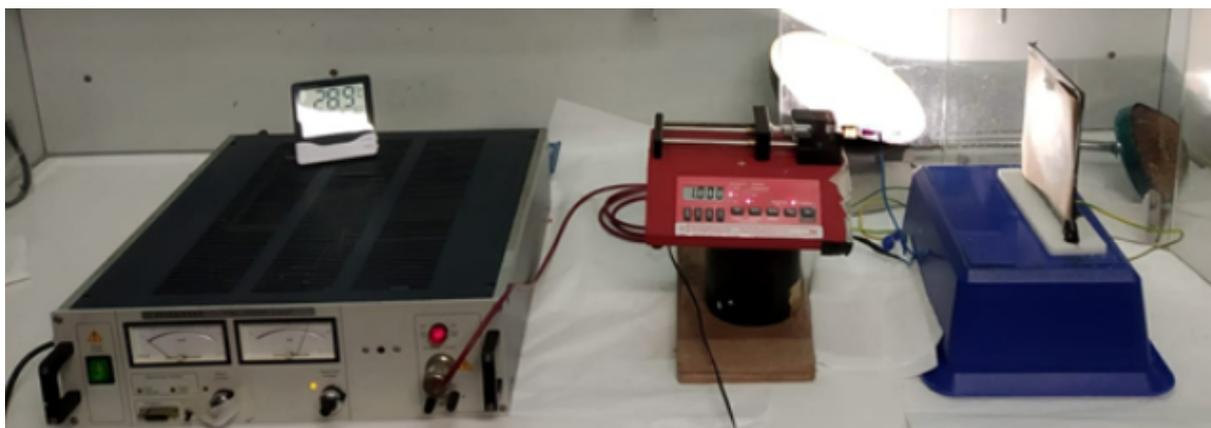


Figura 1. Apparato per l'elettrofilatura composto da generatore di alta tensione, pompa da infusione a portata regolabile, siringa, ago e piatto collettore sul quale viene raccolta la membrana

Nella Tabella 2 sono riportati i parametri di processo utilizzati per l'elettrofilatura della soluzione FB-100 e FB-101

Tabella 2. Parametri di processo delle soluzioni FB-100 e FB-101

SOLUZIONI	PORTATA [mL/h]	VOLTAGGIO [kV]	DISTANZA [cm]	C.E. [kV/cm]	UMIDITA' RELATIVA [%]	TEMPERATURA [°C]	TEMPO [min]
FB-100 A	0,50	12,0	11	1,1	43	19	30
FB-100 B	0,80	14,0	15	0,9	43	19	30
FB-100 C	1,00	16,5	17	1,0	43	19	30
FB-100 D	0,30	8,0	7	1,1	43	19	30
FB-100 E	0,60	12,5	11	1,1	46	19	30
FB-100 F	0,90	18,0	16	1,1	45	19	30
FB-100 G	0,70	17,0	14	1,2	45	19	30
FB-100 H	0,40	12,0	10	1,2	45	19	30
FB-101 A	0,50	12,0	11	1,1	41	19	30
FB-101 B	0,80	13,0	15	0,9	41	19	30
FB-101 C	1,00	15,0	17	0,9	40	19	30
FB-101 D	0,30	9,0	7	1,3	41	20	30
FB-101 E	0,60	13,5	11	1,2	40	20	30
FB-101 F	0,90	14,0	16	0,9	41	21	30
FB-101 G	0,70	14,5	14	1,0	41	21	30
FB-101 H	0,40	12,5	10	1,3	41	21	30

Sebbene tutti i parametri di processo siano modificabili indipendentemente l'uno dall'altro, l'effetto complessivo che una loro variazione ha sia sul processo che sulla morfologia della nanofibra conferma una forte dipendenza degli uni dagli altri. Infatti, il potenziale e la distanza ago-collettore definiscono il campo elettrostatico (C.E.), il quale rappresenta la forza trainante del processo di elettrofilatura. L'entità del potenziale elettrico necessario è a sua volta dipendente dalla portata impostata e, solitamente, un aumento della portata della soluzione richiede un incremento del potenziale impostato.

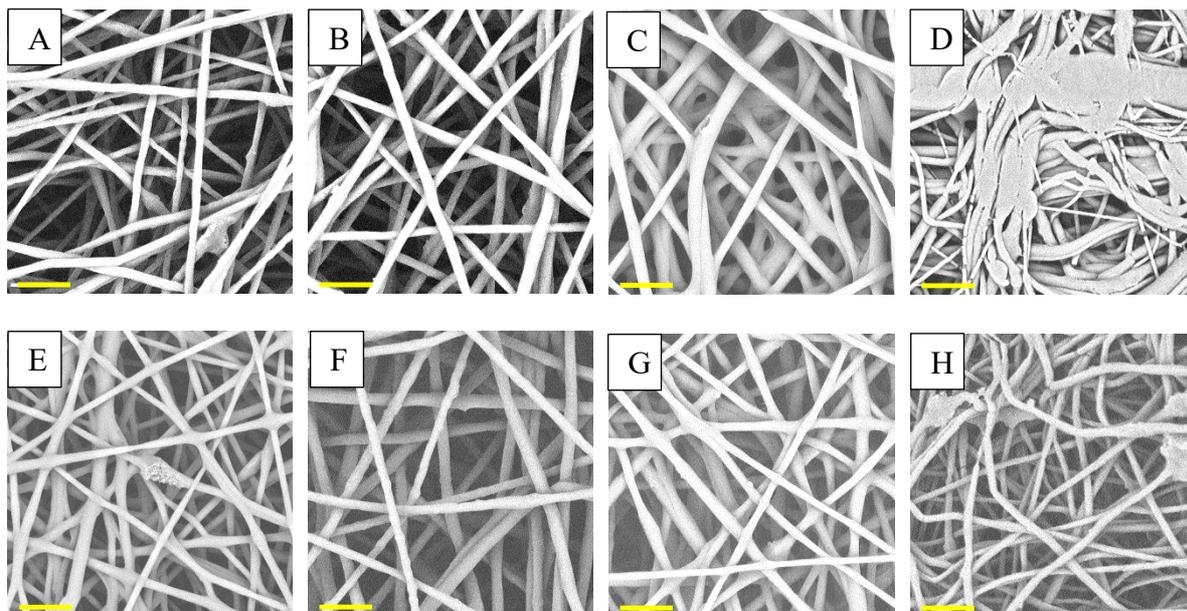


Figura 2. Immagini SEM delle membrane FB-100 (0 ppm di grafene), ingrandimento 10.000x, barra di scala 8 μm

Di tutti i tentativi di filatura effettuati sulla soluzione FB-100, i risultati migliori sono stati ottenuti, da un punto di vista morfologico, con le condizioni FB-100 A, FB-100 B e FB-100 F, dove le fibre appaiono continue, di diametro simile e uniforme e senza apparenti difetti morfologici. La maggior parte delle membrane analizzate risultano comunque morfologicamente accettabili e senza grandi difettosità, eccetto per la FB-100 D (**Figura 2D**) che, a causa di parametri di processo non ottimali, porta ad una deformazione per filmazione e coalescenza delle fibre raccolte. Sulle membrane di migliore qualità si è dunque provveduto a valutare il diametro medio delle fibre ottenute.

Tabella 3. Diametro medio, deviazione standard e coefficiente di variazione percentuale riferito alle nanofibre di FB-100

MEMBRANE	DIAMETRO MEDIO (nm)	SD	COV%
FB-100 A	722	125	17
FB-100 B	908	138	15
FB-100 F	1023	186	18

Dal punto di vista del diametro medio, l'unica che possiede diametro sub-micrometrico è la FB-100A (diametro medio ≈ 720 nm, **Figura 2A**).

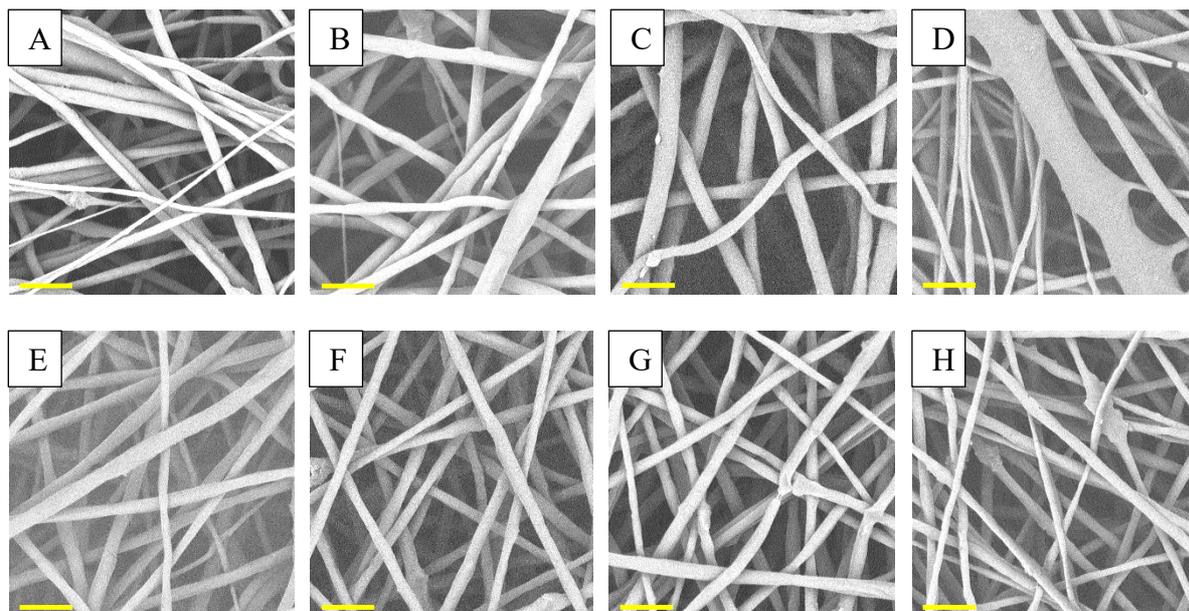


Figura 3. Immagini SEM delle membrane FB-101 (0 ppm di grafene), ingrandimento 10.000x, barra di scala 8 μm

Per quanto riguarda invece la filatura della soluzione FB-101, le condizioni che sembrano portare ai risultati migliori, da un punto di vista morfologico, sono risultate essere la FB-101 B, la FB-101 E e la FB-101 F, come appare da **Figura 3**. Anche in questo caso il campione FB-101-D ha portato ad ottenere aggregati parzialmente filmati.

Tabella 4. Diametro medio, deviazione standard e coefficiente di variazione percentuale riferito alle nanofibre di FB-101

MEMBRANE	DIAMETRO MEDIO (nm)	SD	COV%
FB-101 B	1131	388	34
FB-101 E	1127	271	24
FB-101 F	999	143	14

Dal punto di vista della dimensione delle nanofibre, tutte le membrane mostrano mediamente un diametro maggiore e quella che presenta nanofibre con il diametro medio più piccolo è stata la FB-101F (diametro medio ≈ 1.000 nm, **Figura 3F**).

L'elettrofilatura della soluzione FB-100, ovvero quella al 12% in peso di PEO, è sembrata visivamente stabile e, dalle immagini SEM ottenute (**Figura 2**), morfologicamente quella con le nanofibre migliori e più sottili.

Per questo motivo si è deciso di prendere come concentrazione di riferimento, per le soluzioni successive, quella della FB-100 ovvero al 12 % in peso di PEO. È stata quindi preparata una

soluzione di PEO al 12% in cloroformio/acetone 60:40 con all'interno 1.000 ppm di grafene rispetto al PEO (0,1%wt, FB-102) come additivo.

Per poter disperdere il grafene è stato necessario procedere prima alla sua dispersione in solvente. A questo scopo il grafene è stato posto in una fiala contenente la miscela solvente cloroformio/acetone e mantenuto sotto agitazione a temperatura ambiente. Successivamente, la dispersione è stata posta in un bagno a ultrasuoni per effettuare una prima dispersione grossolana del grafene, propedeutica per la successiva fase. A seguire, il campione ha subito una sonicazione mediante sonicatore a sonda (tip-sonicator) utilizzando una sonda di tipo micro-tip: questo permette di avere una dispersione più efficace del grafene, in quanto il tip permette di ottenere una sollecitazione della miscela maggiormente localizzata e, quindi, più efficace. La sonicazione è stata fatta con cicli on-off: ogni impulso ha avuto una durata di cinque secondi intervallati da un secondo di pausa, impostando un'ampiezza del 30%, perché questo evita un successivo surriscaldamento della sospensione (con evaporazione del solvente). Il tempo effettivo di sonicazione è stato di 45 minuti.

Il grafene utilizzato, dopo essere stato sottoposto a trattamenti di sonicazione, è stato caratterizzato mediante Microscopia a Forza Atomica (AFM) per poter visualizzare l'ampiezza e lo spessore dei foglietti ottenuti. In Figura 4 si può notare la presenza di foglietti di G con larghezza di circa $3,5\mu\text{m}$ e con uno spessore che varia da 2 a 4 nm. Questo indica che, nonostante il trattamento di sospensione non è stata ottenuta una perfetta esfoliazione del grafene. Le dimensioni medie del grafene appaiono comunque compatibili con la loro potenziale inclusione delle nanofibre.

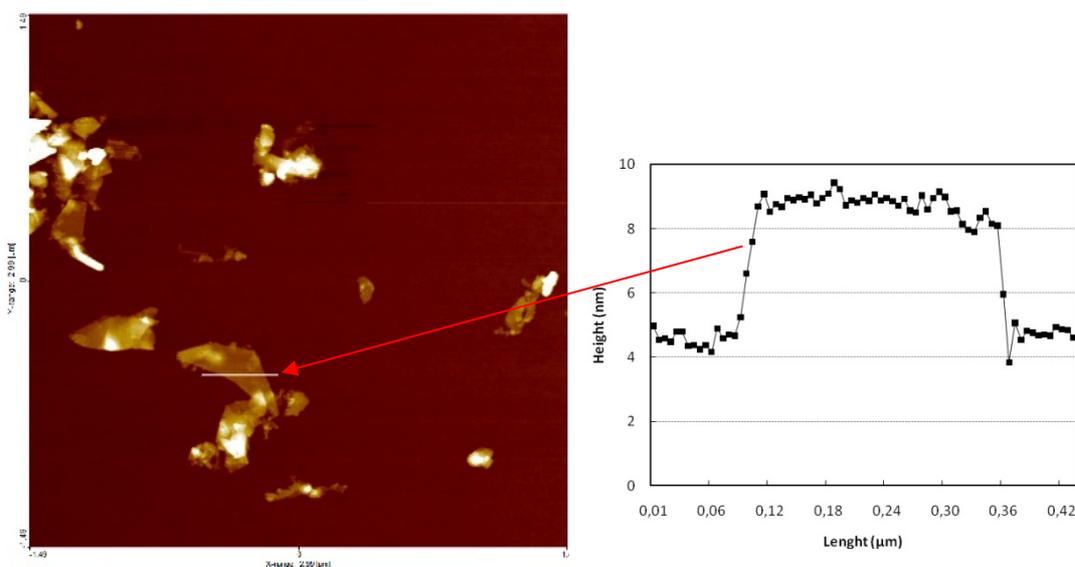


Figura 4. Immagine AFM dei foglietti di grafene ottenuti per dispersione in Cloroformio/acetone con relativa misura dello spessore del foglietto.

Successivamente, è stato aggiunto all'interno della dispersione metà quantitativo di PEO al fine di agevolare la sua dissoluzione all'interno della miscela solvente contenente grafene, quindi la soluzione è stata posta agitazione in blando riscaldamento (35 °C per circa 30 minuti). Superato tale periodo di tempo, il PEO risultava disciolto all'interno della soluzione, quindi si è proceduto con una seconda sonicazione però questa volta a un'ampiezza del 38%, maggiore poiché il PEO aumenta la viscosità della soluzione e quindi tenderebbe a diminuire l'efficacia della sonicazione, per un'ora effettiva di sonicazione mantenendo sempre i cicli on-off, inalterati. In seguito, è stato aggiunto alla soluzione il quantitativo di PEO rimanente ripetendo la sequenza di riscaldamento e sonicazione precedentemente descritta. (parametri riportati in **Tabella 5** soluzione con PEO). La scelta di suddividere l'aggiunta del polimero in due frazioni nasce dall'esigenza di garantire una buona miscelazione fra la componente carboniosa e quella polimerica, che potrebbe essere invece essere limitata qualora la viscosità della soluzione fosse aumentata repentinamente per aggiunta di una grande quantitativo di polimero ad alto peso molecolare. L'effetto di questi trattamenti aggiuntivi sulla dimensione del foglietto grafenico non può essere valutato tramite AFM perché una volta aggiunto il polimero, non è più possibile allontanarlo completamente e analizzare quindi il solo derivato carbonioso.

Tabella 5. Parametri processo sonicazione

SOLUZIONE	AMPIEZZA [%]	TEMPO DI EFFETTIVA SONICAZIONE [min]	IMPULSI [s]
FB-102 (solo miscela solventi)	30	45	5-1
FB-102 (con PEO)	38	60	5-1

Ottenuta questa miscela contenente PEO e grafene ben disperso è stata effettuata l'elettrofilatura.

Nella tabella 6 sono riportati i parametri di processo utilizzati per la soluzione FB-102.

Tabella 6. Parametri di processo della soluzione FB-102 con 1.000 ppm di grafene in miscela cloroformio/acetone

CAMPIONE	PORTATA [mL/h]	VOLTAGGIO [kV]	DISTANZA [cm]	C.E [KV/cm]	UMIDITA' RELATIVA [%]	TEMPERATURA [°C]	TEMPO [min]
FB-102 A	0,50	12,5	10	1,2	28	24	30
FB-102 B	0,80	14,5	15	0,9	28	24	30
FB-102 C	0,60	12,5	10	1,3	27	23	30
FB-102 D	0,90	18,5	16	1,1	26	23	30
FB-102 E	0,70	17,5	13	1,3	28	22	30

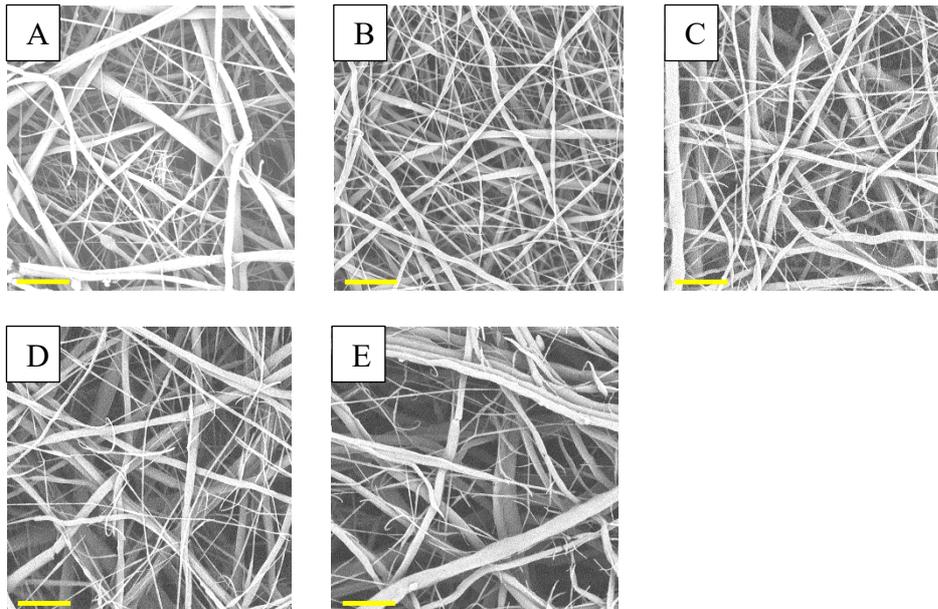


Figura 5. Immagini SEM delle membrane FB-102 (1.000 ppm di grafene), ingrandimento 10.000x, barra di scala 8 μ m

Di tutte le prove effettuate, le cui micrografie SEM esemplificative della morfologia sono riportate in **Figura 5**, la migliore, da un punto di vista morfologico, è risultata essere la FB-102 D. Benché le fibre mostrino in generale una elevata variabilità del diametro che però nella media risulta decisamente minore dei valori ottenuti con la soluzione bianca di riferimento, nelle immagini di **Figura 5** è possibile notare alcuni rigonfiamenti nelle fibre più grosse da attribuirsi ai nanorinforzi di grafene ben incorporati nel fusto della fibra; in generale comunque le nanofibre, anche in presenza di grafene incorporato, si presentano stabili e continue.

Tabella 7. Diametro medio, deviazione standard e coefficiente di variazione percentuale riferito alle nanofibre di FB-102 D

MEMBRANE	DIAMETRO MEDIO (nm)	SD	COV%
FB-102 D	514	344	67

A questo punto, sono state prodotte miscele con percentuali di grafene maggiori (5.000 e 50.000 ppm), dato che lo scopo è quello di inserire tali membrane all'interno di laminati compositi come mezzo di dispersione del grafene nella resina epossidica.

Utilizzando la stessa procedura sperimentale sono state preparate le soluzioni di PEO al 12% in peso in cloroformio/acetone 60:40 con all'interno 5.000 (0,5%wt, FB-104) e 50.000 (5%wt, FB-103) ppm di grafene.

Una volta ottenuta aggiustato il processo per ottenere una soluzione “omogenea” in entrambi i casi, è stata effettuata l’elettrofilatura delle soluzioni. Nella tabella 8 sono riportati i parametri di processo utilizzati per la soluzione FB-103 e FB-104.

Tabella 8. Parametri di processo della soluzione FB-104 con 5.000 ppm di grafene e FB-103 con 50.000 ppm di grafene in miscela cloroformio/acetone

SOLUZIONI	PORTATA [mL/h]	VOLTAGGIO [kV]	DISTANZA [cm]	C.E. [kV/cm]	UMIDITA' RELATIVA [%]	TEMPERATURA [°C]	TEMPO [min]
FB-103 A	0,50	12,0	10	1,2	30	21	30
FB-103 B	0,80	14,0	15	0,9	30	21	30
FB-103 C	0,60	12,5	10	1,3	30	20	30
FB-103 D	0,90	18,0	16	1,1	28	21	30
FB-103 E	0,70	17,0	13	1,3	28	21	30
FB-104 A	0,80	14,0	15	0,9	24	19	30
FB-104 B	0,50	12,0	10	1,2	24	19	30
FB-104 C	0,90	18,0	16	1,1	24	19	30

In **Figura 6** sono riportate alcune immagini SEM riguardanti le membrane FB-103 prodotte (50.000 ppm di grafene), effettuate con differenti parametri di processo.

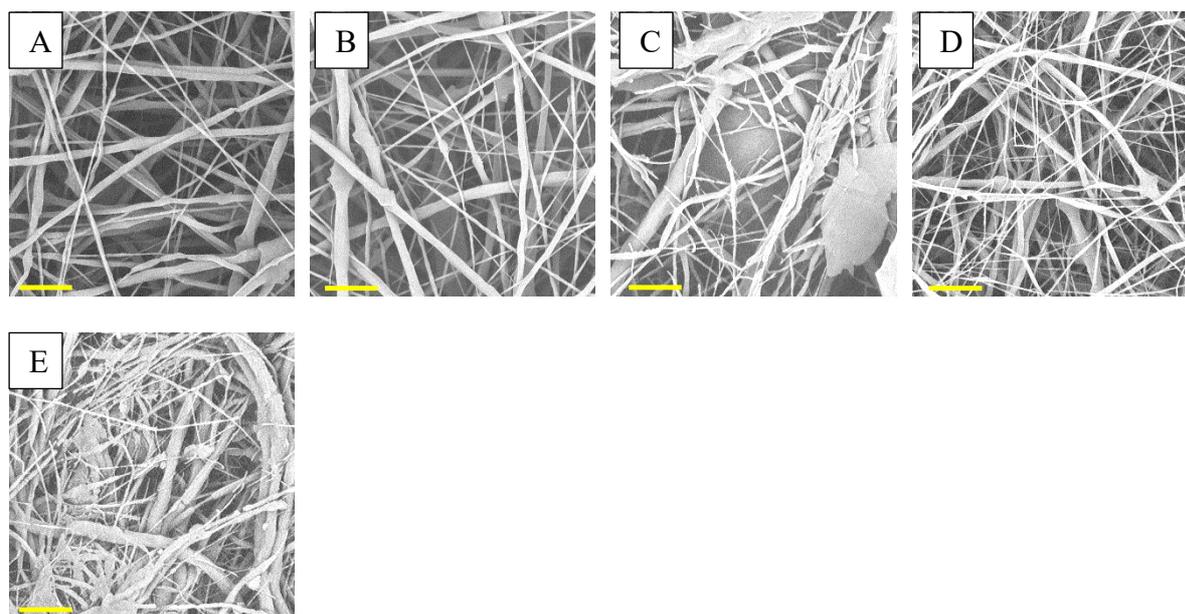


Figura 6. Immagini SEM delle membrane FB-103 (50.000 ppm di grafene), ingrandimento 10.000x, barra di scala 8 μ m

È stato visibile notare che le membrane migliori da un punto di vista morfologico risultavano essere la FB-103 A, FB-103 B e la FB-103-D, per questo motivo, per la produzione delle membrane FB-104 sono stati utilizzati solo i parametri di processo di tali membrane (vedi **Tabella 8**).

In **Figura 7** sono riportate alcune immagini SEM riguardanti le membrane FB-104 prodotte, effettuate con differenti parametri di processo.

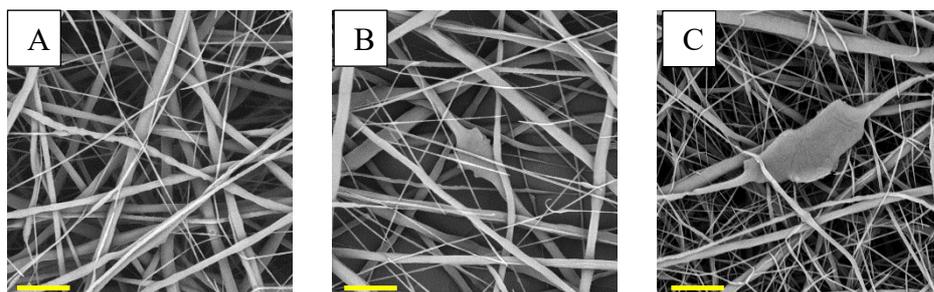


Figura 7. Immagini SEM delle membrane FB-104 (5.000 ppm di grafene), ingrandimento 10.000x, barra di scala 8 μ m

In queste immagini SEM è possibile notare come i nanorinforzi di grafene, nonostante la loro frazione sia sensibilmente aumentata rispetto a FB-102, sono ben integrati nelle nanofibre come chiaramente evidenziato in **Figura 6B/6D** e **Figura 7C**: questi non sono difetti, ma caratteristiche morfologiche che stanno a dimostrare una buona stabilità delle fibre anche in presenza del grafene. Analogamente alle fibre contenenti 1000ppm di Grafene, anche con le soluzioni FB-103 e FB-104 portano a una membrana contenete fibre di diametro altamente variabile, con l'intreccio di fibre molto sottili, nell'ordine dei 100 nm e fibre decisamente più spesse. Questa situazione si riflette, come riportato anche in Tabella 9, in una deviazione standard molto elevata quando si calcola il diametro medio delle fibre ottenute.

Tabella 9. Diametro medio, deviazione standard e coefficiente di variazione percentuale riferito alle nanofibre di FB-104 e FB-103

MEMBRANE	DIAMETRO MEDIO (nm)	SD	COV%
FB-103 A	503	312	62
FB-103 B	566	318	56
FB-104 A	622	419	67
FB-104 B	597	407	68

Le migliori, da un punto di vista morfologico, sono rispettivamente FB-103 A, FB-103 B e FB-104 A, FB-104 B. Dal punto di vista del diametro medio quella che possiede il diametro medio inferiore è stata la FB-103 A (diametro medio \approx 503 nm **Figura 6A**).

Dai risultati morfologici ottenuti si è visto che la membrana FB-104 A risulta la migliore (**Figura 7A**), per questo motivo si è deciso di effettuare una elettrofilatura mediante macchina a quattro aghi per ottenere una membrana più grande da caratterizzare mediante prove meccaniche e termiche.

Per la produzione di tale membrana (FB-105) è stata seguita la stessa procedura sperimentale attuata per la preparazione delle altre soluzioni, ma preparando quantitativi di soluzione maggiori, ovvero, PEO al 12% in peso in cloroformio/acetone 60:40 con all'interno 5.000 ppm di grafene (0,5% in peso). Utilizzando un volume maggiore di soluzione, però, è stato necessario modificare i parametri di sonicazione, ovvero, passare da un 30% a un 50% di ampiezza nella soluzione di cloroformio/acetone contenente il grafene, e passare da un 38% a un 70% di ampiezza per la soluzione di cloroformio/acetone contenente il PEO e il grafene, a causa di una maggiore quantità di materiale all'interno della soluzione; questo ha fatto sì che fosse necessario un incremento della potenza del tip. Poi si è proceduto alla elettrofilatura. Nella tabella 10 sono riportati i parametri di processo utilizzati per la soluzione FB-105.

Tabella 10. Parametri di processo della soluzione FB-105 con 5.000 ppm di grafene in miscela

CAMPIONE	PORTATA [mL/h]	VOLTAGGIO [kV]	DISTANZA [cm]	C.E. [kV/cm]	UMIDITA' RELATIVA [%]	TEMPERATURA [°C]	TEMPO [ore]
FB-105 A	0,80	14,0	15	0,9	19	24	10
FB-105 B	0,80	14,0	15	0,9	20	24	10

Sono state prodotte due membrane accumulando materiale per 10 ore in due giorni consecutivi per avere un confronto delle prestazioni e della loro riproducibilità.

In figura 8 sono riportate alcune immagini SEM riguardanti le membrane FB-105 prodotte, effettuate con differenti parametri di processo.

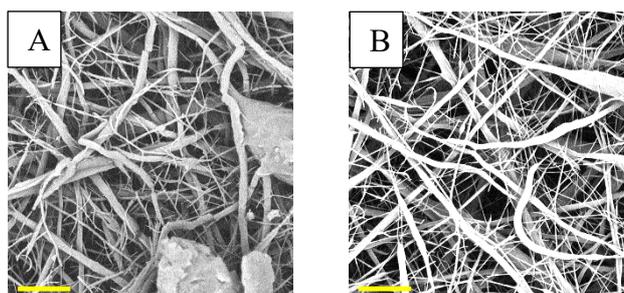


Figura 8. Immagini SEM delle membrane FB-105 (5.000 ppm di grafene), ingrandimento 10.000x, barra di scala 8 μ m

La migliore, da un punto di vista morfologico, è risultata essere la FB-105 B (diametro medio \approx 400 nm **Figura 8B**).

Tabella 11. Diametro medio, deviazione standard e coefficiente di variazione percentuale riferito alle nanofibre di FB-105

MEMBRANA	DIAMETRO MEDIO (nm)	SD	COV%
FB-105 B	397	251	63

Ancora una volta si osserva la ampia distribuzione dei diametri delle fibre. Osserviamo però che la presenza di diametri molto diversi non è un problema poiché, una volta inglobate nei compositi, queste membrane non manterranno la loro morfologia a causa della temperatura di fusione del PEO ($T_m = 60^\circ\text{C}$) inferiore rispetto alla temperatura di lavoro del ciclo di cura dei pre-impregnati (120°C), che porterà il polimero a fondere e disperdersi nella matrice epossidica prima della formazione del reticolo tridimensionale della resina, agendo dunque semplicemente da carrier per il grafene.

3.2 PREPARAZIONE SOLUZIONI VERGINI DI PCL, SOLUZIONI DI PCL E GRAFENE E ELETTROFILATURA

Nella preparazione di membrane composte da nanofibre di PCL con all'interno dispersi nanorinforzi di grafene, è stato necessario produrre membrane "bianche" ovvero senza la presenza di grafene al loro interno, in analogia a quanto discusso in precedenza per il PEO, vale a dire per trovare condizioni utili all'elettrofilatura del polimero che possano essere utilizzate come punto di partenza per elettrofilare la miscela polimero grafene. Inoltre, il "bianco" permetterà di avere un confronto per eventuali prove meccaniche e termiche con le membrane costituite dal polimero con all'interno disperso il grafene.

La soluzione di partenza per la filatura di PCL (FB-110) è stata preparata in base studi precedentemente condotti presso il gruppo di ricerca [74], in cui la concentrazione ottimale di polimero è stata valutata pari al 10% in peso. Il PCL è un polimero solubile in numerosi solventi, ma poiché lo scopo del presente lavoro è quello di additivare grafene alla miscela, si è reso necessario individuare un sistema solvente utile non solo a dissolvere il polimero, ma anche a sospendere il grafene. Dei numerosi solventi riportati in letteratura infatti, molti non sono compatibili con una buona sospensione dei foglietti di grafene. La miscela solvente più adatta sia a sciogliere il polimero che a condurre il processo di elettrofilatura è composta da CHCl_3 e DMF 1:1 in peso. È inoltre noto che la DMF è in grado di portare ad una buona capacità di sospendere il grafene [67].

In seguito, in tabella 12 la composizione della soluzione vergine di PCL.

Tabella 12. Soluzioni Madre utilizzate di PCL

SOLUZIONE	COMPOSIZIONE	QUANTITA' DI GRAFENE (ppm)
FB-110	PCL al 10% in wt in cloroformio/DMF (1:1)	0
FB-111	PCL al 10% in wt in cloroformio/DMF (1:1)	1.000
FB-112	PCL al 10% in wt in cloroformio/DMF (1:1)	50.000
FB-113	PCL al 10% in wt in cloroformio/DMF (1:1)	150.000

Quando la soluzione è risultata omogenea e limpida, è stata effettuata l'elettrofilatura utilizzando una macchina mono-ago, variando continuamente i parametri di processo (portata, voltaggio e distanza ago-collettore) per identificare quelli ottimali.

Nella tabella 13 sono riportati i parametri di processo utilizzati per la soluzione FB-110.

Tabella 13. Parametri di processo della soluzione FB-110 in miscela cloroformio/DMF.

SOLUZIONI	PORTATA [mL/h]	VOLTAGGIO [kV]	DISTANZA [cm]	C.E [KV/cm]	UMIDITA' RELATIVA [%]	TEMPERATURA [°C]	TEMPO [min]
FB-110 A	0,30	8,0	7	1,1	35	19	30
FB-110 B	0,50	10,0	9	1,1	34	19	30
FB-110 C	0,90	15,0	16	0,9	34	19	30
FB-110 D	0,60	12,0	11	1,1	34	19	30
FB-110 E	0,8	13,5	15	0,9	34	19	30
FB-110 F	1,0	16,5	17	1	34	19	30
FB-110 G	0,70	12,5	14	0,9	34	19	30

In figura 9 sono riportate alcune immagini SEM riguardanti le membrane FB-110 prodotte, effettuate con differenti parametri di processo.

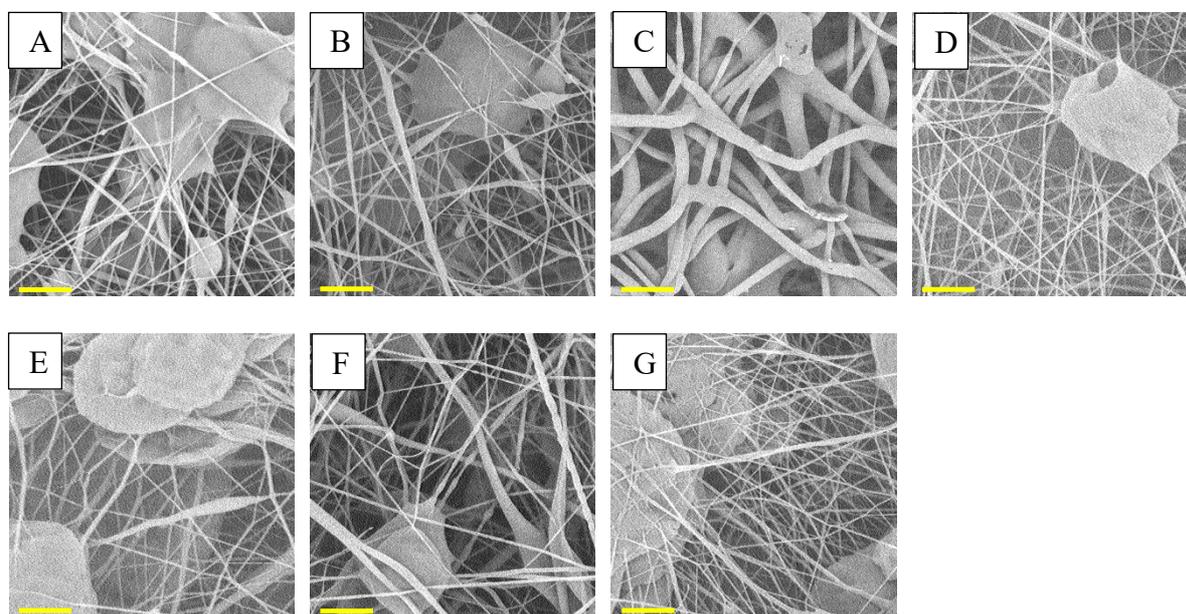


Figura 9. Immagini SEM delle membrane FB-110 (0 ppm di grafene), ingrandimento 10.000x, barra di scala 8 μm

Le migliori, da un punto di vista morfologico (anche dal punto di vista macroscopico), sono risultate essere la FB-110 C, la FB-110 E e FB-110 F. Queste tre membrane differiscono per diametro delle fibre (**Tabella 14**), ma in tutti i casi si nota comunque una maggiore omogeneità della dimensione media delle fibre rispetto al precedente tentativo di filatura del PEO.

Tabella 14. Diametro medio, deviazione standard e coefficiente di variazione percentuale riferito alle nanofibre di FB-110

MEMBRANE	DIAMETRO MEDIO (nm)	SD	COV%
FB-110 C	991	350	35
FB-110 E	362	161	44
FB-110 F	515	313	61

Visti i buoni risultati ottenuti da queste membrane di PCL vergini, che dimostrano che il sistema solvente che è stato individuato può portare a membrane nanofibrose, si è pensato quindi di procedere alla filatura di membrane additivate di grafene.

È stata preparata una soluzione di PCL al 10% in cloroformio/DMF 1:1 con all'interno 1.000 ppm (0,1 % in wt FB-111) di grafene come additivo, in una fialetta con tappo a tenuta ermetica per evitare l'evaporazione dei solventi più volatili.

Come in precedenza, si è prima provveduto a sospendere il grafene nella miscela solvente cloroformio/DMF. A tale fine sono necessari diversi step di sonicazione e agitazione della sospensione fino a quando questa non appare stabile nel tempo.

Successivamente, è stato aggiunto all'interno della sospensione metà quantitativo di PCL, per non aumentare eccessivamente la viscosità della soluzione e migliorare l'omogeneizzazione del polimero con il grafene. Quando la miscela appare omogenea si procede quindi all'aggiunta della frazione rimanente di polimero, quindi si è proceduto con una seconda sonicazione però questa volta a un'ampiezza maggiore poiché il PCL aumenta la viscosità della soluzione e quindi tenderebbe a diminuire l'efficacia della sonicazione.

Ottenuta la completa dissoluzione del polimero e una sospensione stabile dell'additivo grafenico, il campione è stato riportato a sonicare con gli stessi parametri utilizzati in precedenza (parametri riportati in **Tabella 15** soluzione con PCL).

Tabella 15. Parametri processo sonicazione

SOLUZIONI	AMPIEZZA [%]	TEMPO DI EFFETTIVA SONICAZIONE [min]	IMPULSI [s]
FB-111 (solo miscela solventi)	30	45	5-1
FB-111 (con PCL)	38	60	5-1

Ottenuta la miscela di PCL e grafene, ben disperso (non si ha precipitazione almeno entro le ore successive alla fine del processo di mescolamento), si è proceduto all'elettrofilatura. Nella tabella 16 sono riportati i parametri di processo utilizzati per la soluzione FB-111.

Tabella 16. Parametri di processo della soluzione FB-111 con 1.000 ppm di grafene in miscela cloroformio/DMF

CAMPIONE	PORTATA [mL/h]	VOLTAGGIO [kV]	DISTANZA [cm]	C.E [KV/cm]	UMIDITA' RELATIVA [%]	TEMPERATURA [°C]	TEMPO [min]
FB-111 A	0,80	13,5	15	0,9	33	20	30
FB-111 B	1,50	21,0	18	1,2	33	21	30
FB-111 C	0,50	13,0	9	1,4	32	21	30
FB-111 D	0,60	14,0	11	1,3	35	19	30
FB-111 E	0,90	21,0	16	1,3	35	20	30
FB-111 F	0,70	17,5	17	1,0	33	20	30
FB-111 G	1,00	19,5	17	1,2	33	20	30
FB-111 H	1,40	26,0	20	1,3	34	20	30
FB-111 I	0,40	11,0	10	1,1	33	20	30
FB-111 L	1,20	19,5	12	1,6	33	20	30
FB-111 M	0,30	8,0	7	1,1	34	20	30
FB-111 N	1,10	16,5	13	1,3	34	20	30
FB-111 O	1,30	20,0	16	1,3	33	20	30

Le prove sono state effettuate testando un range molto ampio di parametri in modo da identificare le condizioni migliori da utilizzare per le successive filature in macchina multi-ago (**Figura 10**) per la produzione di membrane di grandi dimensioni.

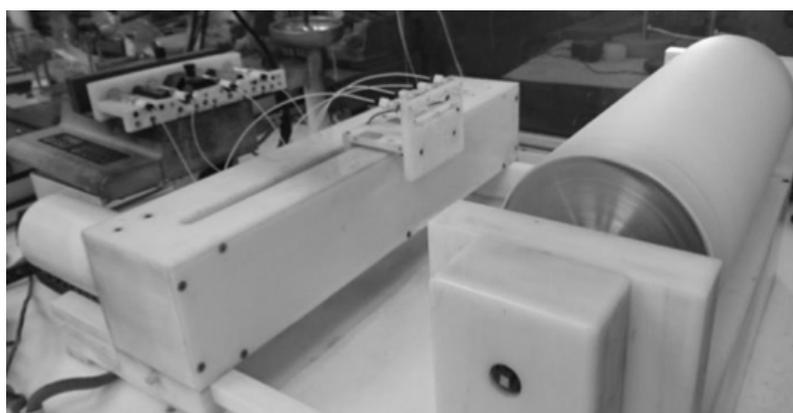


Figura 10. Apparecchiatura elettrofilatura multi-ago con collettore a rullo.

In figura 11 sono riportate alcune immagini SEM riguardanti le membrane FB-111 prodotte, effettuate con differenti parametri di processo. È possibile osservare che tutte le condizioni di elettrofilatura applicato hanno portato all'ottenimento di nanofibre, benché molte membrane mostrino chiaramente notevoli difettosità di diversa natura. Si possono infatti osservare la formazione di aggregati filmati (dovuti, ad esempio, ad una non completa evaporazione del solvente) come nei casi di **Figura 11D, 11H e 11L**, mentre in altri casi si osserva la formazione dei cosiddetti beads, vale a dire perline di polimero che si accumula lungo il fusto della fibra stessa, come nei casi di **Figura 11F, 11G e 11L**. Le migliori membrane ottenute, da un punto di vista morfologico, sono risultate essere la FB-111 B, la FB-111 C, FB-111 I, la

FB-111 M e FB-111 O. Di queste ultime è stato calcolato il diametro medio (**Tabella 17**) che dimostra come in tutti i casi il diametro sia ampiamente submicrometrico, con alcune membrane caratterizzate da fibre particolarmente sottili, come la FB-111B.

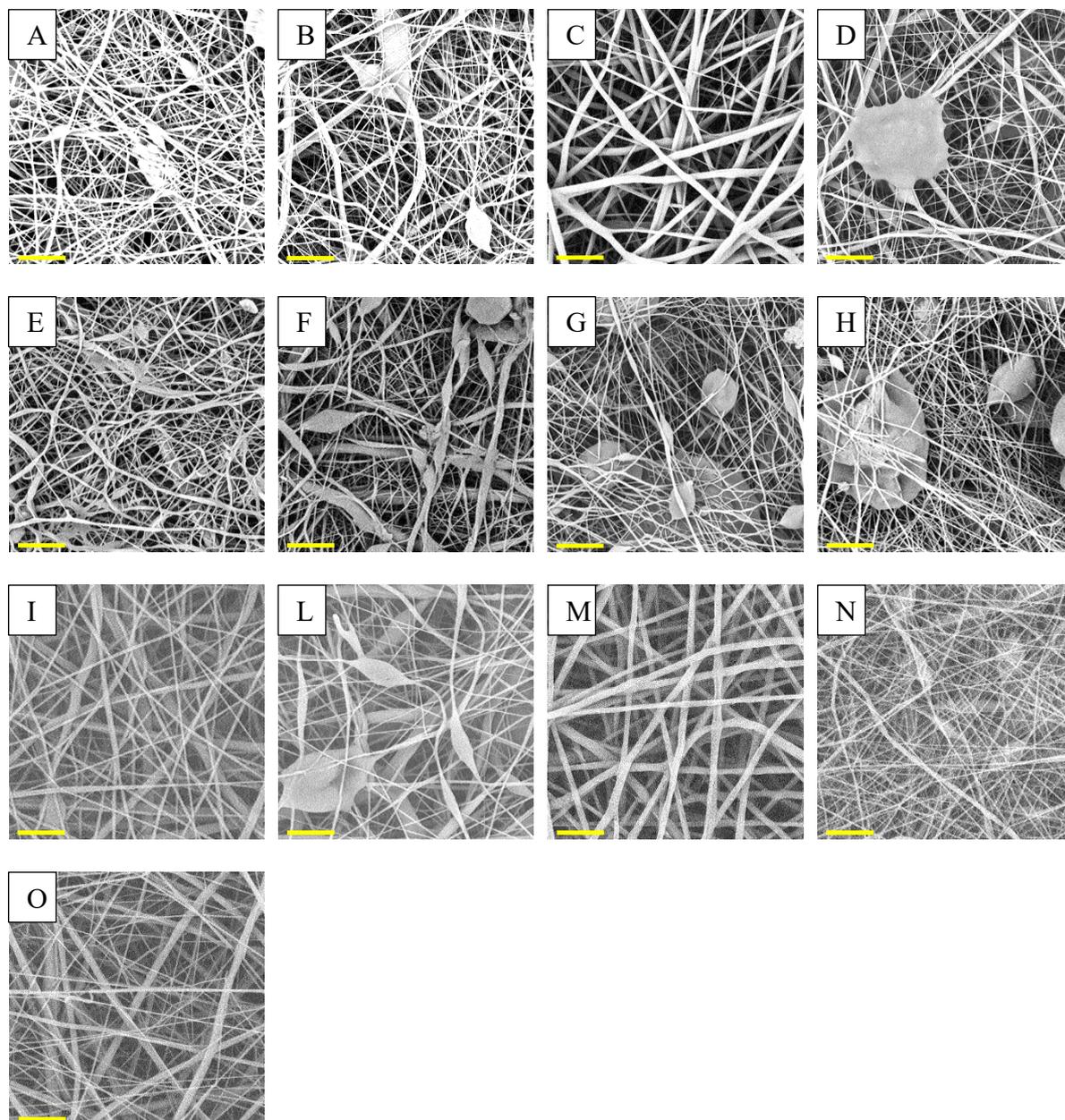


Figura 11. Immagini SEM delle membrane FB-111 1.000 (ppm di grafene), ingrandimento 10.000x, barra di scala 8 μm

Tabella 17. Diametro medio, deviazione standard e coefficiente di variazione percentuale riferito alle nanofibre di FB-111

MEMBRANA	DIAMETRO MEDIO (nm)	SD	COV%
FB-111 B	282	173	61
FB-111 C	544	238	44

FB-111 I	525	288	55
FB-111 M	677	158	23
FB-111 O	408	229	56

Questo primo test dimostra quindi che è possibile ottenere fibre nanometriche contenenti 1000ppm di grafene e di buona qualità, e partendo da queste condizioni si è valutato di procedere con quantità molto maggiori di grafene: 50.000 ppm e 150.000 ppm.

Utilizzando la stessa procedura sperimentale, sono state prodotte soluzioni di PCL al 10% in peso in cloroformio/DMF 1:1 con all'interno 50.000 ppm di grafene (5% in peso, FB-112) e di PCL al 10% in peso in cloroformio/DMF 1:1 con all'interno 150.000 ppm di grafene (15% in peso, FB-113).

Una volta ottenuta una soluzione ben omogenea e stabile, in entrambi i casi, è stata effettuata l'elettrofilatura.

Nella tabella 18 sono riportati i parametri di processo utilizzati per la soluzione FB-112 e FB-113.

Tabella 18. Parametri di processo della soluzione FB-112 con 50.000 ppm di grafene e della soluzione FB-113 con 150.0000 ppm di grafene in miscela cloroformio/DMF

CAMPIONE	PORTATA [mL/h]	VOLTAGGIO [kV]	DISTANZA [cm]	C.E [KV/cm]	UMIDITA' RELATIVA [%]	TEMPERATURA [°C]	TEMPO [min]
FB-112 A	1,50	20,0	15	1,3	31	21	30
FB-112 B	0,70	14,5	14	1,0	31	21	30
FB-112 C	1,00	18,0	17	1,1	31	21	30
FB-112 D	0,50	10,5	9	1,2	35	19	30
FB-112 E	0,90	17,0	16	1,1	35	19	30
FB-112 F	1,40	21,0	20	1,1	35	19	30
FB-112 G	0,80	15,0	15	1,0	33	20	30
FB-112 H	0,30	8,5	7	1,2	33	20	30
FB-112 I	1,20	17,0	12	1,4	33	21	30
FB-112 L	0,40	12,0	10	1,2	33	21	30
FB-112 M	1,10	17,5	13	1,4	33	21	30
FB-112 N	0,60	12,0	11	1,1	33	21	30
FB-112 O	1,30	17,0	16	1,1	33	21	30
FB-113 A	0,30	13,0	7	1,9	43	21	30
FB-113 B	0,50	13,0	9	1,4	43	21	30
FB-113 C	0,90	16,0	16	1,0	43	22	30
FB-113 D	0,60	14,0	11	1,3	42	22	30
FB-113 E	0,80	15,5	15	1,0	44	21	30
FB-113 F	1,00	17,5	17	1,0	44	21	30
FB-113 G	0,70	16,0	14	1,1	44	21	30

In figura 12 sono riportate alcune immagini SEM riguardanti le membrane FB-112 prodotte, effettuate con i parametri di processo riportati in tabella 18.

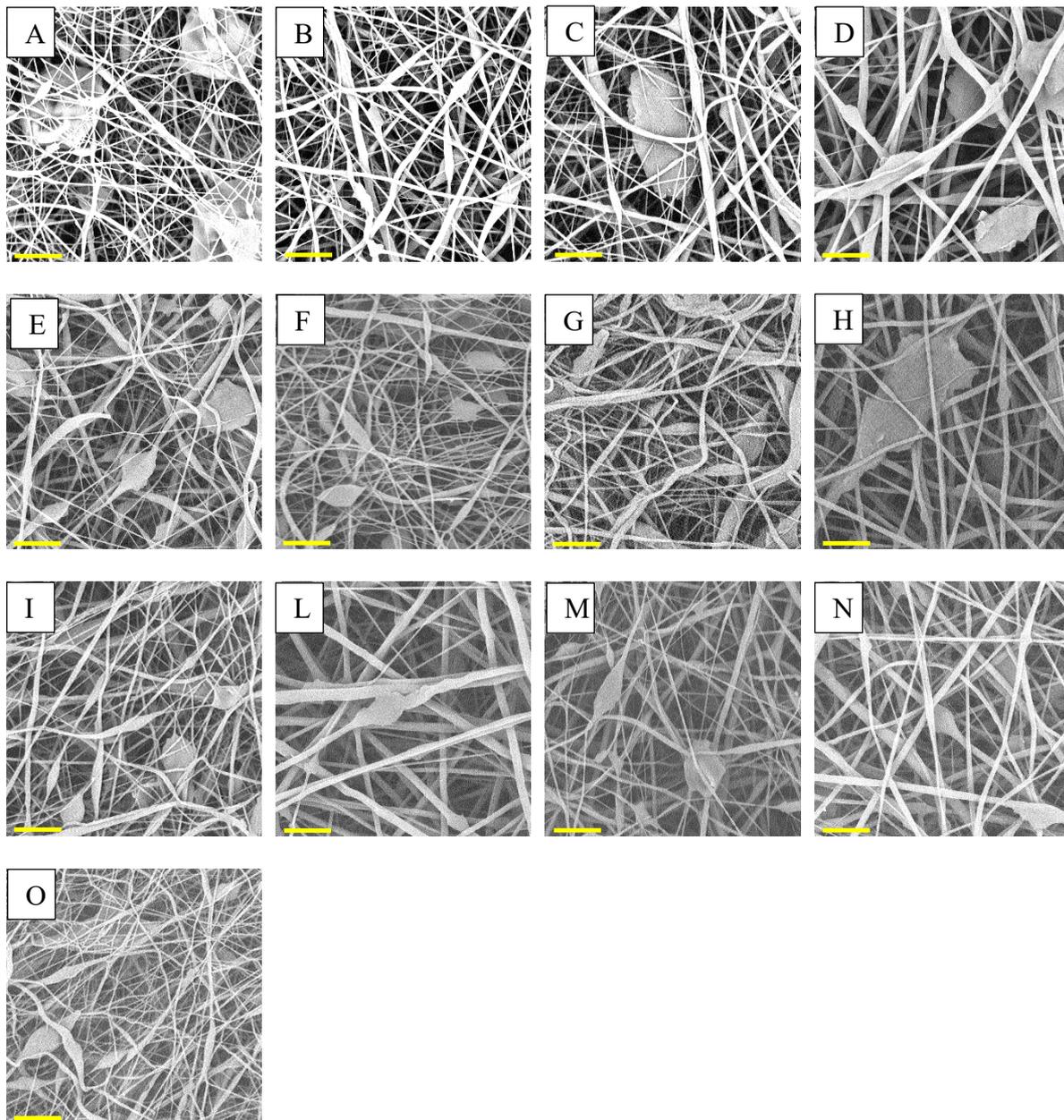


Figura 12. Immagini SEM delle membrane FB-112 (50.000 ppm di grafene), ingrandimento 10.000x, barra di scala 8 μm

Si evince da tali immagini una buona distribuzione dei nanorinforzi visibili come nanofoglietti sulle nanofibre; le nanofibre risultano essere morfologicamente stabili anche con la presenza del grafene. La presenza di foglietti che estroflettono dalla fibra era già stata osservata in membrane nanofibrose contenenti grafene in quantità maggiori di 10.000 ppm [67]. Si è infatti osservato che per concentrazioni sufficientemente basse i singoli foglietti di grafene sono in grado di accomodarsi all'interno del fusto delle fibre, piegandosi e assecondandone la sezione cilindrica. Quando invece la concentrazione di grafene aumenta nella sospensione di partenza, questo tende a riaggregarsi in pile di più foglietti sovrapposti, che diventano strutture molto più

rigide e molto meno adattabili alla morfologia della fibra, da cui dunque estroflettono. Questa morfologia è ritrovata in pressoché tutti gli esempi di nanofibre riportate in **Figura 12**. Le migliori membrane prodotte, da un punto di vista morfologico, sono risultate essere la FB-112 B, la FB-112 D, FB-112 H, FB-112 L, FB-112 N, di cui è stato valutato il diametro medio delle nanofibre (**Tabella 19**).

In **Figura 13** sono riportate alcune immagini SEM riguardanti le membrane FB-113 prodotte. In tutte le immagini riportate in Figura appare ancora più evidente e rilevante il fenomeno dell'escrescenza dei foglietti grafenici dalle fibre. Questa particolare morfologia, comunque, è chiara indicazione della rilevante presenza di grafene all'interno delle fibre, che benché appaiano meno omogenee nella loro dimensione, risultano comunque continue e di discreta qualità. Il loro diametro, calcolato e riportato in Tabella 19, mostra come anche in questo caso il diametro medio sia sub-nanometrico.

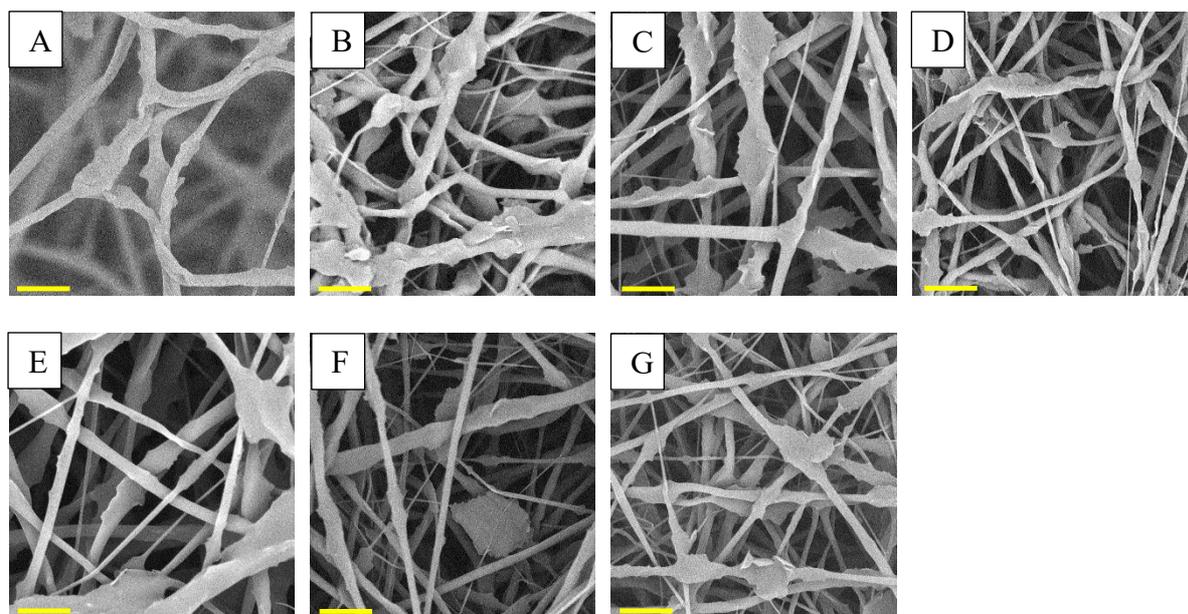


Figura 13. Immagini SEM delle membrane FB-113 (150.000 ppm di grafene), ingrandimento 10.000x, barra di scala 8 μ m

Le migliori membrane appaiono la FB-113 C, la FB-113 E, FB-113 F e FB-113 G. Si può vedere da queste immagini SEM che i nanofoglietti di grafene riescono a distribuirsi su quasi tutte le nanofibre, le quali mostrano una buona stabilità. Si nota anche, che in tutte le membrane sin qui prodotte la dimensione del foglietto di grafene appare comparabile rispetto alla dimensione del fusto della fibra.

Tabella 19. Diametro medio, deviazione standard e coefficiente di variazione percentuale riferito alle nanofibre di FB-112 e FB-113

MEMBRANE	DIAMETRO MEDIO (nm)	SD	COV%
FB-112 B	369	198	54
FB-112 D	487	228	47
FB-112 H	677	233	34
FB-112 L	650	261	40
FB-112 N	482	253	52
FB-113 C	730	414	57
FB-113 E	500	213	43
FB-113 F	718	337	47
FB-113 G	529	232	44

Dai risultati morfologici ottenuti la membrana FB-113 G appare la migliore (diametro medio \approx 530 nm e coefficiente di variazione del 44% **Figura 13 G**).

Utilizzando i parametri della membrana FB-113 G, è stata preparata una membrana grande di FB-110, ovvero una membrana prodotta da una soluzione di PCL al 10% in peso in cloroformio/DMF, questo per poterla caratterizzare successivamente meccanicamente e termicamente e avere un confronto con le membrane additivate di grafene. È stata effettuata una elettrofilatura da 10 ore.

Nelle tabelle 20 sono riportati i parametri di processo utilizzati per la soluzione FB-110.

Tabella 20. Parametri di processo della soluzione FB-110 in miscela cloroformio/DMF

CAMPIONE	PORTATA [mL/h]	VOLTAGGIO [kV]	DISTANZA [cm]	C.E [KV/cm]	UMIDITA' RELATIVA [%]	TEMPERATURA [°C]	TEMPO [ore]
FB-110 A	0,70	19	16	1,2	20	23	10

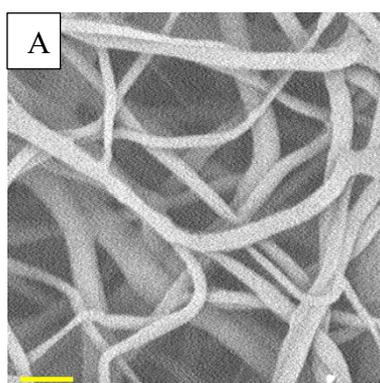


Figura 14. Immagini SEM delle membrane FB-110 (0 ppm di grafene), ingrandimento 10.000x, barra di scala 8 μ m

Da questa immagine SEM è possibile vedere che la filatura è stata condotta bene e non si è in presenza di filmature o beads, il diametro medio delle nanofibre è circa 990 nm.

3.3 ELETTROFILATURA DI NYLON VERGINE E CON GRAFENE

Al fine di ottenere analoghe membrane di Nylon 6,6 da potere includere all'interno dei compositi, le condizioni ottimali per la filatura di questa poliammide e delle rispettive soluzioni contenenti grafene erano già state ottimizzate in un precedente studio del gruppo di ricerca [67]. Sono state perciò prodotte, impiegando direttamente la macchina multi-ago, le membrane di grandi dimensioni di Nylon vergine (FB-120), con 500 (FB-121), 1.000 (FB-122) e 150.000 (FB-123) ppm di grafene utilizzando i parametri di processo elencati in Tabella 21. La scelta di tali quantità di grafene è stata presa in base ai citati studi precedenti [67] che hanno mostrato un significativo miglioramento delle proprietà meccaniche, come ad esempio il modulo elastico, nelle fibre contenenti 500 e 1.000 ppm di grafene, ma un crollo del modulo una volta arrivati a quantità di grafene pari a 15.000 ppm. Si presuppone, quindi, che per quantità maggiori di grafene le proprietà meccaniche non possano migliorare, agendo il grafene come “disturbo” anziché come rinforzo ad alte percentuali. Questo parametro, non importante nei casi precedenti, dove si assume che il polimero fonda e si misceli nel precursore epossidico disperdendo i foglietti di grafene nel network polimerico che si va via via reticolando, è in vece fondamentale nel caso delle fibre di nylon, che sono in grado di mantenere la loro morfologia durante il processo di cura e che espleteranno la loro azione di rinforzo grazie alla resistenza opposta alla deformazione delle nanofibre stesse. Nel caso di quantità di grafene pari a 150.000 ppm, l'analisi morfologica mostra la presenza di nanofibre caratterizzate da estroflessioni diffuse (**Figura 15D**) analoghe a quelle precedentemente discusse per il PCL. Queste sono causate da fogli di grafene aggregati a causa della elevata percentuale di grafene.

Anche se le proprietà meccaniche di queste membrane potranno essere confrontabili o addirittura inferiore alle nanofibre vergini, si vuole utilizzarle comunque per valutare un eventuale effetto della particolare morfologia nel contrastare la delaminazione e favorire il damping.

Tabella 21. Parametri di processo delle soluzioni di Nylon 6,6 con all'interno varie quantità di grafene

CAMPIONE	QUANTITA' GRAFENE ppm (%wt)	PORTATA [mL/h]	VOLTAGGIO [kV]	DISTANZA [cm]	C.E [kV/cm]	UMIDITA' RELATIVA [%]	TEMPERATURA [°C]
FB-120	0	0,3	20,0	17	1,2	39	27
FB-121	500 (0,05)	0,2	21,0	18	1,2	44	27
FB-122	1.000 (0,1)	0,3	21,0	18	1,2	50	25
FB-123	150.000 (15,0)	0,5	20,0	15	1,3	32	23

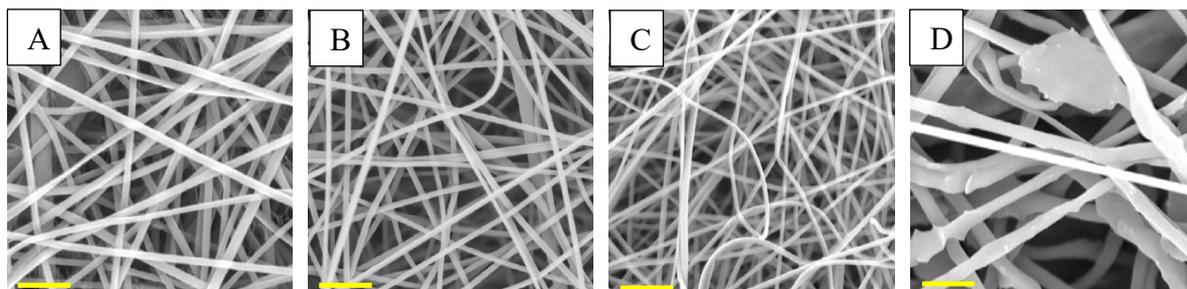


Figura 15. Immagini SEM delle membrane (A) FB-120 (0 ppm di grafene), (B) FB-121 (500ppm di grafene), (C) FB-122 (1.000 ppm di grafene) e (D) FB-123 (150.000 di grafene), ingrandimento 15.000x, barra di scala 8 μm

Le immagini SEM mostrano filature caratterizzate da nanofibre prive di difetti e da diametri nanometrici (**Tabella 22**). In Figura 15D si notano i rigonfiamenti delle nanofibre, che non sono da considerarsi dei “difetti”, ma l’effetto dei nanofoglietti di grafene aggregati che non riescono ad essere completamente incorporati nella nanofibra.

Tabella 22. Diametri medi delle membrane di Nylon 6,6 e grafene prodotte

MEMBRANE	DIAMETRO MEDIO (nm)
FB-120	417
FB-121	329
FB-122	259
FB-123	761

3.4 CARATTERIZZAZIONE TERMICA DEI TESSUTI NANOFIBROSI

La caratterizzazione termica delle membrane è stata eseguita mediante l'analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC) sulle membrane di polimero vergine, ovvero senza la presenza dei nanorinforzo, di PEO e di PCL, e su un set di membrane di Nylon 6,6 sia vergini sia con varie quantità di grafene.

Questa analisi ha permesso di valutare il fenomeno di fusione del PEO, del PCL e del Nylon 6,6 ed ha permesso di calcolare la frazione di fase cristallina.

L'analisi DSC è stata eseguita su ciascuna delle membrane prodotte e dai risultati ottenuti, riportati in Tabella 23, è stato ricavato il grado di cristallinità dei tre polimeri.

Tabella 23 temperatura di transizione vetrosa, della temperatura di fusione, dell'entalpia di fusione e del grado di cristallinità dei campioni vergini di PEO, PCL e NYLON 6,6

CAMPIONI	Temperatura transizione vetrosa Tg (°C)	Temperatura di fusione (°C)	Entalpia di fusione di un polimero 100% cristallino (J/g)	Entalpia di fusione (J/g)	Grado di cristallinità (%)
FB-100 A	-60	71	205	197	96
FB-110 C	-59	65	139,5	71	51
FB-120	63	265	196	82	42
FB-121	66	265	196	82	42
FB-122	64	265	196	82	42
FB-123	61	260	196	75	38

In figura 16 sono riportate le scansioni DSC dei campioni di FB-100 A e FB-110 C

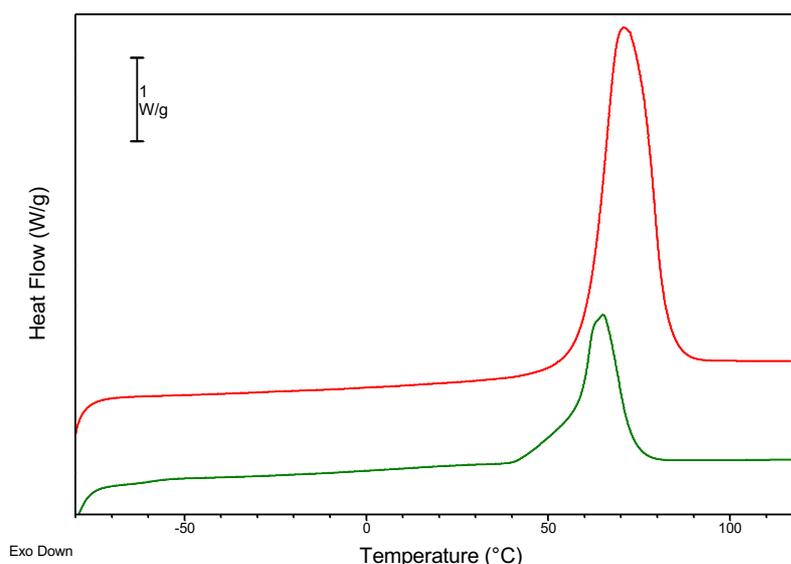


Figura 16. Curve DSC in prima scansione delle membrane di PEO (scansione rossa) e PCL (scansione verde) vergini

Come si può vedere in figura 16, le proprietà termiche del PEO e del PCL risultano molto simili, infatti, durante il ciclo di riscaldamento del PEO (curva rossa) si osserva un picco endotermico che parte da circa 35°C e arriva a circa 100°C con un massimo a circa 70°C; durante il ciclo di riscaldamento del PCL (curva verde) si osserva anche qui un picco endotermico che va da una temperatura di circa 40 °C a una di circa 85°C, con un massimo a 65°C. Nel termogramma del PCL si nota anche un evento termico a circa -60 °C dovuto ad un cambiamento della capacità termica nel campione, ascrivibile alla transizione vetrosa (T_g) del polimero.

I picchi endotermici, presenti in entrambi i casi, sono dovuti alla fusione della fase cristallina del polimero, invece per quanto riguarda la T_g , questa non è rilevabile nel caso del PEO, probabilmente a causa dell'elevato grado di cristallinità del polimero (da fonte bibliografica la si trova a circa -60 °C, temperatura pressoché identica a quella manifestata dal PCL).

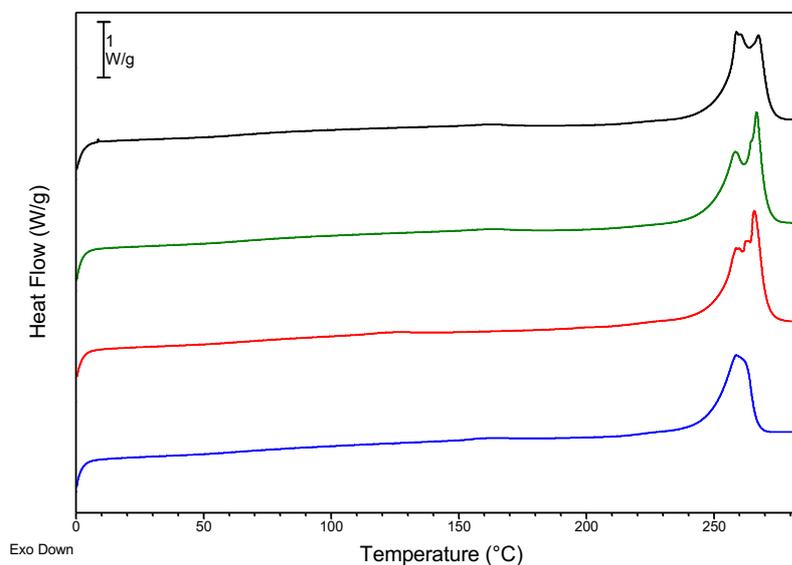


Figura 17. Curve DSC in prima scansione delle membrane FB-120 (scansione nera) FB-121 (scansione verde), FB-122 (scansione rossa) e FB-123 (scansione blu)

In Figura 17 sono riportate le scansioni DSC dei campioni di NYLON 6,6 FB-120, FB-121, FB-122, FB-123. Come si può vedere dai termogrammi di figura 16, i picchi endotermici, riferiti alle temperature di fusione sono compresi fra i 260 e i 270 °C.

Dalle analisi DSC condotte sui campioni di PEO, PCL e Nylon 6,6 è possibile determinare l'entalpia di fusione dei polimeri e effettuando il rapporto con entalpia di fusione del polimero 100% cristallino, che sono rispettivamente per il PEO 205 J/g [75], per il PCL 139,5 J/g [74] e per il Nylon 6,6 196 J/g [67], è possibile calcolare la percentuale di cristallinità posseduta dai polimeri.

Dai valori ottenuti mediante analisi termica DSC si è vista una notevole differenza fra le temperature di fusione del PEO e del PCL rispetto alla temperatura di fusione del Nylon 6,6. Le T_m di PEO e PCL assicurano che la massa del polimero sia completamente fusa quando la resina raggiunge la sua temperatura di cura (120-140°C), e fungeranno da *carrier* per i nanorinforzi di grafene che verranno poi dispersi nella matrice epossidica aiutando a contrastare in maniera più efficace il fenomeno della delaminazione. I polimeri invece potranno fungere, inoltre, da tenacizzanti per la resina e il loro contributo sarà maggiore o minore a seconda delle interazioni che ciascuno avrà con la resina epossidica. Da notare che questa azione verrà espletata localmente nelle zone di interstrato, fornendo così nella regione di maggiore fragilità quell'effetto di tecnicizzazione che è al momento difficilmente raggiungibile con l'uso di grafene, poiché tramite tecniche di impregnazione o di infusione l'additivo carbonioso viene trattenuto dalle fibre di carbonio con un effetto setaccio che gli impedisce di raggiungere le zone più critiche del composito e che dunque limitano fortemente l'utilizzo del grafene in situazioni reali. Poiché il PEO e il PCL in seguito al ciclo di cura non manterranno la morfologia nanofibrosa, non si riportano le analisi calorimetriche dei diversi campioni nanofibrosi additivati con grafene.

Il Nylon 6,6 invece, manterrà la propria morfologia nanofibrosa anche nel composito finito, poiché la temperatura di fusione della poliammide è decisamente superiore alla temperatura applicata nel ciclo di cura. In questo caso, i nanorinforzi di grafene non andranno a disperdersi all'interno della matrice epossidica, ma rimarranno all'interno delle fibre aumentandone così le proprietà meccaniche (nel caso delle FB-121 e FB-122) favorendo così positivamente l'azione di queste mediante *nanofiber bridging*. È stato infatti dimostrato [67] che il contributo di piccole quantità di grafene, oltre ad influenzare il diametro della nanofibra, riducendolo, promuove lo sviluppo di una frazione superiore di cristalliti termodinamicamente più stabili, pur mantenendosi il grado di cristallinità non dissimile dalle nanofibre vergini. Ciò si apprezza in Figura 17 dove il segnale esotermico mostra due picchi e quello ad alta temperatura aumenta di intensità all'aumentare del quantitativo di grafene. Nel caso della FB-123, contenente un'elevatissima quantità di grafene, la presenza contemporanea di strutture filiformi e "lamellari" potrebbe ugualmente portare ad un aumento della tenacità a frattura interlaminare, sfavorendo la delaminazione, nonostante le proprietà meccaniche del tessuto nanofibroso non saranno particolarmente eccellenti.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi è stata svolta l'ottimizzazione delle soluzioni e dei parametri fondamentali che governano il processo di elettrofilatura al fine di produrre tessuti nanofibrosi in PEO, PCL e Nylon 6,6 additivati di grafene, anche in elevate quantità, da impiegarsi per la modifica di compositi. In particolare, si vuole sfruttare l'applicazione di tali membrane per sfavorire la delaminazione di materiali compositi laminati a matrice epossidica, quali CFRP e GFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymer e Glass Fiber Reinforced Polymer, rispettivamente). Allo scopo di ottenere membrane di buona qualità, è stato necessario individuare sistemi solvente idonei per la preparazione delle soluzioni polimeriche e per lo svolgimento del processo di elettrofilatura. Sono stati scelti solventi in grado di solubilizzare in maniera ottimale il polimero, e che al contempo permettessero un'ottima dispersione del grafene.

Per la solubilizzazione del PEO è stata scelta una miscela composta da cloroformio (CHCl_3) e acetone con rapporto 60:40 in peso, mentre per solubilizzare il policaprolattone (PCL) è stata scelta una miscela di CHCl_3 e DMF (dimetilformammide) con rapporto 1:1 in peso. Per la preparazione delle soluzioni di Nylon 6,6 è stata scelta una miscela solvente costituita da acido trifluoroacetico (TFA) / acetone 1:1.

Per effettuare un'efficiente dispersione del grafene è stato messo a punto un processo che prevede vari cicli di sonicazione (bagno/tip sonicator) alternati ad agitazione magnetica.

Innanzitutto, sono state ottimizzate le soluzioni ed il processo di elettrofilatura per le soluzioni polimeriche prive di grafene ("bianchi"), quindi si è proceduto alla preparazione di miscele additivate di grafene ed alla loro ottimizzazione dei parametri di processo. In particolare, sono stati variati, tra una prova di elettrofilatura e la successiva, portata, potenziale elettrico e la distanza ago-collettore al fine di ottenere filature stabili e caratterizzate da fibre nanometriche e morfologicamente prive di difetti.

Le membrane prodotte sono state caratterizzate morfologicamente mediante microscopia elettronica (SEM) e termicamente mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC).

Le analisi SEM delle filature ottimizzate hanno mostrato buone morfologie e diametri sub-micrometrici. Dall'analisi DSC è stato possibile valutare le differenti proprietà termiche del PEO, del PCL e del Nylon 6,6.

Le membrane, infine, sono state prodotte in fogli di grandi dimensioni (25x40 cm circa), adatte ad essere integrate, prossimamente, in compositi laminati.

PARTE SPERIMENTALE

5.1 REAGENTI E MATERIALI

Il policaprolattone (PCL), prodotto da Sigma-Aldrich, M_w 90.000, è stato utilizzato senza ulteriori purificazioni.

Il polietilenossido (PEO), prodotto da Sigma-Aldrich, M_w 100.000, è stato utilizzato senza ulteriori purificazioni.

Il Nylon 6,6, prodotto da DuPont, è stato utilizzato senza ulteriori purificazioni.

Il grafene impiegato PURE G+ è prodotto della DirectaPlus.

Il cloroformio (CHCl_3), prodotto da Sigma-Aldrich, con purezza $\geq 99,5\%$ e con un contenuto di 0,5-1,0 % di etanolo come stabilizzante è stato usato senza ulteriori purificazioni.

L'acetone, prodotto da Sigma-Aldrich, con purezza $\geq 99,5\%$ è stato usato senza ulteriori purificazioni.

La dimetilformammide (DMF), prodotta da Sigma-Aldrich, anidro con purezza del 99,8% è stato usato senza ulteriori purificazioni.

5.2 METODI E STRUMENTI

5.2.1 PREPARAZIONE SOLUZIONI VERGINI DI POLIETILENOSSIDO (PEO)

Le soluzioni vergini sono state preparate disciogliendo il PEO in una miscela di acetone e cloroformio 40:60 in peso in una fialetta da 20 mL e mantenuta sotto agitazione, a temperatura ambiente o blando riscaldamento. Sono state prodotte due soluzioni madri di PEO, una al 12% in wt di PEO (FB-100) e una al 15% in wt di PEO (FB-101).

5.2.2 PREPARAZIONE SOLUZIONI CONTENENTI POLIETILENOSSIDO (PEO) E GRAFENE

Le soluzioni sono state preparate disperdendo il grafene in una miscela di acetone e cloroformio 40:60 in peso in una fialetta da 20 mL e sottoposti a cicli di sonicazione come riportato nel paragrafo 3.1.

Successivamente, ottenuta una buona dispersione del grafene, è stato disciolto all'interno del vaial il PEO.

Per i dettagli relativi alla preparazione delle soluzioni e alle soluzioni stesse, si rimanda al paragrafo 3.1 e alla tabella 1.

5.2.3 PREPARAZIONE SOLUZIONE VERGINE DI POLICAPROLATONE (PCL)

La soluzione vergine è stata preparata disciogliendo il PCL (10%wt, FB-110) in una miscela di dimetilformammide e cloroformio 1:1 in peso in una fialetta da 20 mL e mantenuta sotto agitazione, a temperatura ambiente o blando riscaldamento.

5.2.4 PREPARAZIONE SOLUZIONI CONTENENTI POLICAPROLATONE (PCL) E GRAFENE

Le soluzioni sono state preparate disperdendo il grafene in una miscela di dimetilformammide e cloroformio 1:1 in peso in una fialetta da 20 mL e sottoposti a cicli di sonicazione come riportato nel paragrafo 3.2.

Successivamente, ottenuta una buona dispersione del grafene, è stato disciolto all'interno del vaial il PCL.

Per i dettagli relativi alla preparazione delle soluzioni e alle soluzioni stesse, si rimanda al paragrafo 3.2 e alla tabella 12.

5.3 STRUMENTAZIONE ELETTROFILATURA

Gli apparati di elettrofilatura sono di due tipi: una è l'apparecchiatura con testa fissa dove è collegato un singolo ago (**Figura 1a**) e un collettore piatto, l'altro tipo è la Lab Unit, prodotta dalla Spinbow, con testa traslante multi-ago (**Figura 1b**), sulla quale è possibile porre fino a quattro aghi, e il collettore è costituito da un rullo rotante. L'apparato è equipaggiato di un controllore logico programmabile (PLC) che permette di regolare diversi parametri di processo, tra cui: potenziale applicato, velocità di rotazione del rullo, corsa e velocità di movimento della torre, tempo di filatura. La portata di soluzione alimentata agli aghi è controllata tramite una pompa ad infusione con vite senza fine.

Il diametro degli aghi usati è di 0,84 mm, siringhe da 5 mL. Sia utilizzando l'apparecchiatura a singolo ago che quella multi-ago, la deposizione delle fibre è avvenuta su carta oleata con PE.

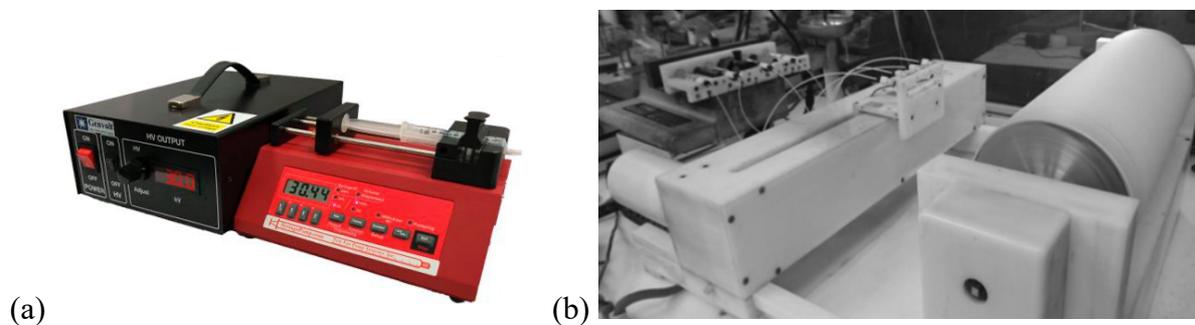


Figura 1. (a) Apparecchiatura elettrofilatura ad ago singolo (b) apparecchiatura elettrofilatura multi-ago con collettore a rullo

5.4 STRUMENTAZIONE PER SONICAZIONE

Sono state effettuate due tipi di sonicazione: una mediante bagno di sonicazione, l'altro mediante un sonicatore a sonda VC 505-VC 750 della Sonics & Materials (**Figura 2**), con due tipi di sonda, una tip e una microtip da associare diversi volumi di soluzione da sonicare.



Figura 2. Sonicatore a sonda VC 505-VC 750 della Sonics & Materials

5.5 CARATTERIZZAZIONE DELLE MEMBRANE OTTENUTE

La caratterizzazione morfologica delle membrane ottenute in seguito al processo di elettrofilature è stata effettuata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), modello Pro X della Phenom (Figura 3a). I campioni, prima di essere analizzati al SEM, sono stati metallizzati con Au/Pd utilizzando un metalizzatore (modello SC7620, Quorum Technologies) (**Figura 3 b**).

BIBLIOGRAFIA

1. M. Meyers, K. Chawla, Mechanical behaviours of materials, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2009.
2. P.K. Mallick, Fiber-Reinforced Composites, CRC Press, 2007.
3. A.M De Filippi. Fabbricazione di componenti in materiali polimerici. Hoepli, 2004.
4. S.D. Sharma, L. Sowntharya, K.K. Kar, Composite Materials, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017.
5. R.E. Farsani, Production of Carbon Fibers from Acrylic Fibers, 2 (2012) 310–312.
6. E. Frank, L.M. Steudle, D. Ingildeev, J.M. Spörl, M.R. Buchmeiser, Carbon fibers: Precursor systems, processing, structure, and properties, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 5262–5298.
7. D.F. Liu, Y.J. Tang, W.L. Cong, A review of mechanical drilling for composite laminates, *Compos. Struct.* 94 (2012) 1265-1279.
8. M. Wang, C. Yan & L. Ma. Composites and their properties, 2012.
9. J.P. Davim, P. Reis, Study of delamination in drilling carbon fiber reinforced plastics (CFRP) using design experiments, *Compos. Struct.* 59 (2003) 481–487.
10. L.C. Hollaway, A review of the present and future utilisation of FRP composites in the civil infrastructure with reference to their important in-service properties, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 2419–2445.
11. N. Horzum, N. Arik, Y.B. Truong, Nanofibers for fiber-reinforced composites, in: *Fiber Technol. Fiber-Reinforced Compos.*, Elsevier Ltd, 2017: pp. 251–275.
12. J.N. Reddy, *Mechanics of Laminated Composite Plates and Shells*, Mech. Laminated Compos. Plates Shells. (2004).
13. C.C. Tsao, H. Hocheng, Taguchi analysis of delamination associated with various drill bits in drilling of composite material, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 44 (2004) 1085–1090. <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2004.02.019>.
14. T. Brugo, R. Palazzetti, The effect of thickness of Nylon 6,6 nanofibrous mat on Modes I–II fracture mechanics of UD and woven composite laminates, *Compos. Struct.* 154 (2016) 172–178.
15. S.S. Wang, *Fracture Mechanics for Delamination Problems in Composite Materials.*, Elsevier Science Publishers B.V., 1984.

16. E. Fuoss, P. V. Straznicky, C. Poon, Effects of stacking sequence on the impact resistance in composite laminates. Part 2: Prediction method, *Compos. Struct.* 41 (1998) 177–186.
17. W. HOWARD, T. GOSSARD, JR., R. JONES, Reinforcement of composite laminate free edges with U-shaped caps, in: *27th Struct. Struct. Dyn. Mater. Conf.*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, Virginia, 1986.
<https://doi.org/10.2514/6.1986-972>.
18. D.D.R. Cartié, M. Troulis, I.K. Partridge, Delamination of Z-pinned carbon fibre reinforced laminates, *Compos. Sci. Technol.* 66 (2006) 855–861.
19. Y.A. Dzenis, D.H. Reneker, Delamination resistant composites prepared by small diameter fiber reinforcement at ply interface, US 6,265,333, 2001.
20. T. Brugo, G. Minak, A. Zucchelli, X.T. Yan, J. Belcari, H. Saghafi, R. Palazzetti, Study on Mode I fatigue behaviour of Nylon 6,6 nanoreinforced CFRP laminates, *Compos. Struct.* 164 (2017) 51–57.
21. R. Palazzetti, A. Zucchelli, I. Trendafilova, The self-reinforcing effect of Nylon 6,6 nano-fibres on CFRP laminates subjected to low velocity impact, *Compos. Struct.* 106 (2013) 661–671. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.07.021>.
22. R. Palazzetti, A. Zucchelli, C. Gualandi, M.L. Focarete, L. Donati, G. Minak, S. Ramakrishna, Influence of electrospun Nylon 6,6 nanofibrous mats on the interlaminar properties of Gr-epoxy composite laminates, *Compos. Struct.* 94 (2012) 571–579.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2011.08.019>.
23. J.H. Hodgkin, G.P. Simon, R.J. Varley, Thermoplastic toughening of epoxy resins: A critical review, *Polym. Adv. Technol.* 9 (1998) 3–10.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1581\(199801\)9:1<3::AID-PAT727>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199801)9:1<3::AID-PAT727>3.0.CO;2-I).
24. A.C. Garg, Y.W. Mai, Failure prediction in toughened epoxy resins, *Compos. Sci. Technol.* 31 (1988) 225–242. [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(88\)90010-3](https://doi.org/10.1016/0266-3538(88)90010-3).
25. S. MATSUDA, M. HOJO, S. OCHIAI, Mesoscopic Fracture Mechanism of Mode II Delamination Fatigue Crack Propagation in Interlayer-Toughened CFRP., *JSME Int. J. Ser. A.* 40 (1997) 423–429. <https://doi.org/10.1299/jsmea.40.423>.
26. W.H. Lu, F.S. Liao, A.C. Su, P.W. Kao, T.J. Hsu, Effect of interleaving on the impact response of a unidirectional carbon/epoxy composite, *Composites.* 26 (1995) 215–222.
27. R. Chandra, S.P. Singh, K. Gupta, Damping studies in fiber-reinforced composites - a review, *Compos. Struct.* 46 (1999) 41–51. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(99\)00041-0](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(99)00041-0).

28. R. Chandra, S.P. Singh, K. Gupta, A study of damping in fiber-reinforced composites, *J. Sound Vib.* 262 (2003) 475–496. [https://doi.org/10.1016/S0022-460X\(03\)00107-X](https://doi.org/10.1016/S0022-460X(03)00107-X).
29. S.N. Ganeriwala, in *Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering, Smart Structures and Materials 1995: Passive Damping*, San Diego, 1995 (Society of Photo- Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, 1995)
30. D.D.L. Chung, Review: Materials for vibration damping, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 5733–5737.
31. J.S.G. Lin, C.H. Newton and J.A. Manson, in *Proceedings of the 45th Annual Technical Conference—Society of Plastics Engineers*, 1987 (Society of Plastics Engineers, Brookfield Center, 1987) p. 478.
32. F. -S Liao, T.J. Hsu, A.C. Su, Enhanced laminate damping via modification of viscoelastic interlayer, *J. Appl. Polym. Sci.* 48 (1993) 1801–1809.
33. M.D. Rao, Recent applications of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes, *J. Sound Vib.* 262 (2003) 457–474.
34. K. Sasaki, T. Okumoto, J. Koizumi, *New Vibration Damping Plastic Alloys for Engine Parts*, in: 1990.
35. J.M. Pereira, in *Proceedings of the 1992 ASME Winter Annual Meeting, Dynamic Characterization of Advanced Materials*, New Orleans, Winter 1992 (American Society of Mechanical Engineers, New York, 1992)
36. S.W. Hudnut and D.D.L. Chung, *Carbon* 33(11) 1995 1627.
37. R. De Batist, *J. de Physique (Paris)*, Colloque C9, 44(12) 1983 39.
38. P. Heikkilä, A. Harlin, Parameter study of electrospinning of polyamide-6, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 3067–3079.
39. H. Yoshimoto, Y.M. Shin, H. Terai, J.P. Vacanti, A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering, *Biomaterials.* 24 (2003) 2077–2082.
40. M. Labeta, W. Thielemans *Chem. Soc. Rev.* Vol. 38 3484 2009
41. V.R. Sinha, K. Bansal, R. Kaushik, R. Kumria, A. Trehan, Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: An overview, *Int. J. Pharm.* 278 (2004) 1–23.
42. J. Song, H. Gao, G. Zhu, X. Cao, X. Shi, Y. Wang, The preparation and characterization of polycaprolactone/graphene oxide biocomposite nanofiber scaffolds and their application for directing cell behaviors, *Carbon N. Y.* 95 (2015) 1039–1050.

43. E.P Ivanova, R.J. Crawford, in *New Functional Biomaterials for Medicine and Healthcare*, Advanced synthetic polymer biomaterials derived from organic sources, 2014.
44. S. Sabagh, A.R. Bahramian, M.H. Madadi, Improvement in phase-change hybrid nanocomposites material based on polyethylene glycol/epoxy/graphene for thermal protection systems, *Iran. Polym. J. (English Ed.* 29 (2020) 161–169.
45. J.-R. Lee, S.-J. Park, M.-K. Seo, J.-M. Park, Preparation and Characterization of Electrospun Poly(ethylene oxide) (PEO) Nanofibers-reinforced Epoxy Matrix Composites, *MRS Proc.* 851 (2004) NN5.11.
46. B. Lu, T. Li, H. Zhao, X. Li, C. Gao, S. Zhang, E. Xie, Graphene-based composite materials beneficial to wound healing, *Nanoscale.* 4 (2012) 2978–2982.
47. M. Larrañaga, I. Mondragon, C.C. Riccardi, Miscibility and mechanical properties of an amine-cured epoxy resin blended with poly(ethylene oxide), *Polym. Int.* 56 (2007) 426–433.
48. K. Shivakumar, S. Lingaiah, H. Chen, P. Akangah, G. Swaminathan, L. Russell, Polymer nanofabric interleaved composite laminates, *AIAA J.* 47 (2009) 1723–1729.
49. A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191.
50. L. Mazzocchetti, T. Benelli, E. D’Angelo, S. Ligi, G. Minak, E. Poodts, F. Tarterini, V. Palermo, L. Giorgini, Managing heat phenomena in epoxy composites production via graphenic derivatives: Synthesis, properties and industrial production simulation of graphene and graphene oxide containing composites, *2D Mater.* 4 (2017).
51. O.M. Istrate, K.R. Paton, U. Khan, A. O’Neill, A.P. Bell, J.N. Coleman, Reinforcement in melt-processed polymer-graphene composites at extremely low graphene loading level, *Carbon N. Y.* 78 (2014) 243–249.
52. L. Larrondo, R.S.J. Manley, Electrostatic Fiber Spinning From Polymer Melts - 3. Experimental observations on fiber formation and properties., *J. Polym. Sci. Part A-2, Polym. Phys.* 19 (1981) 921–932.
53. P.K Baumgarten, Electrostatic spinning of Acrylic microfibers, *Journal of Colloid Interface Science*, 36, 71-79, 1971.
54. L. Larrondo, R.S.J. Manley, Electrostatic Fiber Spinning From Polymer Melts - 2. Examination of the Flow Field in an Electrically Driven Jet., *J. Polym. Sci. Part A-2, Polym. Phys.* 19 (1981) 921–932.

55. L. Larrondo, R.S.J. Manley, Electrostatic Fiber Spinning From Polymer Melts - 1. electrostatic deformation of a pendant drop of polymer melt, *J. Polym. Sci. Part A-2, Polym. Phys.* 19 (1981) 921–932.
56. X. Wang, H. Niu, T. Lin, X. Wang, Needleless electrospinning of nanofibers with a conical wire coil, *Polym. Eng. Sci.* 49 (2009) 1582–1586.
57. S. Lingaiah, K.N. Shivakumar, R. Sadler, M. Sharpe, Electrospinning of nanofabrics, *Int. SAMPE Symp. Exhib.* 52 (2007).
58. L. Bosworth, S. Downes, “Biocompatible three-dimensional scaffolds for tendon tissue engineering using electrospinning”, cap. 1 di “Cellular response to biomaterials” ed. da Lucy Di Silvio, Woodhead Publishing Limited, CRC Press, 2009.
59. A. Zucchelli, M.L. Focarete, C. Gualandi, S. Ramakrishna, Electrospun nanofibers for enhancing structural performance of composite materials, *Polym. Adv. Technol.* 22 (2011) 339–349.
60. C. Del Gaudio, A. Bianco, M. Folin, S. Baiguera, M. Grigioni, “Structural characterization and cell response evaluation of electrospun PCL membranes: micrometric versus submicrometric fibers”, *Journal of Biomedical Materials Research* 89 Part A, 1028-1038, 2009.
61. S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, Z. Ma, Electrospinning Process, in: *An Introd. to Electrospinning Nanofibers*, WORLD SCIENTIFIC, 2005: pp. 90–154.
62. H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker, Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer (Guildf).* 40 (1999) 4585–4592.
63. P. Gupta, C. Elkins, T.E. Long, G.L. Wilkes, Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): Exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent, *Polymer (Guildf).* 46 (2005) 4799–4810.
64. J.S. Choi, S.W. Lee, L. Jeong, S.H. Base, B.C. Min, J.H. Youk, Park WH. Effect of organ soluble salts on the nanofibrous structure of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), *International Journal of Biological Macromolecules*, 34, 249-256, 2004. Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications.
65. W.K. Son, J.H. Youk, T.S. Lee, W.H. Park, The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers, *Polymer (Guildf).* 45 (2004) 2959–2966.

66. J. Song, H. Gao, G. Zhu, X. Cao, X. Shi, Y. Wang, The preparation and characterization of polycaprolactone/graphene oxide biocomposite nanofiber scaffolds and their application for directing cell behaviors, *Carbon N. Y.* 95 (2015) 1039–1050.
67. E. Maccaferri, L. Mazzocchetti, T. Benelli, A. Zucchelli, L. Giorgini, Morphology, thermal, mechanical properties and ageing of nylon 6,6/graphene nanofibers as Nano2 materials, *Compos. Part B Eng.* 166 (2019) 120–129.
68. B. Suganya Bharathi, T. Stalin, Cerium oxide and peppermint oil loaded polyethylene oxide/graphene oxide electrospun nanofibrous mats as antibacterial wound dressings, *Mater. Today Commun.* 21 (2019).
69. Y. Li, Z. Wang, Y. Zhan, S. Wang, X. Tao, C. Liao, Z. Lu, Improved mechanical and dielectric performances of epoxy nanocomposites filled with aminated polyethylene glycol grafted graphene, *Mater. Lett.* 246 (2019) 149–152.
70. C.L. Huang, S.Y. Peng, Y.J. Wang, W.C. Chen, J.H. Lin, Microstructure and characterization of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofiber scaffolds filled with graphene nanosheets, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 1–11.
71. D. Papkov, A. Goponenko, O.C. Compton, Z. An, A. Moravsky, X.Z. Li, S.T. Nguyen, Y.A. Dzenis, Improved graphitic structure of continuous carbon nanofibers via graphene oxide templating, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 5763–5770.
72. L. Sisti, J. Belcari, L. Mazzocchetti, G. Totaro, M. Vannini, L. Giorgini, A. Zucchelli, A. Celli, Multicomponent reinforcing system for poly(butylene succinate): Composites containing poly(l-lactide) electrospun mats loaded with graphene, *Polym. Test.* 50 (2016) 283–291.
73. Q.P. Pham, U. Sharma, A.G. Mikos, Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review, *Tissue Eng.* 12 (2006) 1197–1211.
74. E. Maccaferri, L. Mazzocchetti, T. Benelli, T.M. Brugo, A. Zucchelli, L. Giorgini, Rubbery nanofibers by co-electrospinning of almost immiscible NBR and PCL blends, *Mater. Des.* 186 (2020).
75. L. Zhao, W. Kai, Y. He, B. Zhu, Y. Inoue, Effect of aging on fractional crystallization of poly(ethylene oxide) component in poly(ethylene oxide)/poly(3-hydroxybutyrate) blends, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 43 (2005) 2665–2676.
76. E. L. Papadopoulou, F. Pignatelli, S. Marras, L. Marini, A. Davis, A. Athanassiou, I.S. Bayer, Nylon 6,6/graphene nanoplatelet composite films obtained from a new solvent, *RSC Adv.* 6 (2016) 6823–6831.

77. S. H. Huh Thermal Reduction of Graphene Oxide, 2009.
78. W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1339.
79. H. He, T. Riedl, A. Lerf and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 19954–19958.
80. A. Lerf, A. Buchsteiner, J. Pieper, S. Schottl, I. Dekany, T. Szabo and H. P. Boehm, *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, 67, 1106–1110.
81. A. C. Ferrari & J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* 61, 14095–14107 (2000).
82. C. H. Lucas, A.J.L. Peinado, D.L. Gonzalez, M.L.R. Cervantes, R.M.M. Aranda. Study on oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization. *Carbon* 1995; 33:1585–92.
83. G. Venugopal et al. / *Materials Chemistry and Physics* 132 (2012) 29– 33.