

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

**Modifica strutturale di CFRP
laminati mediante integrazione di
tessuti nanofibrosi**

Tesi di laurea sperimentale

Candidata

Jessica Campeti

Relatore

Prof.ssa Tiziana Benelli

Correlatori

Dott. Emanuele Maccaferri

Prof.ssa Laura Mazzocchetti

Prof. Andrea Zucchelli

Anno Accademico 2017-2018

Indice

Capitolo 1 - Introduzione	1
1.1 Materiali compositi	1
1.1.1 Compositi laminati	4
1.1.2 CFRP laminati	5
1.1.3 Vantaggi e svantaggi dei CFRP laminati	7
1.2 Delaminazione nei materiali compositi laminati	8
1.2.1 Cause di innesco/propagazione della cricca nei materiali compositi	9
1.2.2 Meccanismo di propagazione della cricca	11
1.2.3 Soluzioni adottate per contrastare la delaminazione.....	12
1.3 Smorzamento delle vibrazioni (damping)	15
1.3.1 Modelli viscoelastici.....	16
1.3.2 Analisi dinamico-meccanica (DMA) e loss factor.....	16
1.3.3 Soluzioni per incrementare il damping	18
1.4 Elettrofilatura	19
1.4.1 Set-up strumentale per condurre il processo di elettrofilatura.....	20
1.4.2 Principi teorici di funzionamento	20
1.4.3 Parametri che influenzano l'elettrofilatura.....	22
1.5 Proprietà di NBR e Nomex	24
1.5.1 Proprietà NBR	24
1.5.2 Proprietà Nomex	25
Capitolo 2 - Scopo della tesi	26
Capitolo 3 - Risultati e discussione	28
3.1 Soluzioni madre e blend	28
3.2 Produzione e caratterizzazione delle membrane	29
3.2.1 Elettrofilatura di membrane nanofibrose	29
3.2.2 Analisi morfologica delle nanofibre	31
3.2.3 Lavaggi selettivi delle nanofibre	33
3.2.4 Studio morfologico delle nanofibre ottenute da S-60/40	35
3.2.5 Analisi termica delle membrane nanofibrose mediante DSC.....	38
3.2.6 Caratterizzazione meccanica dei nanotessuti tramite prove di trazione.....	41
3.3 Produzione e caratterizzazione di laminati CFRP	46
3.3.1 Lavaggi pre-integrazione delle membrane nanofibrose	46
3.3.2 Laminazione, cura dei CFRP e preparazione dei provini DCB e DMA	49
3.3.3 Test DCB	52
3.3.4 Analisi dinamico-meccanica (DMA).....	58
Capitolo 4 - Conclusioni	61

<u>Capitolo 5 - Parte sperimentale</u>	63
5.1 Reagenti e materiali	63
5.2 Metodi e strumenti	63
5.2.1 Preparazione di soluzioni e blend	63
5.2.2 Elettrofilatura delle membrane e loro caratterizzazione.....	64
5.2.3 Lavaggi delle membrane	65
5.2.4 Preparazione provini DCB e DMA.....	65
5.2.5 Test DCB e analisi DMA.....	66
<u>Capitolo 6 - Bibliografia</u>	67

Capitolo 1

INTRODUZIONE

1.1 *Materiali compositi*

Per materiale composito si intende un materiale ottenuto dalla combinazione di due o più componenti eterogenei, chiamate *fasi*, in modo da creare un prodotto che possieda proprietà superiori o, comunque, non possedute dai costituenti singolarmente presi.

Le fasi principali che costituiscono un materiale composito sono la matrice e il rinforzo.

La matrice costituisce la *fase continua* e permette di trasferire i carichi applicati sul materiale al rinforzo; essa inoltre garantisce protezione da agenti esterni (chimici, ambientali) e da danneggiamenti meccanici. La matrice può essere di tipo ceramico, metallico o polimerico; quest'ultima è la più diffusa. La matrice polimerica, a sua volta, può essere termoplastica o termoindurente. La termoplastica offre i vantaggi di poter essere lavorata e ri-lavorata facilmente se opportunamente riscaldata, è meno costosa rispetto alle matrici termoindurenti ed ha inoltre un tempo di stoccaggio praticamente illimitato a temperatura ambiente; essa però non può essere utilizzata per applicazioni ad alte temperature poiché superata la temperatura di fusione (T_m), o la temperatura di transizione vetrosa (T_g) se amorfa, perde le proprietà meccaniche. Le matrici termoindurenti vengono usate più comunemente per i materiali compositi rispetto a quelle termoplastiche poiché possono essere impiegate per applicazioni in cui sono richieste prestazioni meccaniche superiori, oltre a poter essere utilizzate anche a temperature relativamente elevate. I termoindurenti, infatti, dopo opportuno ciclo di cura divengono insolubili ed infusibili. Uno dei principali svantaggi è, infatti, rappresentato dal non poter essere lavorate ulteriormente, rendendo praticamente impossibile il loro riciclo a fine vita. Il rinforzo rappresenta la *fase dispersa* di un materiale composito che può essere di tipo fibroso o particellare. Poiché il suo compito è di sopportare i carichi applicati al materiale, questo deve avere un modulo elastico nettamente superiore a quello della matrice per assolvere alla propria funzione. Le proprietà di un composito dipendono molto dal tipo di rinforzo usato, dalla sua frazione volumetrica e dall'eventuale orientazione preferenziale impartita. Affinché l'efficacia del rinforzo sia elevata, esso deve godere anche di un rapporto superficie/volume il più alto possibile per massimizzare l'area superficiale e

favorire l'integrazione con la matrice. Per questo motivo, nei materiali compositi ad elevate prestazioni il rinforzo a fibra continua è il preferito. La fibra infatti, data la sua geometria, possiede un rapporto di aspetto (lunghezza/larghezza) elevato e ciò consente di massimizzare le interazioni all'interfaccia con la matrice. Le fibre possono essere di tipo inorganico (carbonio, vetro, basalto) o di tipo organico (poliarammidi, poliesteri, polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE)), continue o discontinue.

Per migliorare l'adesione rinforzo/matrice, al rinforzo viene applicato un trattamento superficiale chiamato *sizing*. Esso può essere di differente tipologia a seconda del tipo di rinforzo. Per le fibre di vetro, generalmente, viene fatto un *coating* che possiede come componente principale un agente accoppiante (silano) che interagisce con la matrice; per le fibre di carbonio, invece, si possono o fare dei trattamenti ossidanti che generano gruppi funzionali oppure vengono rivestite con un polimero organico che già possiede gruppi in grado di interagire con la matrice¹.

I materiali compositi hanno conosciuto un ampio sviluppo soprattutto negli ultimi 50 anni: utilizzati inizialmente quasi esclusivamente nel settore aerospaziale², hanno poi trovato diverse applicazioni in molti altri campi, come ad esempio quello sportivo ed automobilistico, grazie anche alla riduzione di costo che si è avuta in seguito alla loro crescente diffusione. Il motivo principale per cui questi materiali hanno riscosso successo risiede nel fatto che hanno una bassa densità ed offrono quindi una notevole riduzione di peso rispetto ai materiali convenzionali (come i metalli) garantendo allo stesso tempo prestazioni equivalenti o superiori.

In *Tabella 1* vengono mostrate le proprietà di alcuni materiali convenzionali (alluminio, titanio, acciaio) e di compositi a matrice epossidica aventi rinforzo di diverso tipo (vetro, Kevlar e carbonio).

Osservando i valori assoluti di resistenza e di modulo elastico riportati in *Tabella 1*, sembrerebbe che i materiali compositi abbiano proprietà meccaniche inferiori (se si considera l'acciaio come riferimento) rispetto a quelli convenzionali. Tuttavia, in virtù della densità decisamente inferiore, presentano delle proprietà meccaniche specifiche estremamente interessanti, specialmente per quanto riguarda i compositi in fibra di carbonio.

	Resistenza a trazione (MPa)	Modulo Elastico (GPa)	Densità (kg/m ³)
Alluminio	440	72	2800
Titanio	1080	110	4400
Acciaio	1930	200	7800
Vetro/Epossidica	550	34	1800
Kevlar/Epossidica	1100	83	1400
Carbonio/Epossidica	1200	150	1600

*Tabella 1: Proprietà di alcuni materiali convenzionali e compositi
(Tabella riadattata dall'articolo 3 in bibliografia)*

In *Tabella 2* vengono mostrati i valori di sforzo e di modulo elastico specifici, ossia rapportati alla densità.

	Resistenza a trazione specifica (MJ/kg)	Modulo Elastico specifico (MJ/kg)
Alluminio	0,16	25,7
Titanio	0,25	25
Acciaio	0,25	25,6
Vetro/Epossidica	0,31	18,9
Kevlar/Epossidica	0,79	59,3
Carbonio/Epossidica	0,75	93,8

*Tabella 1: Proprietà meccaniche specifiche di alcuni materiali convenzionali e compositi
(Tabella riadattata dall'articolo 3 in bibliografia)*

Nella *Tabella 2*, dal confronto delle resistenze a trazione e dei moduli elastici specifici, è possibile notare che i materiali compositi hanno prestazioni molto più elevate rispetto a quelli convenzionali, soprattutto quando il peso diventa un fattore critico.

1.1.1 Compositi laminati

Un composito laminato è un materiale multistrato costituito da tanti strati sovrapposti, chiamati lamine, o in gergo pelli. Una lamina è formata da fibre unidirezionali o tessuti inglobati in una matrice⁴. La prima tipologia è altamente anisotropa, ovvero ha un'azione di rinforzo essenzialmente solo lungo la direzione della fibra; ciò può essere, in alcune applicazioni, sconveniente poiché le proprietà meccaniche sono elevate solo in una direzione mentre nelle altre sono scarse, al pari delle proprietà meccaniche possedute dalla resina. Per questo motivo, se si vuole ridurre l'anisotropia nel piano della lamina, in fase di progettazione del laminato si possono disporre lamine con diversa orientazione delle fibre ottenendo così un materiale con buone proprietà meccaniche (*Figura 1.1*).

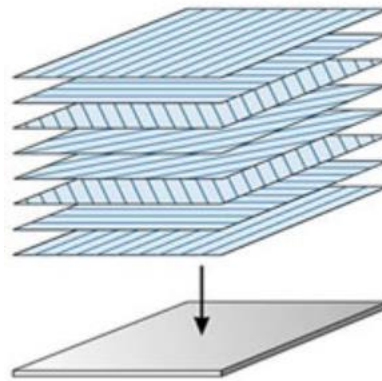


Figura 1.1: Composito laminato ottenuto dalla sovrapposizione di lamine con fibre unidirezionali a diversa angolazione

Il tessuto, invece, è ottenuto dall'intreccio regolare di fasci di fibre (*tow*) disposte a 0° e 90° (trama e ordito) e offre un rinforzo bidimensionale. In questo caso, l'azione di rinforzo si avrà nel piano, mentre sarà scarsa nella direzione ortogonale, dove si avranno proprietà simili a quelle della matrice. Esistono varie tipologie di tessuto che si differenziano in base al diverso tipo di trama; alcuni esempi sono mostrati in *Figura 1.2*. A seconda delle caratteristiche che si vogliono impartire al manufatto finale quindi, in fase di progettazione, si deve valutare se sia preferibile utilizzare tessuti, fibre unidirezionali oppure una combinazione di questi.

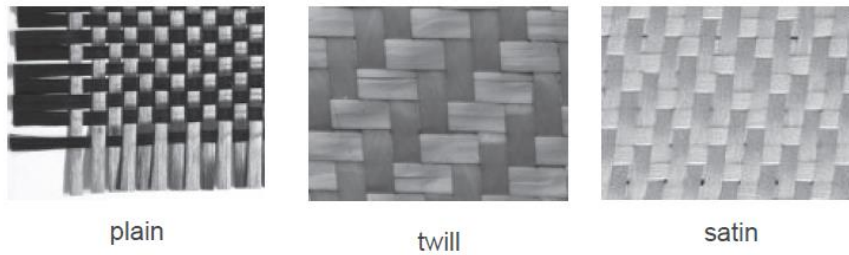


Figura 1.2: Esempi di alcune tipologie di trame possedute dai tessuti bi-direzionali⁵

1.1.2 CFRP laminati

Con la sigla FRP (*Fiber Reinforced Polymer*) si intendono generalmente materiali compositi formati da una matrice di natura polimerica e da un rinforzo di tipo fibroso.

I CFRP (*Carbon Fiber Reinforced Polymer*), in particolare, sono costituiti da una matrice polimerica generalmente termoindurente (talvolta viene usata anche termoplastica) e da fibre di carbonio come rinforzo. La matrice più utilizzata è la resina epossidica per via delle eccellenti proprietà meccaniche possedute. In *Figura 1.3* vengono mostrati alcuni esempi di manufatti in CFRP.



Figura 1.3: Esempi di manufatti in CFRP

Le fibre di carbonio possono essere ottenute da diversi precursori; i principali sono il PAN (poliacrilonitrile) o le peci (che però danno fibre di qualità inferiore).

Il PAN viene dapprima trasformato in fibra, quindi subisce una serie di trattamenti termici a varie temperature, oltre ad essere sottoposto a diversi cambi d'atmosfera (ossidante/inerte) che lo convertono in fibra di carbonio, come mostrato in *Figura 1.4*.

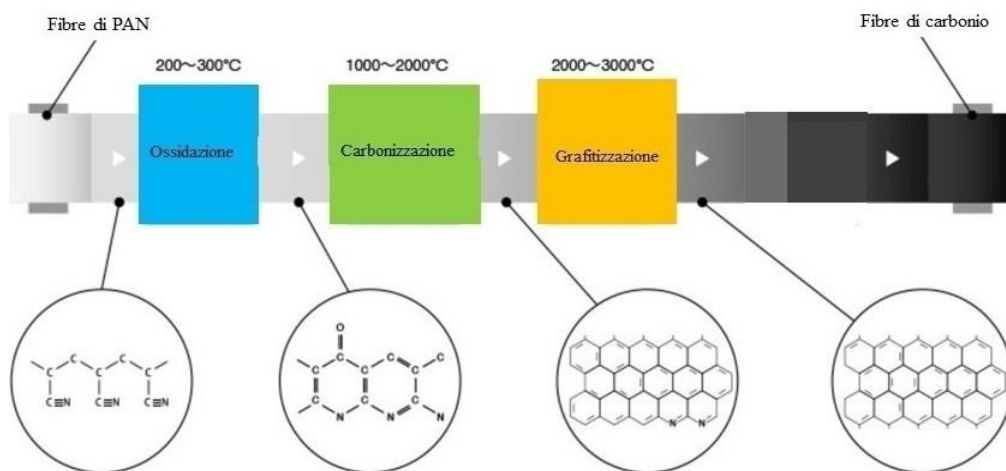


Figura 1.4: Trattamenti termici che trasformano le fibre di PAN in fibre di carbonio

Le fibre di carbonio sono caratterizzate da una densità relativamente bassa, modulo elastico elevato, ottima resistenza alla corrosione, inerzia chimica e buone conducibilità elettrica e termica⁶.

In *Tabella 3* vengono confrontati i moduli elastici e le resistenze a trazione di fibre di carbonio, vetro ed aramidiche.

	Densità (g/cm ³)	Modulo elastico (GPa)	Resistenza a trazione (MPa)
Fibre di carbonio	1,7-1,9	200-400	2600-3600
Fibre di vetro	2,6	73	3500
Fibre aramidiche	1,4	80-190	2800-3600

Tabella 3: Confronto tra le proprietà delle fibre di carbonio, vetro ed aramidiche

(Tabella tratta da <https://www.picturesboss.com>)

È possibile notare come le proprietà delle fibre di carbonio siano nettamente superiori rispetto a quelle delle fibre di vetro; rispetto alle fibre aramidiche, invece, il modulo elastico è superiore mentre la resistenza a trazione risulta confrontabile. Tuttavia, le fibre di carbonio posseggono ottime proprietà meccaniche specifiche (proprietà rapportate alla densità). Le fibre di carbonio, quindi, date le elevate proprietà, risultano il tipo di rinforzo più utilizzato nei materiali compositi per prestazioni elevate.

I CFRP laminati vengono ottenuti dalla sovrapposizione di *prepregs*, o pre-impregnati, ovvero di tessuti in fibra di carbonio impregnati di resina parzialmente reticolata. I

prepregs sono preparati immergendo i tessuti in un bagno di resina, vengono poi calandrati e infine riscaldati affinché avvenga una parziale reticolazione (il cosiddetto *B-stage*). Al *prepreg* vengono poi applicati dei film distaccanti sulle superfici esterne per evitarne l'adesione reciproca e viene conservato, spesso arrotolato in bobine, a basse temperature per evitare che la reticolazione progredisca prima del suo utilizzo.

Le fasi di lavorazione di un CFRP laminato consistono di vari passaggi che a partire dal *prepreg* conducono al manufatto finito, in particolare:

- 1) Fase di taglio: il *prepreg* viene tagliato a seconda delle dimensioni desiderate;
- 2) Fase di laminazione: i *prepregs* sono impilati l'uno sull'altro (eventualmente in uno stampo) rimuovendo i film distaccanti, fino ad ottenere spessore e forma desiderati;
- 3) Fase di vuoto: il manufatto viene inserito all'interno di un sacco da vuoto che viene sigillato e tirato sottovuoto;
- 4) Fase di cura: il manufatto viene posto con il suo sacco all'interno di un'autoclave dove, oltre al vuoto, viene applicato un ciclo di cura con pressione e temperature specifiche per tipo di resina affinché si abbia compattazione e completa reticolazione;
- 5) Fase di rifinitura: il pezzo ottenuto viene rifinito (per esempio vengono tagliati i bordi)

1.1.3 Vantaggi e svantaggi dei CFRP laminati

I vantaggi dei CFRP laminati sono molteplici, i principali sono le ottime proprietà meccaniche (alto modulo elastico, elevata resistenza a trazione) e il peso ridotto. Tali caratteristiche hanno reso i CFRP sempre più utilizzati in diversi settori come quello aerospaziale, dell'*automotive* e sportivo, sostituendo progressivamente i materiali convenzionali. I CFRP laminati inoltre sono chimicamente stabili, hanno basso coefficiente di espansione termica e buona resistenza a fatica⁷.

Allo stesso tempo però, possiedono degli svantaggi che minacciano l'affidabilità durante il loro utilizzo, rappresentati in particolare da delaminazione e basso *damping*.

La delaminazione è uno dei fenomeni di cedimento più probabili dal momento che le zone più deboli in un composito laminato sono quelle interlaminari, in cui la proprietà meccanica dipende quasi esclusivamente dalle caratteristiche della matrice. Esistono

tuttavia diverse soluzioni per contrastare o ridurre tale fenomeno, come verrà dettagliatamente illustrato nel *Paragrafo 1.2*.

Il basso *damping*, invece, è una problematica che deriva dall'elevata rigidità del materiale composito. Lo smorzamento delle vibrazioni, infatti, oltre ad essere ricercato per migliorare il *comfort* (si pensi alle vibrazioni indesiderate oppure al rumore all'interno di un abitacolo), può contribuire ad allungare la vita utile del manufatto. Infatti, dato che un materiale estremamente rigido non è in grado di smorzare le vibrazioni, queste si propagano nel materiale, rappresentando, alla lunga, una fonte di possibile danneggiamento del componente per fatica, a causa della formazione di microcricche che poi si sviluppano a formare delle cricche. Esistono anche per questo caso delle soluzioni per incrementare la capacità di *damping* dei compositi laminati, che verranno discusse nel *Paragrafo 1.3*.

1.2 Delaminazione nei materiali compositi laminati

Il difetto principale che affligge i compositi laminati, come già citato alla fine del paragrafo precedente, è la delaminazione ovvero la separazione delle lamine che costituiscono il materiale durante la vita d'uso del manufatto. Questo fenomeno è dovuto al fatto che, per la natura stessa del laminato, nelle regioni interlaminari non ci sono fibre che possano fungere da rinforzo; di conseguenza, tutti gli sforzi vengono trasferiti alla matrice, che è solitamente fragile e possiede proprietà meccaniche significativamente inferiori rispetto al rinforzo.

La delaminazione costituisce una grave problematica dal momento che, in sua presenza, si assiste al drastico crollo delle proprietà meccaniche del materiale e si può persino giungere al cedimento strutturale dello stesso⁸ se non si interviene prontamente. Si è stimato che un materiale composito delaminato possa perdere fino al 60% della sua rigidità rimanendo visivamente inalterato⁹; ciò rende il fenomeno della delaminazione particolarmente insidioso e difficilmente controllabile, compromettendo l'affidabilità dell'intero manufatto.

Esistono però varie di cause che possono innescare e/o propagare la cricca e condurre alla delaminazione; la loro identificazione permette di adottare soluzioni che sono in grado di contrastare o arginare il problema.

1.2.1 Cause di innesco/propagazione della cricca nei materiali compositi

La delaminazione può essere innescata da cause di diverso tipo, come schematizzato in *Figura 1.5*.



*Figura 1.5: Principali cause che innescano la delaminazione
(Immagine riadattata dall'articolo 10 in bibliografia)*

In fase di produzione del composito laminato, durante la fase di cura, si possono formare degli stress dovuti alla contrazione della matrice e ai diversi coefficienti di espansione termica dei materiali costituenti: questi stress residui possono dar inizio alla delaminazione.

Anche l'umidità e le variazioni di temperatura possono essere cause di delaminazione. Secondo Kalfon *et al.*, i quali hanno studiato l'effetto combinato di umidità e di riscaldamento non uniforme su materiali compositi a matrice epossidica, il principale responsabile della delaminazione tra i due è l'umidità, mentre il riscaldamento non uniforme da solo non ne costituirebbe la causa¹¹.

La delaminazione può essere avviata altresì da procedure di lavorazione; per esempio, la perforazione mediante trapano può provocare delaminazione sia nei piani di entrata che in quelli di uscita della punta¹².

Inoltre, all'interno del composito laminato, possono essere presenti delle particolari geometrie che fungono da innesco per la delaminazione, come i bordi, gli angoli e le zone di giunzione, ma anche fori ed intagli costituiscono dei punti critici.

Altre strutture problematiche che possono favorire la delaminazione sono per esempio i pannelli compositi "skin-stringer" degli aerei e le strutture "tapered".

I pannelli "skin-stringer" vengono utilizzati generalmente per la costruzione delle ali degli aerei. Con *skin* si intende il rivestimento esterno dell'ala, mentre gli *stringers* sono

degli irrigidimenti longitudinali che si trovano all'interno di quest'ultima: questi sistemi sono costituiti solitamente da materiale composito e la delaminazione può avvenire all'interfaccia *skin/stringer*, che rappresenta la zona più debole.

Le strutture “*tapered*” sono strutture che possiedono un graduale ispessimento verso una delle estremità: esse vengono realizzate ponendo all'interno, nella zona da ispessire, delle lamine più corte. Queste ultime però, costituiscono delle discontinuità dalle quali può innescarsi e propagarsi la delaminazione¹³.

In *Figura 1.6* sono mostrate le schematizzazioni di un pannello “*skin-stringer*” e di una struttura “*tapered*”:

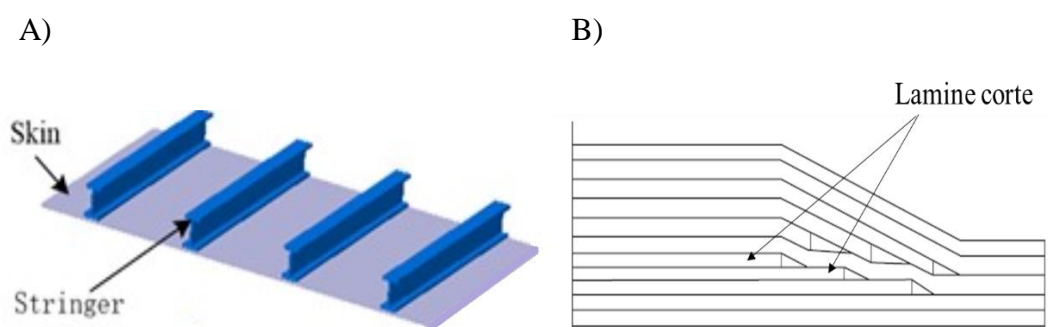


Figura 1.6: A) Pannello “skin-stringer”; B) Struttura “tapered”¹⁰

(Immagine A) riadattata dall'articolo 14 in bibliografia)

Anche la presenza di difetti all'interno del materiale può costituire causa di delaminazione: in particolare, questi possono essere dei vuoti oppure delle inclusioni di materiale indesiderato inglobate durante la fase di laminazione.

La delaminazione può essere attivata anche da impatti meccanici che possono avvenire accidentalmente sia durante le fasi di lavorazione, sia durante l'uso del materiale. Gli impatti a bassa velocità costituiscono un problema poiché possono dar inizio alla delaminazione senza mostrare esternamente segni visibili di danneggiamento¹⁵.

Tutte le cause elencate finora sono responsabili dell'innescò della cricca che tende poi a propagarsi: essa può estendersi principalmente a fronte di carichi ciclici nel tempo (cedimento a fatica) oppure a causa di (ulteriori) impatti.

Da uno studio di Greenhalgh e Singh su come i difetti condizionano la crescita della delaminazione, è emerso che la profondità alla quale questi sono collocati all'interno del materiale influenza l'inizio e la propagazione della delaminazione. In particolare, più i difetti sono vicini alla superficie e più la delaminazione inizierà a sforzi bassi¹⁶.

Lo studio del meccanismo della delaminazione, e delle possibili misure da adottare per contrastarla, risultano perciò di elevata importanza. Esistono diversi test per valutare la delaminazione, o meglio, la tenacità a frattura interlaminare, i quali si differenziano tra loro principalmente nel modo in cui il materiale viene sollecitato. In particolare, si parla di apertura in Modo I se lo sforzo viene applicato perpendicolarmente al piano di propagazione della cricca, di Modo II se viene applicato uno sforzo parallelo a tale piano, generando uno scorrimento delle travi, e di Modo III se viene indotta una torsione, come mostrato in *Figura 1.7*.

In particolare, per valutare la tenacità a frattura interlaminare in Modo I si usa il test DCB (*Double Cantilever Beam*), mentre per il Modo II viene utilizzato il test ENF (*End Notched Flexure*), entrambi normati ASTM (D5528-13 e D7905/D7905M-14, rispettivamente).

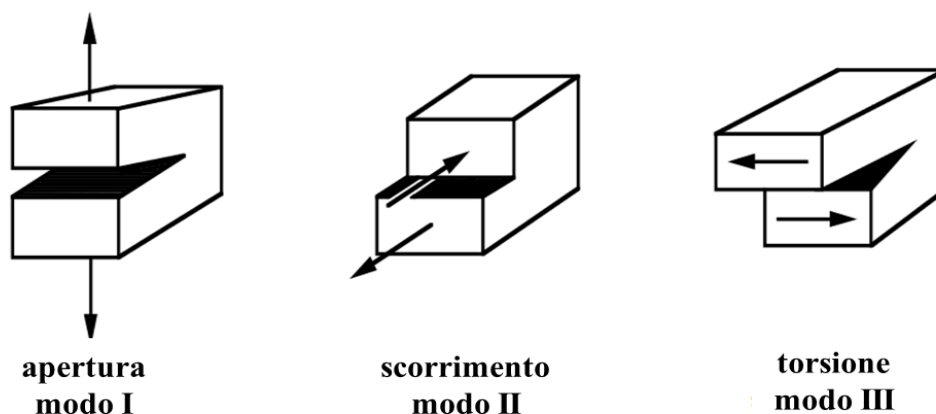


Figura 1.7: Modi di apertura di un composito laminato per la valutazione della tenacità a frattura interlaminare: Modo I (apertura), modo II (scorrimento), modo III (torsione).

(Immagine riadattata dall'articolo 8 in bibliografia)

1.2.2 Meccanismo di propagazione della cricca

Come già visto, una volta innescata, la cricca tende a propagarsi tra le lamine del materiale composito attraverso il mezzo meno rigido, che nel caso dei CFRP laminati è rappresentato dalla matrice. In questo caso, si parla di frattura coesiva (*Figura 1.8A*) e si assiste alla progressiva rottura della matrice man mano che la delaminazione avanza nel materiale.

Un'altra regione in cui potenzialmente potrebbe propagarsi la cricca e causare delaminazione è l'interfaccia fibra/matrice; in tal caso si parla di frattura di tipo adesivo (*Figura 1.8B*) e si manifesta con il distacco della fibra dalla matrice. Tuttavia, la rottura

puramente adesiva, seppur possibile, è solitamente poco frequente dato che per contrastare questo problema la fibra viene sottoposta al cosiddetto trattamento di *sizing*, il cui scopo è proprio di aumentare la compatibilità fibra/matrice (vedi *Paragrafo 1.1*).



Figura 1.8: Tipi di frattura: A) adesiva; B) coesiva.

La cricca, inoltre, a meno di impatti di elevata violenza, non si propaga quasi mai attraverso il tessuto in fibra di carbonio poiché questo possiede elevata resistenza meccanica.

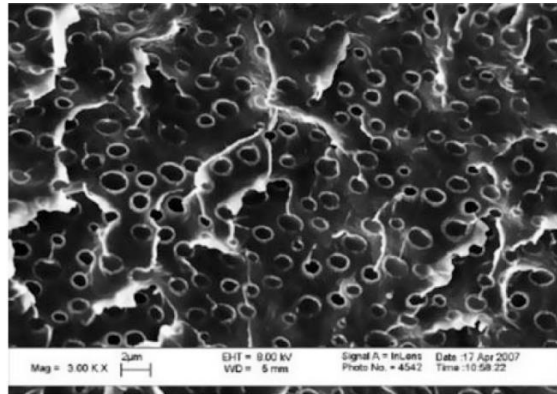
1.2.3 Soluzioni adottate per contrastare la delaminazione

La delaminazione, che costituisce la causa di fallimento più probabile all'interno dei materiali compositi, è stata ampiamente studiata al fine di comprendere i meccanismi che la innescano e propagano. La ricerca si è quindi concentrata (e tuttora continua) sul cercare soluzioni che possano limitarla o inibirla.

Dal momento che la matrice è la zona meno rigida in un materiale composito e la delaminazione si propaga maggiormente attraverso di essa, molti studi si sono focalizzati sulla tenacizzazione della resina, ovvero sull'aumento della capacità di assorbire energia e di deformarsi da parte del materiale così da ritardare l'inizio e la successiva propagazione della delaminazione. A titolo esemplificativo, è stata studiata l'aggiunta di gomma liquida, come il CTBN (acrilonitrile-butadiene carbossi-funzionalizzato)¹⁷, o di un polimero termoplastico, come il PPO (polifenilenossido)¹⁸, direttamente nella resina prima della fase di cura: in questo modo, durante il ciclo di cura, si crea una separazione di fase con particelle di gomma o di polimero termoplastico disperse nella matrice¹⁵ che incrementano la tenacità della matrice. Questi sistemi però, possono essere sconvenienti poiché rischiano di abbassare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) ed il modulo

elastico del materiale, anche in maniera rilevante, con la conseguente diminuzione delle proprietà meccaniche.

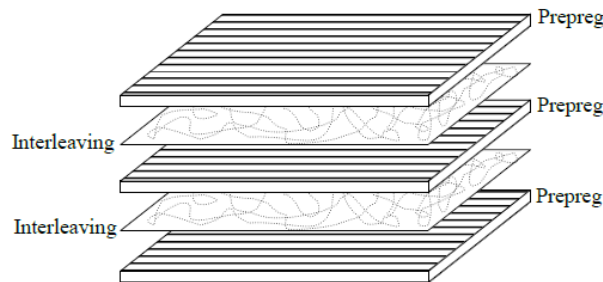
In *Figura 1.9* si può osservare una matrice epossidica tenacizzata con CTBN:



*Figura 1.9: Matrice epossidica tenacizzata con CTBN*¹⁹

Un altro modo per rinforzare i compositi laminati, che però non prevede la tenacizzazione della matrice, è lo *stitching*. Esso consiste in una “cucitura verticale” che viene effettuata unendo le pelli del materiale composito prima della fase di cura e che permette di aumentare la resistenza alla delaminazione. La cucitura può essere costituita da diversi materiali come vetro, Kevlar e carbonio²⁰.

Per aumentare la resistenza alla delaminazione, un metodo molto usato è quello dell’intercalazione di film o nanofibre polimerici (*Figura 1.10*).



*Figura 1.10: Esempio di laminato con intercalazione di nanofibre*²¹

La tecnica dell’intercalazione è molto interessante poiché consente di rinforzare selettivamente le zone più deboli di un materiale composito; ciò è reso possibile dal fatto che il film o le nanofibre vengono integrati all’interno del composito durante la fase di laminazione ed è possibile quindi scegliere tra quali lamine inserirli al fine di avere un’azione di rinforzo mirata. Il film, affinché abbia effetto rinforzante, deve fondere

durante il ciclo di cura del materiale composito in modo da tenacizzare localmente la matrice; se così non fosse, il film sortirebbe effetto contrario favorendo la delaminazione. L'intercalazione di nanofibre risulta più efficace rispetto a quella con film. Ciò viene dimostrato, tra gli altri, da uno studio di Li *et al.*, i quali hanno posto a confronto l'effetto di contrasto alla delaminazione data da un film di PSF (polisolfone) con quello di un tappetino nanofibroso dello stesso materiale²². È stato osservato che le nanofibre sono molto più efficaci rispetto al film nel contrastare il fenomeno della delaminazione.

Ciò è dovuto al fatto che le nanofibre, ottenute tramite il processo di elettrofilatura e integrate poi all'interno del materiale composito, possiedono caratteristiche interessanti come l'alto rapporto superficie/volume e l'elevata porosità del tappetino nanofibroso. Queste caratteristiche permettono, a differenza del film, una migliore impregnazione del tappetino da parte della resina e quindi una migliore integrazione tra le nanofibre e la resina durante la fase di cura. I tappetini nanofibrosi inoltre, offrono il vantaggio di non influire in modo significativo sullo spessore finale del materiale e di non aumentarne significativamente il peso, problemi che si presentano invece quando si usa un film come rinforzo.

L'uso di nanofibre come rinforzo è stato inizialmente proposto da Dzenis e Reneker in un loro brevetto²³; essi hanno visto che mediante l'integrazione di tappetini nanofibrosi tra una o più lamine del composito, si ha una migliore resistenza alla delaminazione.

Numerose sono state poi le ricerche condotte sull'applicazione di nanofibre all'interno dei materiali compositi per contrastare la delaminazione.

Ad esempio in uno studio, Fotouhi *et al.*, hanno utilizzato nanofibre di PVDF (polivinilidenefluoruro) all'interno di un composito laminato in fibre di carbonio ed è emerso che la tenacità a frattura in Modo I aumenta sia per l'inizio che per la propagazione della delaminazione rispettivamente del 98% e del 73%²⁴.

Gli esempi visti finora riguardano l'intercalazione di nanofibre che, una volta integrate all'interno del composito, fondono e rinforzano il materiale mediante tenacizzazione della matrice. È stato visto però, che la delaminazione può essere contrastata anche mediante l'utilizzo di nanofibre che non fondono durante il ciclo di cura e che mantengono quindi la loro struttura. In questo caso, il meccanismo di rinforzo è quello del *bridging*²⁵, ovvero la capacità di rallentare la propagazione della cricca quando questa attraversa il tappetino nanofibroso.

Le nanofibre di Nylon 6,6 mostrano questo effetto. A titolo esemplificativo, in uno studio condotto da Brugo *et al.* è stato dimostrato che integrando un tappetino nanofibroso di Nylon 6,6 all'interno di un CFRP laminato, si ha un aumento dell'energia necessaria alla propagazione della cricca in Modo I, rispetto al materiale vergine, sia per l'inizio (+137%) che per la propagazione (+124%) della delaminazione²⁶.

1.3 Smorzamento delle vibrazioni (damping)

Per *damping* si intende la capacità di un materiale di smorzare le vibrazioni indotte da sollecitazioni esterne. Questo effetto si manifesta con la conversione di energia meccanica, derivante dalla sollecitazione, in energia termica. La quantità di energia dissipata corrisponde al *damping* del materiale.

Tale proprietà varia molto a seconda del materiale poiché dipende dalle sue caratteristiche, ma è anche influenzata da condizioni esterne come la temperatura o l'entità della sollecitazione.

Per i materiali compositi, è possibile modulare il *damping* ponendo attenzione alla scelta di parametri quali il rapporto d'aspetto delle fibre, la sequenza di laminazione e le proprietà dei costituenti²⁷.

I materiali compositi, tuttavia, possiedono generalmente basso *damping*; ciò è dovuto al fatto che sono sistemi estremamente rigidi e non sono quindi in grado di smorzare le vibrazioni che derivano dalle sollecitazioni a cui sono sottoposti. La rigidità viene data dalle componenti che costituiscono il materiale: nei CFRP, ad esempio, sia le fibre di carbonio che la matrice epossidica sono entrambi componenti molto rigide.

Come già visto, i CFRP trovano applicazioni in ambito aerospaziale e dell'*automotive* ma il basso *damping* ne limita, in taluni casi, l'utilizzo. Le vibrazioni, infatti, se non smorzate si propagano all'interno del materiale rischiando di diminuire la vita utile del manufatto, oltre a ridurre il comfort acustico²⁸. Esistono però dei sistemi smorzanti che possono essere inseriti nel materiale per incrementare il *damping*, attenuando il problema delle vibrazioni e del rumore all'interno di velivoli ed automobili. Questi sistemi sono in genere costituiti da materiali viscoelastici, ovvero materiali che mostrano un comportamento intermedio tra quello di un solido elastico e di un fluido viscoso. Tali materiali, di cui i polimeri costituiscono la classe più grande e rappresentativa, sono in grado di dissipare l'energia meccanica in forma di calore quando il materiale è soggetto a deformazione.

1.3.1 Modelli viscoelastici

Il comportamento viscoelastico dei materiali può essere spiegato e approssimato con dei modelli.

Il modello di Maxwell prevede una molla, che rappresenta la componente puramente elastica, ed un pistone, che rappresenta la parte puramente viscosa, tra loro collegati in serie (Figura 1.11).

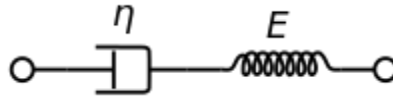


Figura 1.11: Modello di Maxwell

Se le estremità vengono tirate con una certa forza, si avrà lo stesso sforzo su entrambi gli elementi che sarà uguale allo sforzo applicato. La deformazione totale invece è uguale alla somma delle deformazioni di ciascun elemento.

Se il materiale è sottoposto ad uno sforzo costante, si avrà che la deformazione crescerà linearmente nel tempo; quando invece viene applicata una deformazione costante, lo sforzo diminuirà nel tempo.

Il modello di Kelvin-Voigt è costituito da una molla ed un dissipatore viscoso collegati in parallelo (Figura 1.12).

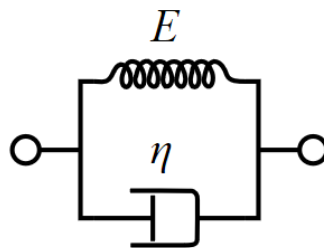


Figura 1.12: Modello di Kelvin-Voigt

In questo caso, lo sforzo totale è dato dalla somma degli sforzi di ciascun elemento, mentre la deformazione sarà la stessa su entrambe le componenti.

Quando viene applicato uno sforzo costante, si ha una deformazione che non cresce linearmente nel tempo, ma tende asintoticamente ad un valore costante.

1.3.2 Analisi dinamico-meccanica (DMA) e loss factor

Al fine di valutare la capacità di *damping* di un materiale, è possibile eseguire delle analisi dinamico-meccaniche (DMA).

Nell'analisi DMA il provino è sottoposto ad una sollecitazione meccanica sinusoidale generalmente al variare della temperatura. L'applicazione di tale stress comporta, nel

materiale, piccole deformazioni di ordine micrometrico. Nel caso di materiali puramente elastici, lo sforzo e la deformazione sono perfettamente in fase, mentre nei sistemi puramente viscosi i due sono fuori fase di 90° . I polimeri essendo viscoelastici (ovvero avendo sia comportamento elastico che viscoso) avranno uno sfasamento tra le curve di sforzo e deformazione, indicato con δ , compreso tra 0° e 90° (Figura 1.13).

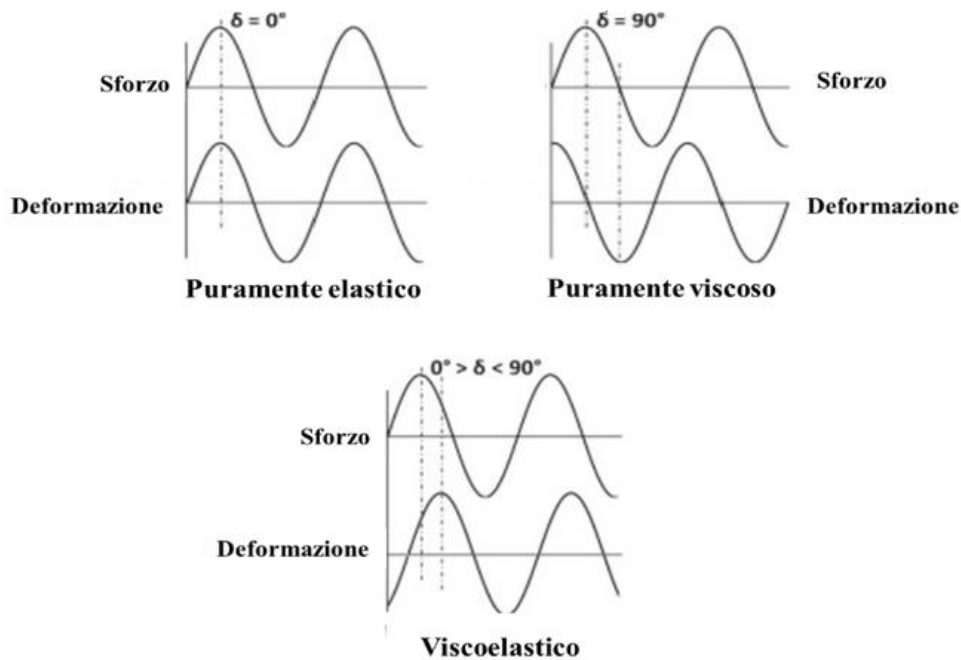


Figura 1.13: Sforzo e deformazione per sistemi elastici, viscosi e viscoelastici

Dall'analisi dinamico-meccanica si ricavano preziose informazioni sulle proprietà meccaniche dei materiali polimerici, in particolare modulo conservativo, modulo dissipativo e *loss factor*. Il modulo conservativo, indicato con E' , è una misura dell'energia immagazzinata, ed è associato alla componente elastica; il modulo dissipativo (E''), invece, è un indice dell'energia dissipata, principalmente sotto forma di calore. Il *loss factor* (indicato con η o $\tan \delta$) è una misura del *damping* di un materiale e si esprime come il rapporto tra il modulo dissipativo e quello conservativo (Equazione 1); più è alto il valore di *loss factor*, maggiore sarà la capacità smorzante del materiale.

$$\eta = \frac{E''}{E'} = \tan \delta$$

Equazione 1

In *Tabella 4* vengono mostrati i valori di $\tan \delta$ di alcuni materiali.

Materiale	$\tan \delta$
Cemento	0,016
Malta	$<10^{-4}$
Alluminio	0,019
CFRP	0,008
CFRP (con strato smorzante)	0,017
Neoprene	0,67
Nylon 6,6	0,04

*Tabella 4: Valori di $\tan \delta$ di alcuni materiali
(Tabella riadattata dall'articolo 29 in bibliografia)*

I CFRP, caratterizzati da scarso *damping*, hanno valori di *loss factor* molto bassi, dell'ordine di 0,001-0,01³⁰.

1.3.3 Soluzioni per incrementare il damping

Al fine di incrementare il *damping* esistono due tipi di metodi: attivi e passivi.

I sistemi di controllo attivi prevedono l'utilizzo di elementi come altoparlanti, attuatori e microprocessori al fine di contrastare istantaneamente le vibrazioni³¹. Questi sistemi però sono complessi e costosi.

L'altro metodo per aumentare il *damping* è di tipo passivo e prevede l'utilizzo di materiali viscoelastici in grado di dissipare energia vibrazionale, i quali risultano più facili da implementare e più economici rispetto ai sistemi attivi³¹.

Un esempio di metodo passivo per incrementare il *damping* è costituito da nastri smorzanti posti sulla superficie di un materiale composito: essi sono in genere di materiale viscoelastico e vengono racchiusi tra uno strato sottile e il materiale composito³².

Un sistema molto efficace per smorzare le vibrazioni è costituito dall'intercalazione di strati viscoelastici all'interno del composito come per esempio film termoplastico-elastomerici quali elastomeri poliuretanic, poliammidici e ionomeri polietilenici²⁸.

L'aggiunta della gomma come smorzante non è sempre conveniente poiché determina un calo delle elevate prestazioni possedute dal materiale composito, in particolare del modulo elastico del materiale e della T_g della resina.

Un altro metodo per incrementare il *damping* consiste nell'intercalazione di tappetini nanofibrosi all'interno di materiali compositi.

In uno studio di Palazzetti *et al.*, è emerso che l'intercalazione di tappetini nanofibrosi di Nylon 6,6 all'interno di CFRP aumenta l'effetto *damping*³³. In un altro studio di Garcia *et al.*, è stato visto che l'introduzione di nanofibre di Nylon 6,6 all'interno di GFRP (*Glass Fiber Reinforced Polymer*) sortisce lo stesso effetto³⁴. Garcia *et al.*, inoltre, hanno dimostrato che anche l'incorporazione di nanofibre di PCL all'interno di GFRP aumenta il *damping*³⁵.

1.4 Elettrofilatura

L'elettrofilatura o *electrospinning* è una tecnica che consente di ottenere, a partire da soluzioni o fusi polimerici, fibre aventi diametro di dimensioni sub-micrometriche o, addirittura, di poche decine di nanometri. La soluzione polimerica, contenuta in una siringa che funge da serbatoio, viene forzata a passare attraverso un ago metallico caricato con un certo potenziale; qui, grazie all'azione di un intenso campo elettrostatico si formano le nanofibre che vengono poi raccolte su uno schermo o rullo (collettore) collegato alla terra elettrica del sistema.

Questa tecnica, nonostante fosse conosciuta già dagli anni Trenta del Novecento, ha suscitato molto interesse soltanto negli ultimi vent'anni poiché, oltre a permettere la filatura di un'ampia varietà di polimeri, consente di avere fibre con diametro nanometrico che sarebbero difficili da ottenere con le tecniche tradizionali di filatura³⁶ (*dry spinning*, *melt spinning*, ecc.).

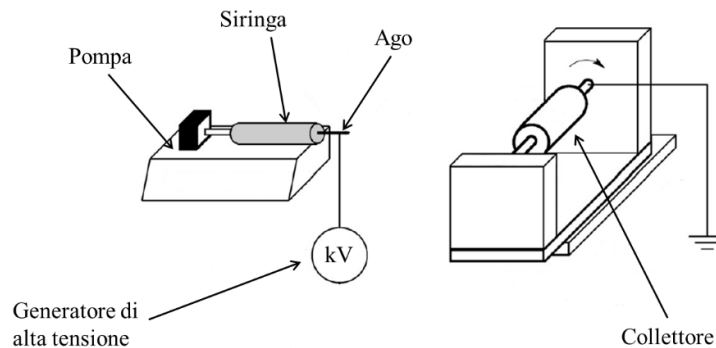
Le nanofibre elettrofilate e depositate sul collettore vanno a formare delle membrane, o meglio, dei tappetini tessuti-non-tessuti che presentano notevole area superficiale, elevata porosità e spessori anche molto ridotti, dell'ordine dei micron. Tali proprietà consentono il loro utilizzo in svariate applicazioni, quali nano e micro-filtrazione, scaffold per ingegneria tissutale, applicazioni antifiamma³⁷ e rinforzo di materiali compositi³⁸.

1.4.1 Set-up strumentale per condurre il processo di elettrofilatura

In *Figura 1.14* viene mostrata la strumentazione base necessaria per il processo di elettrofilatura.

Essa comprende:

- un generatore di alta tensione;
- una pompa da infusione;
- una siringa per contenere la soluzione polimerica;
- un ago metallico;
- un collettore che può essere di diverso tipo, come ad esempio un rullo rotante o un piatto.



*Figura 1.14: Set-up strumentale di base per electrospinning
(Immagine riadattata dall'articolo 39 in bibliografia)*

Esistono, inoltre, delle configurazioni strumentali più complesse, dette “multi-ago”, che prevedono l’utilizzo di due o più siringhe in modo da aumentare la produttività del processo che, in genere, è alquanto bassa.

1.4.2 Principi teorici di funzionamento

La soluzione polimerica, inviata all’estremità dell’ago, dà origine ad una goccia che si mantiene tale grazie alla tensione superficiale ed alle forze di coesione tra le molecole che la costituiscono. Applicando un certo potenziale, la goccia si carica ed inizia a deformarsi sotto l’azione del campo elettrostatico. All’intensificarsi di quest’ultimo, la goccia si deforma sempre più, passando da una forma sferica ad una conica fino a quando, al valore di voltaggio critico (specifico per ogni soluzione), le forze elettriche repulsive superano quelle di tensione superficiale e si forma il cosiddetto *cono di Taylor*³⁹ dal quale

viene generato il getto polimerico che conduce alla formazione della nanofibra (*Figura 1.15*).

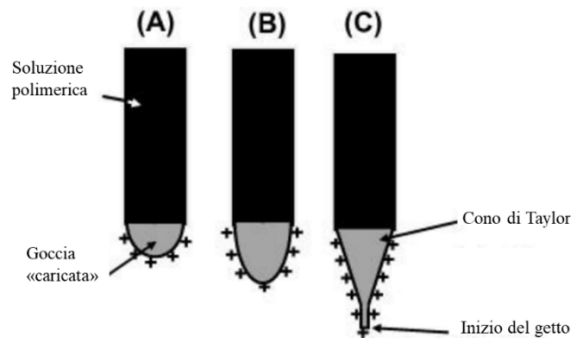


Figura 1.15: Illustrazione schematica della formazione del cono di Taylor. A) goccia “caricata”; B) forma conica della goccia (prima di raggiungere il voltaggio critico); C) formazione del cono di Taylor e generazione del getto polimerico (Immagine riadattata dall’articolo 40 in bibliografia)

Il tratto iniziale del getto traccia una traiettoria lineare, durante la quale il diametro inizia ad assottigliarsi man mano che ci si allontana dalla punta dell’ago⁴¹. Dopo tale tratto, il getto diventa instabile (instabilità per *whipping*), assumendo un andamento a spirale, come mostrato in *Figura 1.16*.

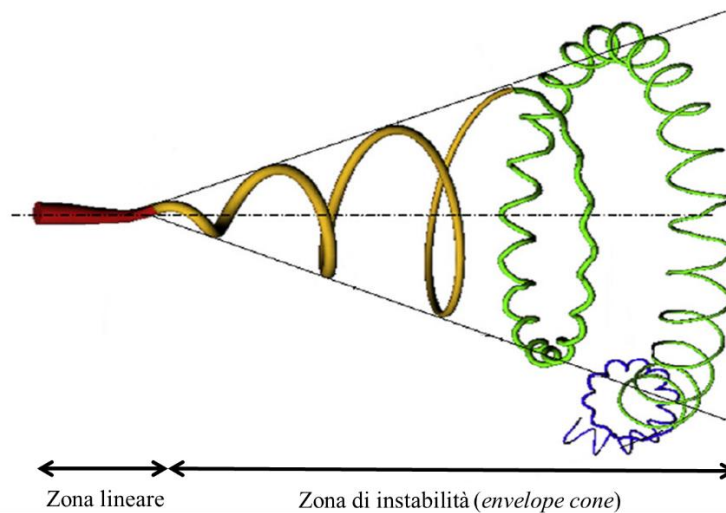


Figura 1.16: Traiettoria del getto dall’ago al collettore (Immagine riadattata dall’articolo 41 in bibliografia)

Le “spire”, che si sviluppano all’interno di una superficie limite, il cosiddetto *envelope cone*, si allargano progressivamente nel percorso verso il collettore, mentre il diametro della nascente nanofibra cala progressivamente, grazie all’azione di stiro operata dal

campo elettrostatico e all'allontanamento del solvente. Quindi nel percorrere la distanza ago-collettore, il getto polimerico aumenta la propria area superficiale, favorendo la completa evaporazione del solvente e l'ottenimento di nanofibre praticamente prive di solvente.

1.4.3 Parametri che influenzano l'elettrofilatura

L'elettrofilatura dipende da un gran numero di parametri che incidono fortemente sul processo, oltre che sulla qualità delle fibre. Questi possono essere suddivisi in: parametri della soluzione, di processo e ambientali.

I parametri della soluzione comprendono essenzialmente la viscosità della soluzione, la volatilità del solvente e la sua conducibilità.

La viscosità di una soluzione polimerica è fortemente correlata alla concentrazione e al peso molecolare del polimero: in genere, concentrazioni e/o pesi molecolari elevati portano ad un aumento di viscosità della soluzione poiché entrambi provocano un aumento di *entanglements*, ovvero di concatenamenti fisici presenti tra le catene polimeriche. In generale, si è osservato che una bassa viscosità porta alla formazione di fibre non continue³⁶, o addirittura alla formazione di nano-gocce (*electrospray*). Al contrario, una viscosità troppo alta rende difficoltosa la formazione del getto polimerico. La concentrazione gioca perciò un ruolo fondamentale nella formazione delle nanofibre; in particolare, ogni soluzione polimerica possiede un valore critico di concentrazione al di sopra del quale si ha la formazione di fibre continue⁴² (Figura 1.17C); in caso contrario, si incorre nel fenomeno dell'*electrospray* (Figura 1.17A). A concentrazioni insufficienti, ma comunque al di sopra del valore critico, si ha la formazione di fibre continue che possiedono però dei difetti di forma pressoché sferica chiamati "beads" (Figura 1.17B).

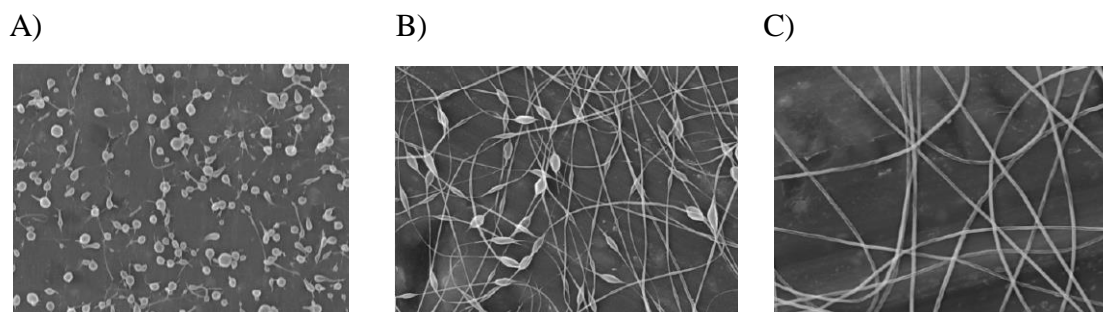


Figura 1.17: Effetto della concentrazione (crescente da sinistra a destra) sulla filatura di polietilenoossido (PEO): A) *electrospray*; B) nanofibre con beads; C) nanofibre continue senza beads⁴³

Aumentando la concentrazione si ottengono nanofibre continue prive di difetti anche se però bisogna evitare concentrazioni troppo elevate perché potrebbero rendere difficoltoso il processo di elettrofilatura: il materiale polimerico, infatti, potrebbe solidificarsi all'interno dell'ago otturandolo. Una concentrazione troppo alta, inoltre, può portare alla formazione di fibre con diametro elevato.

Il ruolo del solvente è altresì importante: esso infatti, oltre a solubilizzare completamente il polimero, deve possedere una buona volatilità ed una certa conducibilità. Il solvente, difatti, deve essere abbastanza volatile da consentire la deposizione di fibre asciutte sul collettore³⁹. Una buona conducibilità è invece necessaria poiché i polimeri sono in genere isolanti ed è quindi il solvente a permettere alla soluzione di caricarsi durante il processo di elettrofilatura, permettendo la formazione della nanofibra. Maggiore è la conducibilità del solvente, più è elevata la densità di carica della goccia³⁹ sulla punta dell'ago, e più la fibra si stirerà conducendo alla formazione di diametri nanometrici.³⁶

I parametri di processo includono il voltaggio applicato, la portata volumetrica (*flow rate*) e la distanza ago-collettore.

Il voltaggio applicato è un parametro molto importante poiché determina la formazione del *cono di Taylor* e quindi l'avvio del processo di elettrofilatura. Un potenziale troppo basso può essere insufficiente per la formazione del getto polimerico, e può portare al gocciolamento della soluzione dagli aghi causando fori sulla membrana nanofibrosa. A parità di distanza ago-collettore, esiste un voltaggio critico per ogni soluzione polimerica in cui si sviluppa il *cono di Taylor* e si ha la formazione del getto polimerico. Un potenziale elevato favorisce tendenzialmente la generazione di fibre con diametro più piccolo, dal momento che avviene uno stiramento più intenso^{44,45}.

La portata volumetrica, generalmente variabile da pochi decimi a qualche millilitro/ora, non deve essere troppo elevata in modo da evitare l'accumulo della soluzione polimerica all'estremità dell'ago, ma nemmeno troppo bassa altrimenti non si ha apporto sufficiente di materiale e si può incorrere nell'interruzione del processo. La portata può influire inoltre sul diametro delle nanofibre e sulla eventuale formazione di difetti: una portata elevata, infatti, può condurre a diametri delle fibre maggiori ed alla formazione di *beads*.⁴⁶

La distanza (d) ago-collettore determina, assieme al potenziale applicato, l'intensità del campo elettrostatico: maggiore è la prima, minore è il campo, a parità di differenza di potenziale (ΔV), essendo il campo elettrico definito come ΔV su d . La distanza deve essere tale da permettere la completa evaporazione del solvente ed un sufficiente stiro del getto

polimerico; se essa è troppo breve, si potrebbe avere infatti la deposizione sul collettore di fibre aventi ancora del solvente residuo. Come conseguenza, si possono avere fenomeni di “filmazione” che comporta la perdita della struttura nanofibrosa ricercata.

I parametri ambientali più rilevanti sono la temperatura e l’umidità relativa (RH). La temperatura influenza principalmente la viscosità della soluzione e la velocità di evaporazione del solvente. A temperature più elevate la soluzione sarà meno viscosa e ciò può favorire la formazione di fibre più sottili⁴⁷. Con l’aumento della temperatura, inoltre, il solvente tende ad allontanarsi maggiormente, ma bisogna considerare anche l’effetto dell’umidità: a valori elevati, infatti, il solvente evaporerà più lentamente influenzando in modo diverso sulla morfologia delle fibre anche a seconda del tipo di polimero e rendendole più o meno sottili⁴⁷.

1.5 Proprietà di NBR e Nomex

1.5.1 Proprietà NBR

La gomma nitrilica (NBR) è una gomma ottenuta dalla co-polimerizzazione di acrilonitrile e butadiene (*Figura 1.18*).

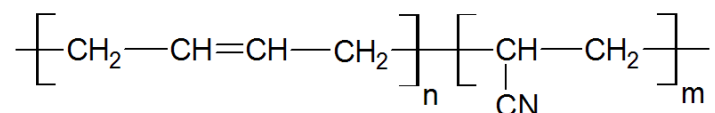


Figura 1.18: Struttura chimica di NBR

Il copolimero NBR può presentare una percentuale variabile del monomero acrilonitrile, compresa tra il 15 e il 45%. Più è alta la percentuale di acrilonitrile, maggiore sarà la resistenza all’abrasione, agli oli e agli idrocarburi e minore sarà la permeabilità ai gas; allo stesso tempo però si avrà meno flessibilità.

La quantità di acrilonitrile va ad influire inoltre sulla temperatura di transizione vetrosa (T_g): quest’ultima aumenterà all’aumentare della percentuale di acrilonitrile.

La gomma NBR può essere utilizzata in un ampio intervallo di temperatura compreso tra i -30 e i 100°C, rendendola perciò adatta per diverse applicazioni; tra queste abbiamo tubi flessibili, guarnizioni, soles di scarpe e guanti da laboratorio usa e getta.

1.5.2 Proprietà Nomex

Il Nomex, o poli(*m*-fenilenisoftalamide) (PMIA), è una poliarammide ovvero una poliammide aromatica (Figura 1.19).

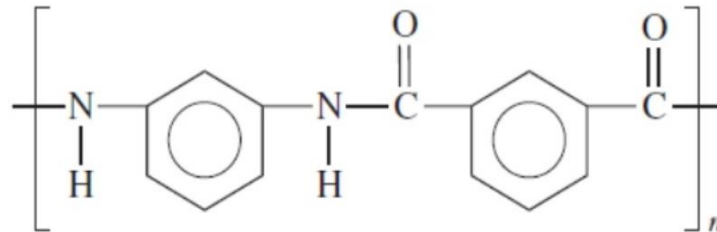


Figura 1.19: Struttura chimica del Nomex

È costituito da cicli aromatici uniti tramite gruppi ammidici in posizione *meta* e viene prodotto a partire dalla 1,3-fenilendiammina e dall'isoftaloilcloruro. Il Nomex possiede una struttura simile a quella della poliarammide Kevlar: l'unica differenza sta nel fatto che quest'ultimo ha i gruppi ammidici in posizione *para*.

Data l'alta rigidità fornita dai cicli aromatici e dai legami ad idrogeno intermolecolari che si instaurano tra le catene polimeriche, il Nomex possiede elevate proprietà meccaniche. Esso ha inoltre una temperatura di transizione vetrosa molto alta di circa 300 °C, il che lo rende particolarmente indicato per la produzione di oggetti resistenti al calore e alle fiamme come ad esempio le tute ignifughe dei pompieri; per di più, quando viene esposto a calore intenso, carbonizza creando una barriera che non brucia e funge così da protezione.

Capitolo 2

SCOPO DELLA TESI

I materiali compositi in fibra di carbonio a matrice polimerica (CFRP), come già illustrato nel *Capitolo 1*, possiedono proprietà meccaniche eccellenti che eguagliano o superano quelle dei materiali convenzionali (es. metalli), a fronte di densità contenute. Tali caratteristiche rendono i CFRP molto usati in diversi settori come quello aerospaziale, dell'*automotive* e sportivo. Essi presentano però degli svantaggi che compromettono l'affidabilità dei manufatti durante la loro vita d'uso, principalmente delaminazione e basso *damping*.

La delaminazione, ovvero il distacco delle lamine costituenti il composito laminato, è un fenomeno altamente dannoso poiché conduce al cedimento strutturale del manufatto, generalmente senza preavviso. Tale rottura risulta essere tra le più probabili in siffatti compositi poiché le zone interlaminari sono quelle più deboli. In queste regioni, infatti, è presente soltanto la matrice che oltre ad avere proprietà meccaniche relativamente modeste, è fragile e quindi poco capace di assorbire energia.

Il *damping* è la capacità di un materiale di smorzare le vibrazioni indotte da sollecitazioni esterne. I CFRP possiedono generalmente basso *damping*, con conseguenti effetti negativi sul *comfort* acustico (rumore), oltre alla possibilità che componenti sottoposti a vibrazioni continuative sviluppino microcricche che, nel tempo, possono condurre al cedimento per fatica del materiale.

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è di produrre membrane nanofibrose mediante elettrofilatura ed integrarle in CFRP laminati a matrice epossidica per contrastare la delaminazione ed incrementare il *damping*. All'interno dello stesso gruppo di ricerca in cui si è svolta la presente ricerca, erano già stati condotti studi riguardanti l'uso di tessuti nanofibrosi costituiti da miscele omogenee Nipol/PCL (gomma nitrilica/policaprolattone) che avevano mostrato ottimi risultati riguardo il miglioramento della resistenza alla delaminazione e del *damping* di laminati compositi. Queste nanofibre, però, a causa della fusione del PCL durante il ciclo di cura del composito, perdono completamente la struttura nanofibrosa, oltre ad abbassare drasticamente la temperatura di transizione vetrosa (T_g) del composito. Si è perciò voluto mettere a punto una *blend* (miscela) che permetta, almeno in parte, la ritenzione della struttura nanofibrosa nel CFRP finale. Per

lo scopo, il PCL è stato sostituito con la *meta*-arammide Nomex, avente T_g ben al di sopra delle temperature raggiunte durante il ciclo di cura del CFRP. In questo modo, sarebbe inoltre possibile sfruttare l'azione di rinforzo data sia dal Nomex (attraverso il cosiddetto meccanismo di *bridging*), sia dal Nipol sfruttando la tenacizzazione della matrice.

Gli studi preliminari condotti dal gruppo di ricerca sulla *blend* Nipol/Nomex hanno già portato alla corretta formulazione della soluzione da elettrofilare, oltre alla parziale ottimizzazione dei parametri di filatura.

Nel presente lavoro le membrane nanofibrose costituite da *blend* Nipol/Nomex sono state caratterizzate morfologicamente mediante microscopia elettronica a scansione (SEM), termicamente tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC) e meccanicamente attraverso prove di trazione. I CFRP nano-modificati sono poi stati sottoposti a test DCB (*Double Cantilever Beam*) per valutare la tenacità a frattura interlaminare in Modo I, e ad analisi dinamico-meccanica (DMA) per la valutazione del *damping* e delle proprietà meccaniche possedute.

Capitolo 3

RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Soluzioni madre e blend

La scelta del sistema solvente gioca un ruolo molto importante nel processo di elettrofilatura poiché deve essere in grado di solubilizzare perfettamente i polimeri, permettere un processo stabile di elettrofilatura e far ottenere membrane prive di difetti.

Il Nipol (NBR) è una gomma che, se non reticolata, risulta solubile in un gran numero di solventi come DMAc (dimetilacetammide), CHCl_3 (cloroformio) e acetone.

Il Nomex, invece, è praticamente insolubile in qualsiasi solvente organico: esso viene solubilizzato solitamente in DMAc o DMF (dimetilformammide) con l'aggiunta di un sale come il LiCl che rende possibile la dissoluzione del Nomex permettendo la rottura dei legami idrogeno intercatena⁴⁸.

Nel presente lavoro, per solubilizzare il Nipol è stato utilizzato il CHCl_3 mentre per il Nomex è stata usata la DMAc in LiCl. Sono stati scelti questi due solventi poiché, attraverso precedenti studi condotti dallo stesso gruppo di ricerca, si è visto che nelle *blend* (miscela) Nipol/Nomex il sistema solvente DMAc/ CHCl_3 consente di solubilizzare completamente entrambi i polimeri, ottenere processi di elettrofilatura stabili ed avere nanofibre di qualità e prive di *beads*.

Le soluzioni sono state preparate in fiale di vetro con tappo a tenuta ermetica in modo da evitare l'evaporazione dei solventi che condurrebbe ad un aumento della viscosità della soluzione e ad una potenziale separazione di fase una volta mescolate.

In *Tabella 5* vengono mostrate le composizioni delle soluzioni di partenza (“soluzioni madre”) di Nipol e di Nomex usate per fare le *blend*.

Soluzione	Nipol (%wt)	Nomex (%wt)	LiCl (%wt)	Solvente
SM-Nomex-10	-	10	2,5	DMAc
SM-Nipol-10	10	-	-	CHCl_3
SM-Nomex-14	-	14	3,5	DMAc

Tabella 5: Composizioni delle soluzioni madre di Nipol e di Nomex

La sigla “SM” sta per soluzione madre mentre i suffissi numerici indicano la percentuale di polimero nella soluzione.

Le blend Nipol/Nomex sono state poi ottenute combinando le soluzioni madre di Nipol e di Nomex al 10% nelle adeguate proporzioni, come è possibile osservare in *Tabella 6*. Esse sono state poi mantenute in agitazione per almeno un’ora al fine di avere un’adeguata miscelazione delle componenti prima dell’elettrofilatura.

È stata preparata anche una soluzione di Nomex, in modo da avere un riferimento, come verrà mostrato più avanti, per lo studio condotto sulle *blend* (elettrofilatura membrane, integrazione nel composito e successivi test).

La soluzione di Nomex (vedi *Tabella 6*) è stata preparata per diluizione con CHCl_3 di una soluzione di Nomex al 14% in DMAc (SM-Nomex-14).

Blend / Soluzione	Concentrazione polimero (%wt)	Nipol/Nomex (%wt)	DMAc/CHCl_3 (%wt)
S-40/60	10	40/60	59:41
S-50/50	10	50/50	49:51
S-60/40	10	60/40	39:61
S-Nomex	10	-	67:33

Tabella 6: Composizioni delle blend Nipol/Nomex e della soluzione di Nomex

La sigla “S” sta per soluzione mentre i rapporti 40/60, 50/50 e 60/40 indicano i rapporti Nipol/Nomex nelle soluzioni.

3.2 Produzione e caratterizzazione delle membrane

3.2.1 Elettrofilatura di membrane nanofibrose

La macchina utilizzata per produrre i tessuti nanofibrosi, mostrata in *Figura 1.3*, possiede una testa traslante dove possono essere alloggiati da uno a quattro aghi che vengono collegati attraverso dei tubicini in teflon alle siringhe collocate sulla pompa. Durante il processo di elettrofilatura, la testa trasla da sinistra a destra e “spara” dagli aghi la soluzione polimerica che viene elettrofilata e raccolta sul collettore costituito da un rullo rotante.

Tutto il sistema (pompa, blocco aghi e collettore) è racchiuso in una teca dotata di sistema di aspirazione.

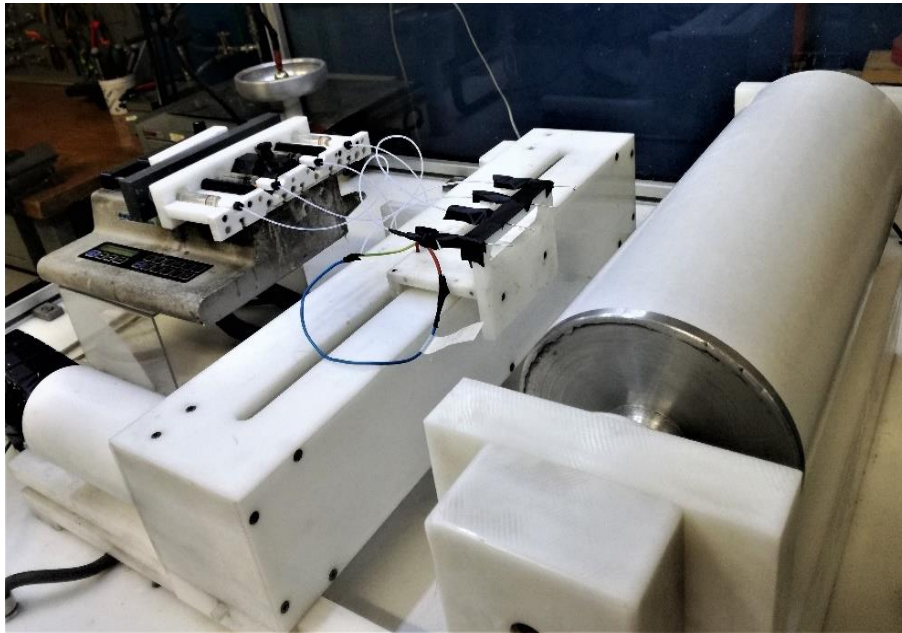


Figura 3.1: Macchina multiago usata per la produzione dei tessuti nanofibrosi

Il collettore viene rivestito di carta forno o carta politenata in modo da poter raccogliere il filato, che può essere così successivamente rimosso dal supporto. A seconda dell'adesione tessuto nanofibroso-supporto, si sceglie quale dei due supporti usare; nel nostro caso, si è preferita la carta forno per la filatura delle *blend* poiché in seguito permette un facile distacco della membrana dalla carta di supporto.

I parametri di processo sono stati scelti al fine di avere un processo di elettrofilatura stabile nel tempo e produrre membrane prive di difetti, oltre ad ottenere fibre con diametro nanometrico.

La portata è stata impostata direttamente sulla pompa, mentre la distanza ago-collettore è stata scelta spostando manualmente il blocco aghi. Il voltaggio ed altri parametri come la velocità e la corsa del blocco aghi e la velocità di rotazione del rullo sono stati impostati da un sistema computerizzato posto esternamente alla teca di elettrofilatura.

È stata impostata una bassa velocità di rotazione del rullo (50 rpm) in modo da avere una disposizione *random* delle nanofibre. Questo tipo di distribuzione è preferito rispetto alle nanofibre allineate poiché avrà un'azione di rinforzo isotropa nel CFRP laminato; inoltre,

ha una porosità molto elevata che permette una migliore penetrazione della resina, a beneficio di un'integrazione ottimale nel laminato.

L'umidità è stata mantenuta intorno al 30% mediante l'utilizzo di sali di CaCl₂ posti nell'ambiente di elettrofilatura: questo valore di umidità si è infatti dimostrato ottimale per le filature condotte.

In *Tabella 7* vengono mostrati i parametri di elettrofilatura adottati per ciascuna membrana: parametri di processo, quali portata, potenziale, distanza ago-collettore e campo elettrostatico (C.E.) e parametri ambientali ovvero temperatura e umidità.

Membrana	Portata (mL/h)	Potenziale (kV)	Distanza (cm)	C.E. (kV/cm)	Temperatura (°C)	RH (%)
NF-Nomex	0,25	18	8,5	2,1	25	31
NF-40/60	0,80	22	8	2,8	25	32
NF-50/50	0,25	20	10	2,0	25	29
NF-60/40-M	0,35	24	17,5	1,4	24	32

Tabella 7: Parametri di processo ed ambientali adottati per l'elettrofilatura delle membrane

La sigla "NF" sta per tessuto nanofibroso, i rapporti 40/60, 50/50 e 60/40 indicano i rapporti Nipol/Nomex nelle nanofibre e il suffisso "M" la struttura "mista" delle nanofibre (vedi *Paragrafo 3.2.3*)

Tutte le filature sono state condotte utilizzando 4 aghi da 0,51 mm (diametro interno) e sono state eseguite per il tempo necessario ad ottenere una membrana con spessore di circa 50 µm.

Terminato il processo di elettrofilatura, le membrane sono state rimosse dal collettore, trasferite insieme al supporto (carta forno o politenata) su un cartone rigido ed ancorate ad esso mediante nastro adesivo per evitare fenomeni di restringimento.

3.2.2 Analisi morfologica delle nanofibre

Le membrane elettrofilate sono state osservate al microscopio elettronico a scansione (SEM) per esaminare la morfologia delle nanofibre (*Figura 3.2*).

In tutte le membrane si può osservare la ritenzione della struttura nanofibrosa, anche per quelle che presentano una percentuale di gomma elevata (60% wt), senza evidenti fenomeni di "filmazione".

Queste ultime presentano un diametro compreso tra 160 e 630 nm e dalle immagini è possibile notare che esse risultano lisce e prive di *beads*.

Si può osservare, inoltre, che sulla superficie delle nanofibre della NF-50/50 risulta visibile la presenza del sale, cosa che non è invece osservabile per le altre membrane. Il sale infatti, anche se presente sulle nanofibre, come evidenziato da analisi EDX (*Energy Dispersive X-ray analysis*) generalmente non risulta visibile al SEM, se non in particolari condizioni dipendenti dal tempo intercorso tra filatura e metallizzazione e tra metallizzazione ed osservazione al SEM. La spettroscopia EDX permette, infatti, di condurre l'analisi elementare e di identificare quindi quali elementi chimici sono presenti in un campione.

Il motivo per cui per le nanofibre della NF-50/50 il sale risulta visibile, probabilmente è dovuto al fatto che per questo campione è trascorso più tempo (alcuni giorni) tra la metallizzazione e l'osservazione al SEM.

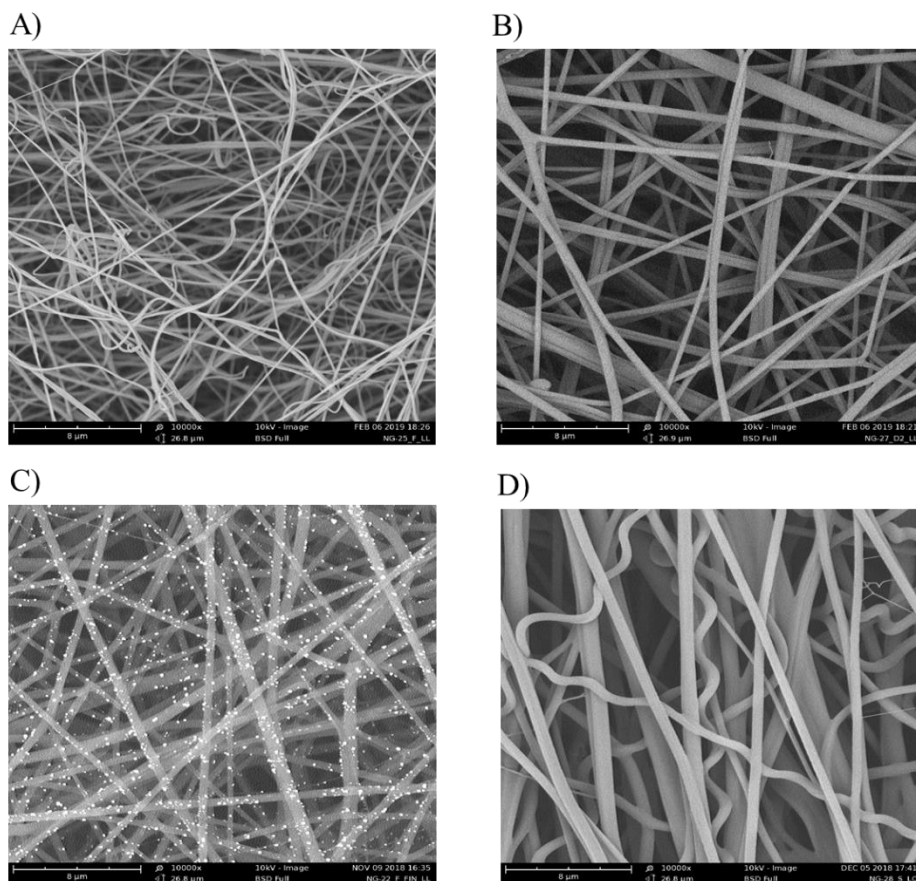


Figura 3.2: Immagini SEM con ingrandimento 10000x delle membrane elettrofilate: A) NF-Nomex; B) NF-40/60; C) NF-50/50; D) NF-60/40-M. Scale bar: 8 μm

3.2.3 Lavaggi selettivi delle nanofibre

Al fine di indagare come il Nipol e il Nomex si dispongono nella struttura nanofibrosa, sono stati eseguiti dei lavaggi selettivi su piccole porzioni di membrana per eliminare una delle due componenti; successivamente, queste nanofibre sono state osservate al SEM per studiare, mediante confronto con le nanofibre tal quali, la disposizione delle due componenti nella struttura. Data la facilità di solubilizzazione della gomma nitrilica in solventi nei quali la poliarammide risulta totalmente insolubile, si è scelto di rimuovere il Nipol mediante dissoluzione in cloroformio.

I lavaggi selettivi hanno previsto una fase iniziale di eliminazione del sale LiCl mediante due lavaggi in acqua da 10 minuti ciascuno e una seconda fase di rimozione selettiva del Nipol tramite due lavaggi in CHCl_3 da un'ora ciascuno.

Dopo aver effettuato il lavaggio con acqua, le nanofibre sono state osservate al SEM e per avere conferma della scomparsa del sale sono state eseguite delle analisi spettroscopiche EDX. La tecnica SEM soltanto non sarebbe stata sufficiente per mostrare la scomparsa del sale dal momento che sulle nanofibre prima del lavaggio, anche se presente, spesso il sale non risulta osservabile. L'analisi EDX, condotta sulle nanofibre dopo il lavaggio, non ha rilevato la presenza di cloruro (il litio non risulta rilevabile all'EDX) e si è avuta quindi la conferma della scomparsa del sale.

In *Figura 3.3* viene mostrato a titolo esemplificativo un confronto della membrana NF-50/50 prima e dopo il lavaggio:

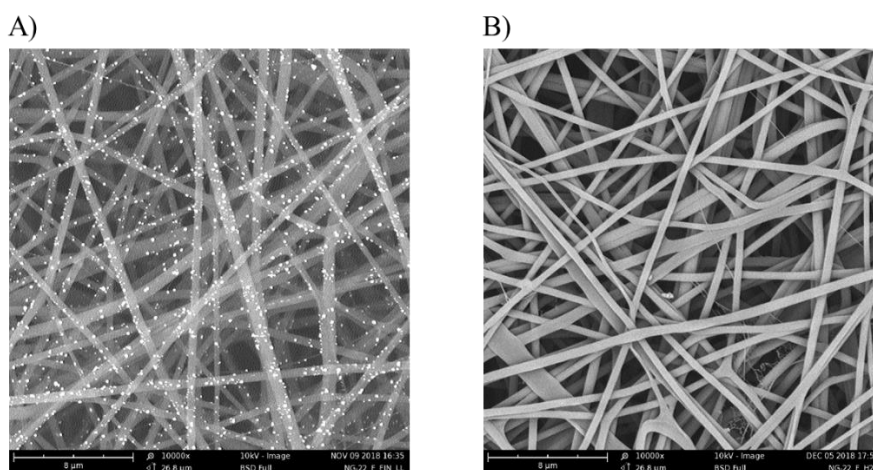


Figura 3.3: A) nanofibre NF-50/50 prima del lavaggio in H_2O ; B) nanofibre NF-50/50 dopo il lavaggio in H_2O . Ingrandimento 10000x, scale bar 8 μm

Nella seconda fase di rimozione selettiva del Nipol, il CHCl_3 solubilizza esclusivamente il Nipol e non il Nomex ed immergendo quindi la porzione di membrana in cloroformio,

la gomma verrà lavata via e rimarrà soltanto (o comunque prevalentemente) la struttura nanofibrosa costituita da Nomex.

I lavaggi selettivi sono stati effettuati sulle membrane NF-40/60, NF-50/50 e NF-60/40-M. In *Figura 3.4* vengono mostrati i confronti per le membrane NF-40/60 e NF-50/50 tra le nanofibre tal quali e quelle lavate.

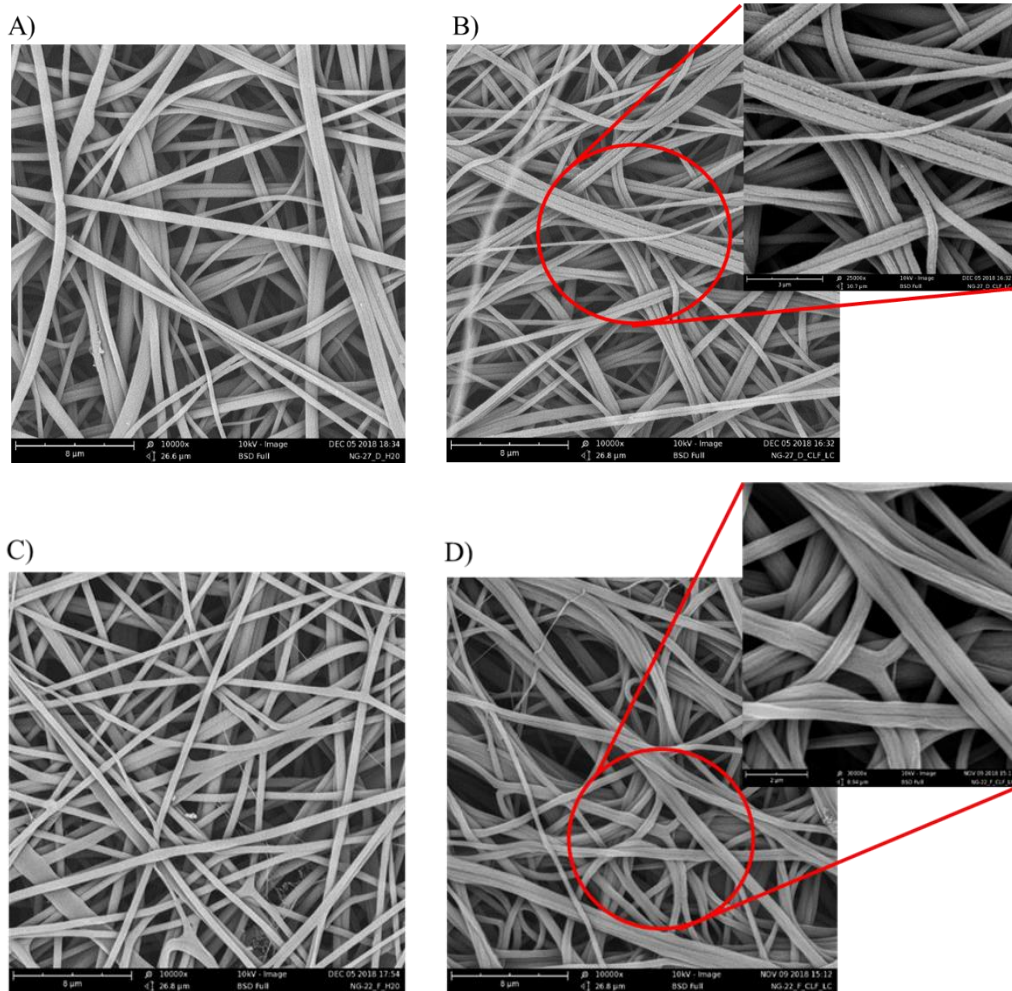


Figura 3.4: Confronto tra nanofibre tal quali e nanofibre lavate in CHCl_3 : A) nanofibre NF-40/60 tal quali e B) lavate; C) nanofibre NF-50/50 tal quali e D) lavate. Ingrandimento 10000x, scale bar: 8 μm .

Dettaglio: ingrandimento 25000x, scale bar: 3 μm

Ciò che è possibile notare è che le nanofibre delle membrane NF-40/60 e NF-50/50 lavate in CHCl_3 , rispetto a quelle non lavate che possiedono una superficie liscia, presentano una superficie rugosa costituita da scanalature lungo l'asse della fibra; queste sono dovute molto probabilmente all'allontanamento del Nipol. Osservando questa struttura, si può assumere che la gomma nitrilica si disponga sulla superficie esterna della nanofibra mentre il Nomex vada a disporsi internamente sotto forma di "fibrille"; non è possibile

però assicurare che non vi sia presente anche della gomma inglobata tra le fibrille di Nomex. Questo tipo di struttura ricorda quella *core-shell*, con un *core* costituito da fibrille di Nomex e uno *shell* costituito da Nipol.

In *Figura 3.5* vengono confrontate le nanofibre tal quali e quelle lavate in CHCl_3 per la membrana NF-60/40-M.

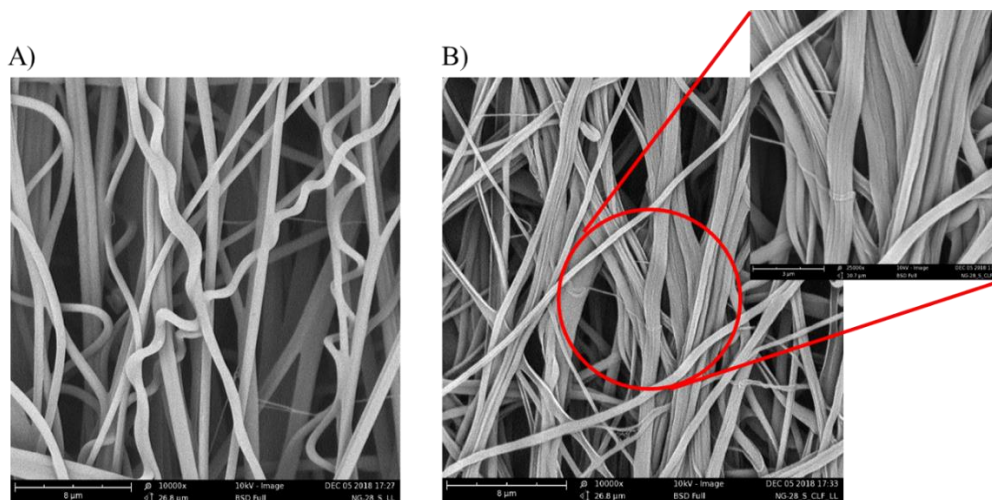


Figura 3.5: Immagini SEM membrana NF-60/40-M; A) nanofibre tal quali; B) nanofibre lavate con CHCl_3

Ingrandimento 10000x, scale bar: 8μm. Dettaglio: ingrandimento 25000x, scale bar: 3μm

In questo caso, la situazione appare differente rispetto a quella osservata per le membrane precedenti. In *Figura 3.5B*, difatti, oltre alla struttura “a fibrille” si osservano nanofibre con un altro tipo di morfologia costituita da un “guscio” non completamente chiuso costituito da Nomex e una cavità interna in cui si inserisce con elevata probabilità la gomma. Questo tipo di struttura, per distinguerla dall’altra, è stata definita “a canale singolo”. La membrana NF-60/40-M possiede quindi nanofibre con struttura che verrà chiamata “mista”, essendo presenti entrambe le morfologie.

3.2.4 Studio morfologico delle nanofibre ottenute da S-60/40

Dal momento che è stata evidenziata una struttura “mista” delle nanofibre solo per la membrana NF-60/40-M, si è condotto uno studio sui parametri di elettrofilatura della soluzione S-60/40 allo scopo di ottenere delle membrane che contengano soltanto una delle due morfologie di nanofibra (o “a fibrille” o “a canale singolo”).

Sono state effettuate diverse prove variando i parametri di processo (portata, potenziale e distanza) di elettrofilatura. Le membrane ottenute sono state poi studiate mediante analisi

morfologica al SEM e sono stati eseguiti anche dei lavaggi selettivi affinché venisse esaminata la struttura delle nanofibre.

In *Tabella 8* sono riportati i parametri di elettrofilatura delle membrane NF-60/40-F, NF-60/40-M e NF-60/40-C.

Membrana	Portata (mL/h)	Potenziale (kV)	Distanza (cm)	C.E. (kV/cm)	Temperatura (°C)	RH (%)
NF-60/40-F	0,20	25	17,5	1,4	24	33
NF-60/40-M	0,35	24	17,5	1,4	24	32
NF-60/40-C	1,10	25	11	2,3	23	33

Tabella 8: Parametri di processo e ambientali per l'elettrofilatura della soluzione S-60/40

Il processo di filatura della membrana NF-60/40-F non è risultato completamente stabile poiché la soluzione mostrava la tendenza ad accumularsi sulla punta degli aghi durante l'elettrofilatura. Tale condizione ha richiesto una costante pulizia degli aghi da parte dell'operatore e ha portato comunque all'ottenimento di una membrana con qualche imperfezione (fori).

Le nanofibre sono state osservate al SEM sia prima che dopo il lavaggio con CHCl_3 .

In *Figura 3.6* vengono confrontate le nanofibre tal quali e quelle lavate in CHCl_3 della membrana NF-60/40-F.

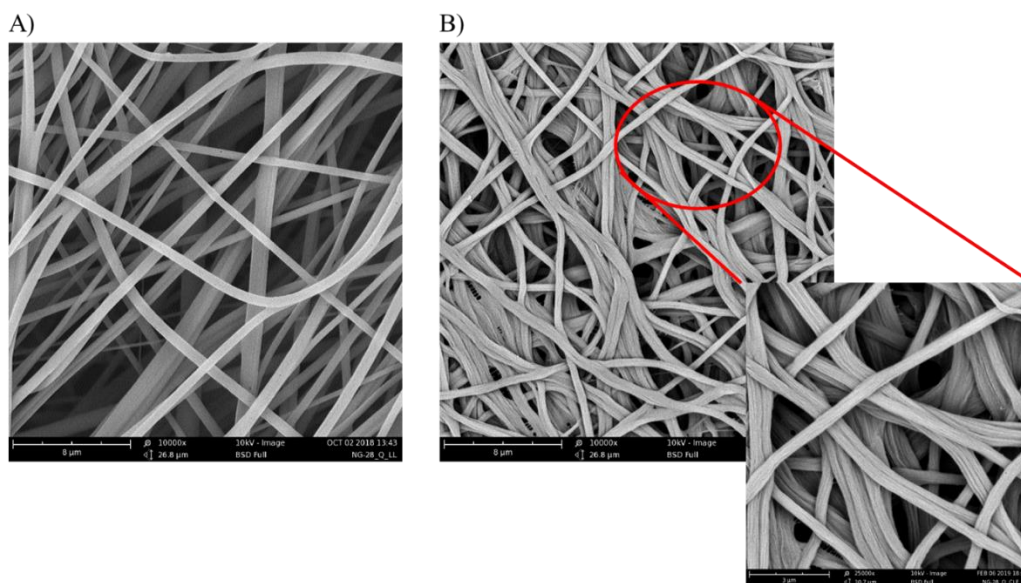


Figura 3.6: Immagini SEM membrana NF-60/40-F: A) nanofibre tal quali; B) nanofibre lavate con CHCl_3 . Ingrandimento 10000x, scale bar: 8 μm. Dettaglio: ingrandimento 25000x, scale bar: 3 μm

In *Figura 3.6A*, le nanofibre della membrana NF-60/40-F tal quali hanno diametro di circa 500 nm e appaiono lisce e prive di *beads*. In *Figura 3.6B* è possibile osservare che le nanofibre lavate con il cloroformio, mostrano unicamente una struttura “a fibrille”. In *Figura 3.7* viene mostrato un ingrandimento 45000x in cui risulta ben visibile la morfologia di queste nanofibre:

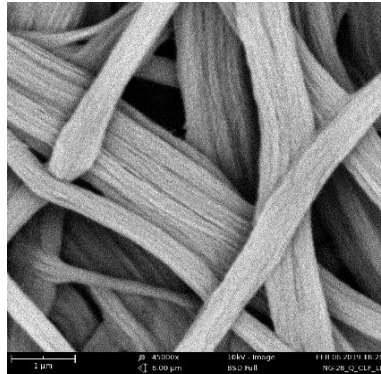


Figura 3.7: Ingrandimento SEM a 45000x delle nanofibre di NF-60/40-F lavate in cloroformio.
Scale bar: 1μm

In *Figura 3.8* vengono confrontate, invece, le nanofibre tal quali e quelle lavate in CHCl_3 della membrana NF-60/40-C.

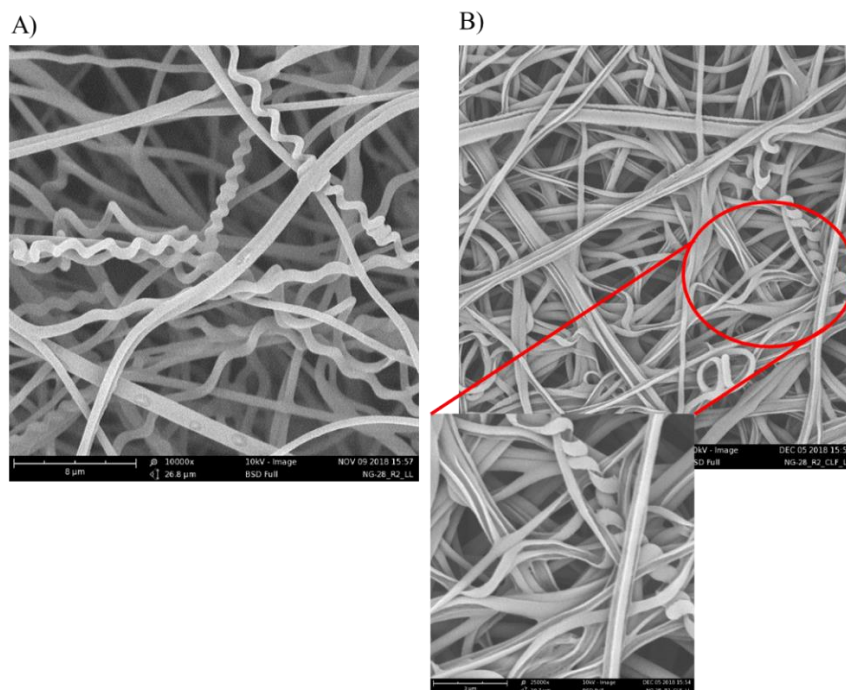


Figura 3.8: Immagini SEM membrana NF-60/40-C: A) nanofibre tal quali; B) nanofibre lavate con CHCl_3
Ingrandimento 10000x, scale bar: 8μm. Dettaglio: ingrandimento 25000x, scale bar: 3μm

Le nanofibre della membrana NF-60/40-C tal quali (*Figura 3.8A*), hanno diametri medi di circa 600 nm ed appaiono con superficie pressoché liscia e prive di *beads*. In *Figura 3.8B* è possibile osservare che le nanofibre lavate selettivamente con il cloroformio, mostrano unicamente una struttura “a canale singolo”.

Nel caso della soluzione S-60/40, i parametri di elettrofilatura impiegati rivestono grande importanza, in quanto permettono di ottenere due morfologie nanofibrose completamente differenti: “a fibrille” o “a canale singolo”.

3.2.5 Analisi termica delle membrane nanofibrose mediante DSC

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) permette di ottenere informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. Questa tecnica si basa sulla misura della differenza tra il flusso di calore del campione e del riferimento quando si varia a velocità costante la temperatura. La differenza del flusso di calore tra i due è dovuta a fenomeni che avvengono nel campione (transizione vetrosa, cristallizzazione, fusione, etc.).

Questo tipo di analisi è stata condotta per valutare il comportamento termico delle membrane elettrofilate; un’analisi DSC è stata inoltre condotta sui campioni di Nipol e di Nomex massivi in modo da avere dei riferimenti.

Su tutte le membrane è stata dapprima effettuata una isoterma a 100 °C per 15 minuti per cercare di eliminare il più possibile l’acqua presente. La presenza di acqua nelle membrane è dovuta al Nomex che è fortemente igroscopico e assorbe quindi umidità dall’esterno; è da escludere un assorbimento di acqua dovuto al LiCl (anch’esso fortemente igroscopico) poiché le DSC sono state effettuate sulle membrane lavate dal sale (vedi *Paragrafo 3.3.1*).

In *Figura 3.9* vengono posti a confronto il primo (curva verde) e il secondo (curva rossa) riscaldamento della membrana NF-Nomex.

È possibile osservare che nel primo ciclo di riscaldamento, nonostante sia stata preventivamente effettuata una isoterma a 100°C per 15 minuti, è ancora presente dell’acqua (picco endotermico tra 95 e 210 °C); essa però non è più presente nel secondo riscaldamento.

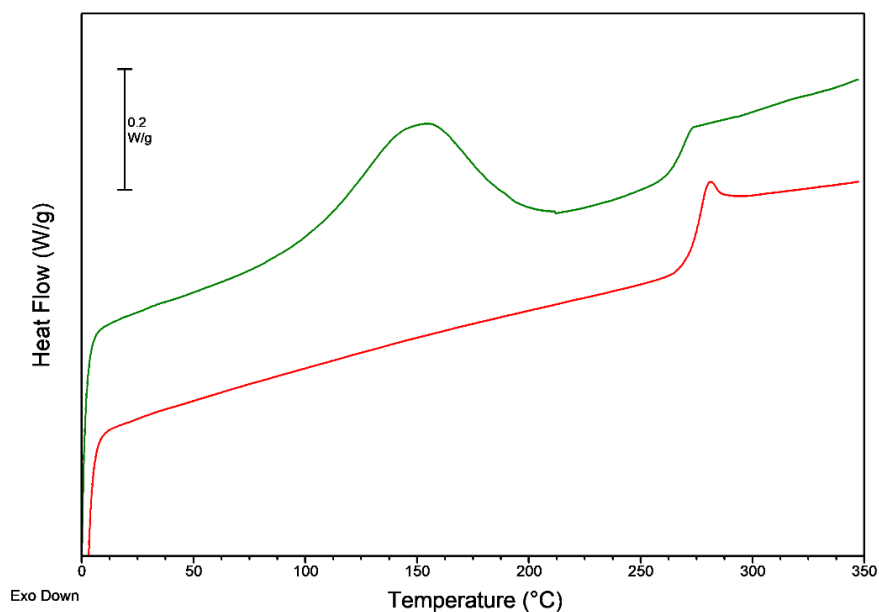


Figura 3.9: Confronto tra primo (curva verde) e secondo riscaldamento (curva rossa) della membrana di Nomex (NF-Nomex)

In Figura 3.10 vengono mostrate le curve termiche del secondo ciclo di riscaldamento delle membrane elettrofilate e del Nipol e del Nomex massivi.

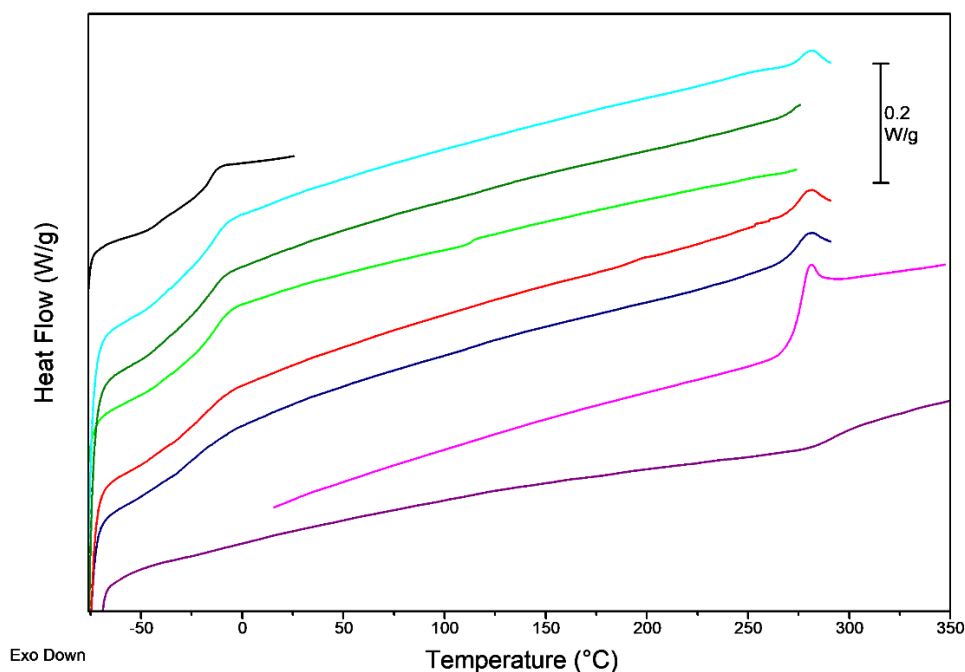


Figura 3.10: Curve DSC in secondo riscaldamento del Nipol massivo (nera), del Nomex massivo (viola) e delle membrane di NF-Nomex (fucsia), NF-40/60 (blu), NF-50/50 (rossa), NF-60/40-F (verde chiaro), NF-60/40-C (verde scuro) e NF-60/40-M (ciano)

È possibile osservare che per tutte le membrane, nel secondo riscaldamento, non è più presente l'acqua.

In *Tabella 9* vengono riportate le temperature di transizione vetrosa per ciascuna membrana e per il Nipol e il Nomex massivi.

Nome	T _g Nipol (°C)	T _g Nomex (°C)	T _g “intermedia” (°C)
Nipol	-43 / -16	-	-
Nomex	-	293	-
NF-Nomex	-	274	-
NF-40/60	-22	275	-
NF-50/50	-20	275	-
NF-60/40-F	-13	-	113
NF-60/40-C	-16	273	-
NF-60/40-M	-14	276	-

Tabella 9: Riepilogo delle T_g

Il Nipol possiede due T_g attribuibili ai diversi monomeri che costituiscono la parte butadienica della gomma. Si può anche osservare come la T_g del Nomex in forma nanofibrosa sia minore (circa 275 °C) rispetto a quella del Nomex massivo (293 °C). Ciò può dipendere dal fatto che per la struttura nanofibrosa, data la sua elevata area superficiale, la diffusione termica sia agevolata rispetto al materiale massivo e che quindi i fenomeni termici avvengano a temperature più basse e in un intervallo di temperature più ristretto. Le membrane relative alle *blend* (tranne NF-60/40-F) mostrano tutte sia la T_g del Nipol (solo quella a circa -16°C risulta ben distinguibile) sia quella del Nomex: ciò indica che le due componenti, nonostante nelle soluzioni non sia visibile alcuna separazione di fase, in realtà non si miscelano dando micro o nano segregazione e risultano quindi osservabili le due T_g. Nel caso della NF-60/40-F, la situazione è ben diversa poiché si osserva solo la T_g del Nipol e non quella del Nomex ma risulta visibile invece una T_g a una temperatura intermedia tra le due. Questa T_g può avere origine da una miscelazione parziale del Nipol con il Nomex nelle particolari condizioni di elettrofilatura applicate. L'effetto di miscelazione indotto dal processo di elettrofilatura è stato già osservato per le miscele Nipol/PCL.

3.2.6 Caratterizzazione meccanica dei nanotessuti tramite prove di trazione

Le prove di trazione sono state effettuate sulle membrane nanofibrose dopo lavaggio in acqua (NF-Nomex, NF-40/60, NF-50/50, NF-60/40-C e NF-60/40-M) per valutarne le proprietà meccaniche senza avere l'influenza del sale.

I provini sono stati preparati ritagliando delle porzioni di membrana che sono state poi incollate ad una cornice di carta (*Figura 3.11*).



Figura 3.11: Provino per test di trazione

Tutti i provini hanno un tratto utile di 45 mm e una larghezza di 20 mm. La cornice di carta è stata impiegata poiché favorisce la manipolazione e il corretto posizionamento della membrana negli aggraffaggi della macchina di trazione; senza la cornice, poiché la membrana non ha una sufficiente rigidezza, ciò risulterebbe molto difficile.

In *Figura 3.12* viene mostrato il progressivo allungamento, fino alla rottura, di una delle membrane durante il test di trazione:

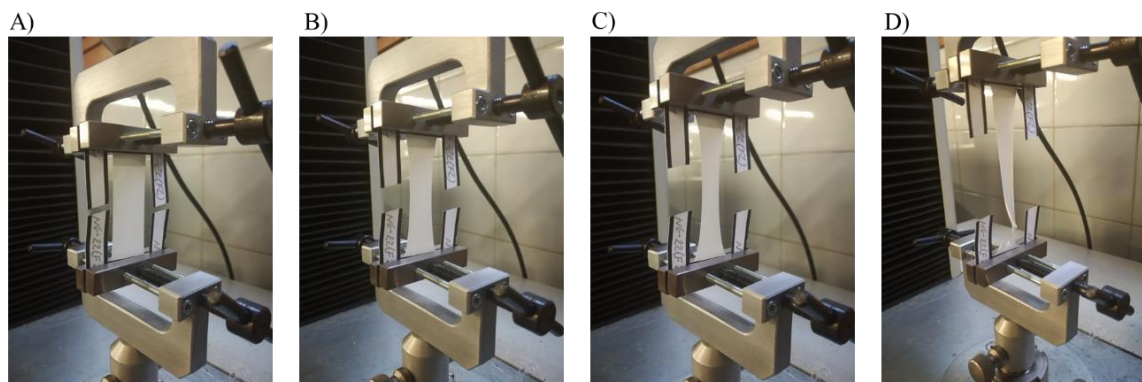


Figura 3.12: A) Taglio cornice di carta dopo aver posizionato il provino; B) e C) progressivo allungamento del provino durante il test; D) rottura provino

Durante il test di trazione la disposizione *random* delle nanofibre viene persa: infatti, man mano che il provino viene “tirato”, le nanofibre tendono progressivamente ad allinearsi lungo l’asse di trazione fino a giungere a rottura.

Per ogni membrana sono stati testati più provini (da tre a cinque), al fine di avere dati significativi dal punto di vista statistico.

In *Figura 3.13* sono riportate, a titolo esemplificativo, le curve relative ai provini della membrana NF-60/40-C.

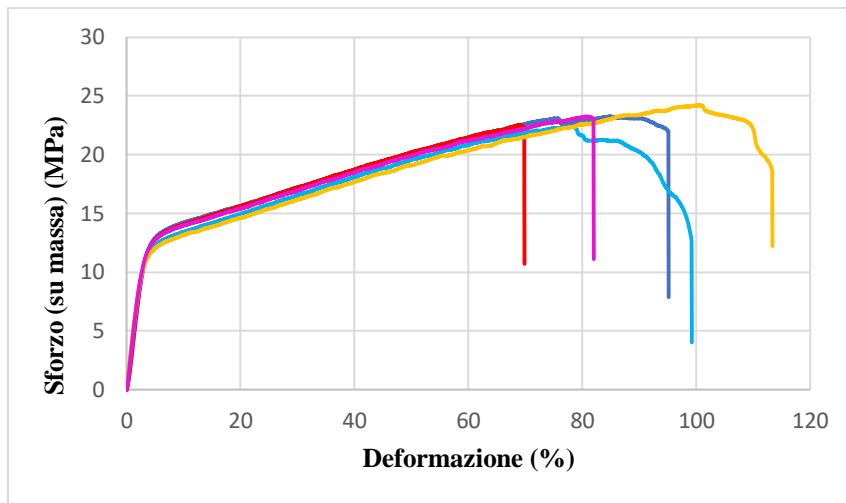


Figura 3.13: Grafico sforzo (su massa) vs. deformazione (%) dei 5 provini della serie NF-60/40-C

Come è possibile osservare, le curve sono sovrapponibili e si ha quindi buona riproducibilità all’interno della stessa serie.

Lo sforzo è stato normalizzato rispetto alla massa anziché rispetto alla sezione del provino. La normalizzazione rispetto alla sezione, come fatta di norma, risulta sconveniente dal momento che bisogna considerare che i tappetini nanofibrosi hanno una porosità dell’80 % circa in volume e quindi la misura dello spessore, necessario per determinare la sezione del provino, è poco affidabile e dipendente dallo strumento utilizzato⁴⁹. Inoltre questo approccio tende a considerare la sezione come vuoto per pieno, esagerando falsamente l’effettiva area su cui agisce la forza applicata.

Lo sforzo (σ) normalizzato su massa è stato calcolato mediante la seguente formula (*Equazione 2*)⁴⁹:

$$\sigma = \rho \frac{F}{m} L$$

Equazione 2

dove ρ è la densità del materiale (non della membrana) in mg/mm^3 , F è la forza in N, m è la massa in mg e L è la lunghezza del tratto utile del provino in mm; lo sforzo è espresso in MPa.

In *Figura 3.14* vengono riportate, a titolo di confronto, le curve caratteristiche delle membrane prodotte, una per ciascuna serie che sia rappresentativa del comportamento medio del batch.

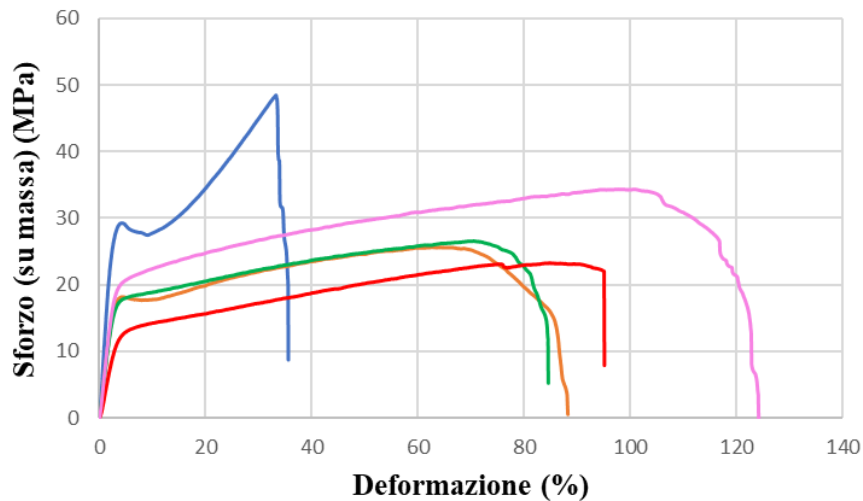


Figura 3.14: Grafico sforzo (su massa) vs. deformazione (%) delle membrane: NF-Nomex (in blu), NF-40/60 (in arancione), NF-50/50 (in verde), NF-60/40-C (in rosso), NF-60/40-M (in rosa)

In *Figura 3.15* viene riportato un ingrandimento del tratto iniziale (0-5% di deformazione) delle curve sforzo/deformazione degli stessi provini mostrati in *Figura 3.14*.

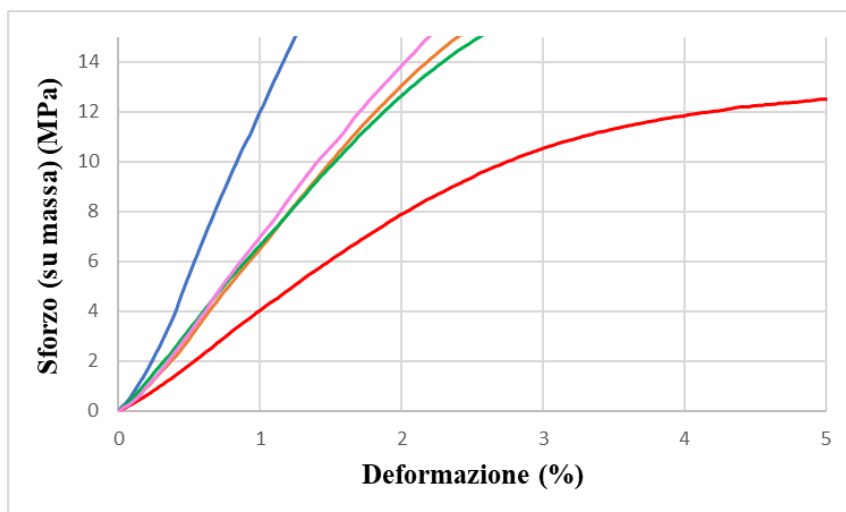


Figura 3.15: Ingrandimento tratto iniziale (0-5% di deformazione) delle curve sforzo/deformazione: NF-Nomex (in blu); NF-40/60 (in arancione); NF-50/50 (in verde); NF-60/40-C (in rosso); NF-60/40-M (in rosa)

In *Tabella 10* sono mostrati, per ciascuna membrana, i valori medi di modulo, di sforzo massimo e di deformazione massima (a rottura).

Membrana	Modulo (su massa) (MPa)	Sforzo max (su massa) (MPa)	Deformazione max (%)
NF-Nomex	1123 ± 127	42,1 ± 6,0	35 ± 1
NF-40/60	696 ± 24	25,5 ± 0,4	95 ± 7
NF-50/50	655 ± 21	26,4 ± 0,8	80 ± 6
NF-60/40-C	419 ± 16	23,1 ± 0,7	92 ± 17
NF-60/40-M	775 ± 21	32,9 ± 1,3	113 ± 10

Tabella 10: Valori di modulo, sforzo massimo e deformazione massima

I valori del modulo sono stati valutati mediante calcolo della pendenza della retta di regressione lineare nell'intervallo 0,5-1,5 % di deformazione.

Come è possibile osservare dalla *Tabella 10*, il modulo della membrana di Nomex ha il valore più elevato rispetto a quelli delle membrane *blend*; ciò risulta in accordo con quanto atteso, dato che le nanofibre 100% Nomex saranno sicuramente più rigide rispetto a quelle delle *blend* che contengono il Nipol, una gomma, avente rigidità ridotta. I valori

di modulo per le membrane NF-40/60, NF-50/50 e NF-60/40-M risultano circa paragonabili.

Ponendo a confronto invece i moduli delle membrane NF-60/40-C e NF-60/40-M (419 e 775 MPa rispettivamente) si nota che il modulo del primo risulta molto più basso del secondo. Ciò può dipendere dalla diversa morfologia delle nanofibre: nella membrana NF-60/40-C le nanofibre hanno unicamente una struttura “a canale singolo”, mentre la NF-60/40-M presenta una struttura “mista” (alcune nanofibre hanno la struttura “a canale singolo” e altre quella “a fibrille”, vedi *Paragrafo 3.2.4*). La presenza nella NF-60/40-M di nanofibre aventi anche struttura “a fibrille” potrebbe condurre ad un valore di modulo più alto perché le “fibrille” di Nomex possono apportare un significativo contributo alla rigidità del sistema, comportandosi in maniera non dissimile dalle fibre costituenti una corda.

Riguardo lo sforzo massimo, si può osservare che il valore più alto è posseduto dalla membrana costituita di solo Nomex (42 MPa), come atteso. Per le altre membrane, a parte la NF-60/40-M, esso si attesta intorno ai 25 MPa. Lo sforzo massimo per la membrana NF-60/40-M risulta, invece, più elevato rispetto alle altre membrane Nipol/Nomex.

Si può inoltre osservare che le membrane contenenti Nipol si deformano di più prima di rompersi rispetto alla membrana di Nomex grazie alla presenza della gomma che agisce da tenacizzante.

Il risultato inaspettato è che la membrana NF-60/40-M, nonostante l'alto contenuto di gomma (60% wt), oltre ad avere un modulo più alto rispetto alle altre membrane Nipol/Nomex sia allo stesso tempo anche la membrana che si deforma di più prima di arrivare a rottura. Generalmente, ad un incremento del modulo elastico, corrisponde infatti un calo della deformazione a rottura e viceversa.

Complessivamente, si può affermare che le membrane ottenute dalle *blend*, grazie alla presenza del Nipol, abbiano una tenacità superiore rispetto alla membrana costituita unicamente da Nomex.

3.3 Produzione e caratterizzazione di laminati CFRP

3.3.1 Lavaggi pre-integrazione delle membrane nanofibrose

Prima di effettuare l'integrazione delle membrane nanofibrose all'interno dei compositi CFRP, si è proceduto con il lavaggio di queste in H₂O affinché venisse allontanato il LiCl. La presenza del sale, infatti, costituisce un grande problema all'interno dei compositi laminati per diverse motivazioni. Innanzitutto, essendo il LiCl fortemente igroscopico, assorbe umidità e ciò non risulta conveniente poiché può essere causa di delaminazione. Inoltre il sale, di natura inorganica, può costituire dei difetti che agevolano l'innesco della cricca.

La presenza di LiCl è, inoltre, da evitare in quanto il sale va a diminuire la cinetica e il grado di reticolazione della resina epossidica durante la fase di cura⁵⁰.

I lavaggi sono stati eseguiti trasferendo dapprima le membrane dal supporto (carta forno o politenata) ai pannelli in plastica; in seguito, per facilitare la penetrazione dell'acqua nella membrana, sono state versate piccole dosi d'acqua su di essa e, ponendo un foglio di polietilene sopra, si è frizionato per far penetrare l'acqua completamente. Infine, sono stati compiuti due lavaggi da dieci minuti ciascuno con H₂O distillata e si è lasciato asciugare le membrane all'aria. Il trattamento di frizione della membrana con piccole dosi d'acqua si è reso necessario dal momento che le membrane direttamente immerse in acqua non si bagnavano.

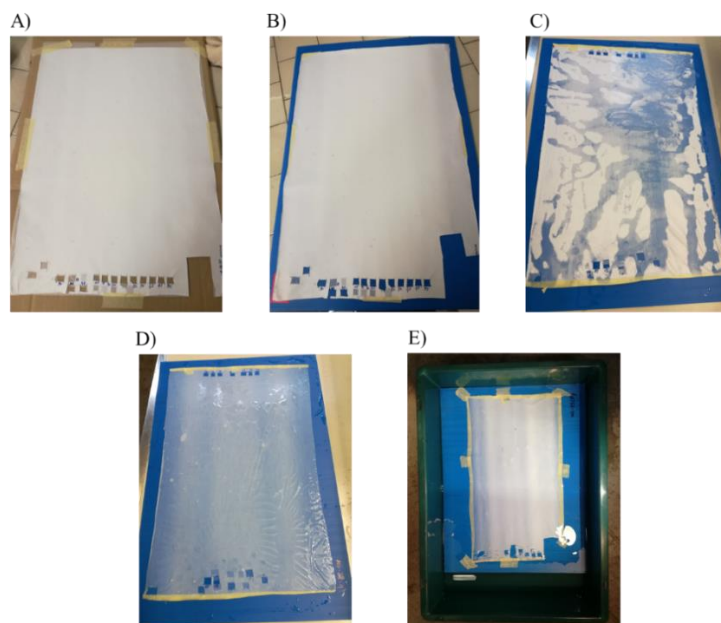


Figura 3.16: A) membrana “ancorata” al cartone; B) membrana trasferita sul pannello in plastica; C) membrana parzialmente bagnata; D) membrana totalmente bagnata; E) membrana completamente immersa in vasca di H₂O distillata

In Figura 3.16 vengono mostrati i diversi passaggi del lavaggio.

Dopo la completa asciugatura, le membrane sono state nuovamente osservate al SEM per valutare l’integrità della struttura nanofibrosa dopo i lavaggi (Figura 3.17).

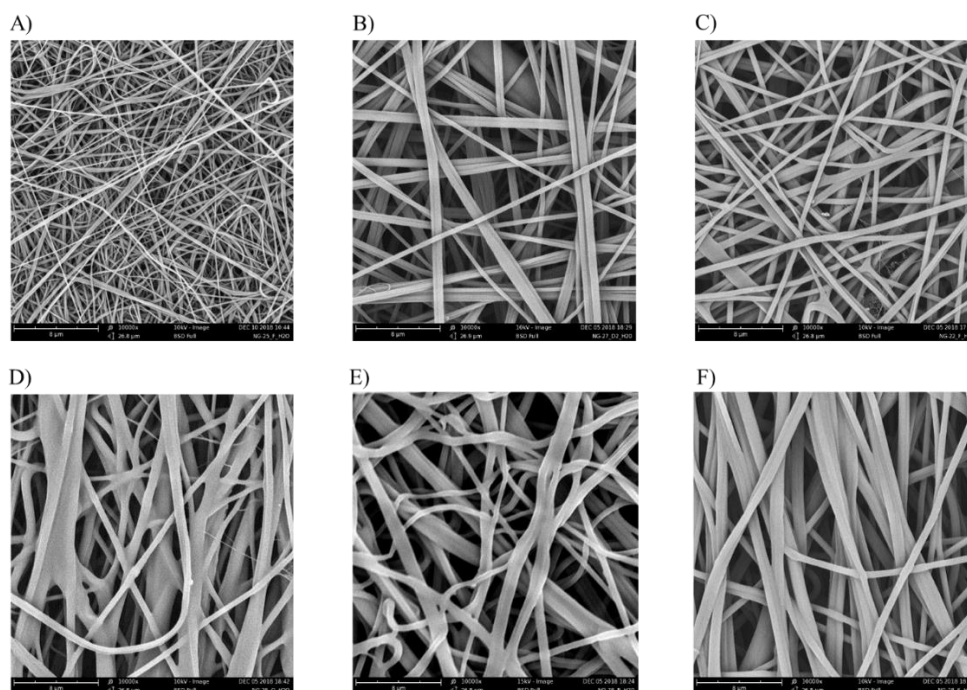


Figura 3.17: Immagini SEM con ingrandimento 10000x delle membrane lavate: A) NF-Nomex; B) NF-40/60; C) NF-50/50; D) NF-60/40-F; E) NF-60/40-C; F) NF-60/40-M. Scale bar: 8 μm

Dalle immagini SEM si può osservare che la struttura delle nanofibre dopo i lavaggi si è mantenuta. È possibile però notare che, per le membrane aventi una percentuale di gomma più elevata (NF-60/40-F, NF-60/40-C e NF-60/40-M) le nanofibre presentano dei contorni meno definiti, come se la gomma si fosse parzialmente “schiacciata”. Questo effetto si manifesta soprattutto per le nanofibre delle membrane NF-60/40-F e NF-60/40-C mentre è quasi assente per quelle della NF-60/40-M. Sono state inoltre eseguite analisi EDX che hanno confermato la completa scomparsa del LiCl.

Sono state poi valutate anche le variazioni di diametro delle nanofibre e di spessore delle membrane a seguito del lavaggio. In *Tabella 11* ne vengono riportati i valori:

Membrana	Diametro medio pre-lavaggio (nm)	Diametro medio post-lavaggio (nm)	Spessore pre-lavaggio (µm)	Spessore post-lavaggio (µm)
NF-Nomex	162 ± 26	143 ± 22	47 ± 6	27 ± 3
NF-40/60	505 ± 97	400 ± 78	47 ± 12	40 ± 14
NF-50/50	501 ± 104	496 ± 116	46 ± 3	37 ± 7
NF-60/40-F	550 ± 123	520 ± 103	25 ± 3	20 ± 2
NF-60/40-C	621 ± 82	561 ± 98	47 ± 1	34 ± 1
NF-60/40-M	630 ± 87	629 ± 54	52 ± 9	32 ± 4

Tabella 11: Confronto diametri nanofibre e spessore membrane prima e dopo il lavaggio in acqua.

(I diametri sono stati calcolati mediando i diametri di minimo 40 nanofibre)

In *Tabella 11*, dal confronto tra i diametri delle nanofibre prima e dopo il lavaggio, è possibile notare che in quasi tutti i casi si assiste ad una diminuzione dei diametri, fino ad un valore massimo del 20%. Questo fenomeno è dovuto probabilmente all’allontanamento del sale che era originariamente depositato sulla superficie delle nanofibre.

Confrontando invece i valori di spessore delle membrane prima e dopo il lavaggio, si osserva una riduzione media dello spessore di circa il 30% dopo il lavaggio. Ciò è attribuibile ad una parziale compattazione dei tappetini nanofibrosi indotta probabilmente sia dalla rimozione del sale, ma anche dalla frizione effettuata sulla membrana per permettere la penetrazione dell’acqua all’interno di essa.

3.3.2 Laminazione, cura dei CFRP e preparazione dei provini DCB e DMA

Le membrane elettrofilate, ovvero NF-Nomex, NF-40/60, NF-50/50, NF-60/40-F, NF-60/40-C e NF-60/40-M, dopo il lavaggio in H₂O per eliminare il LiCl, sono state integrate in compositi laminati in fibra di carbonio a matrice epossidica (CFRP). È stato integrato anche un tappetino nanofibroso di Nylon (per i dettagli della soluzione e per i parametri di elettrofilatura vedi i *Paragrafi 5.2.1. e 5.2.2*) poiché è un materiale noto che è già stato utilizzato in precedenti studi²⁶ per contrastare il fenomeno della delaminazione nei compositi laminati e che è stato quindi preso come riferimento per lo studio condotto sulle membrane Nipol/Nomex.

Sono state realizzate due tipologie di lastre di composito da cui ricavare rispettivamente i provini per test DCB e per analisi DMA: la prima tipologia ha previsto la realizzazione di lastre composte da 14 pelli con interfaccia centrale nano-modificata e foglio di Teflon; la seconda, invece, la produzione di lastre da 10 pelli con 9 interfacce nano-modificate. Per entrambe le tipologie è stata realizzata anche una lastra vergine, ovvero priva di tessuto nanofibroso.

In *Tabella 12* sono riportate le lastre prodotte per i provini DCB e DMA con le rispettive membrane integrate.

Membrana	Lastra per DCB	Lastra per DMA
/	DCB-Vergine	DMA-Vergine
NF-Nylon	DCB-Nylon	DMA-Nylon
NF-Nomex	DCB-Nomex	DMA-Nomex
NF-40/60	DCB-40/60	DMA-40/60
NF-50/50	DCB-50/50	DMA-50/50
NF-60/40-F	DCB-60/40-F-1	/
	DCB-60/40-F-2	/
NF-60/40-M	DCB-60/40-M	/
NF-60/40-C	DCB-60/40-C	DMA-60/40-C

Tabella 12: Lastre prodotte per i provini DCB e DMA con le rispettive membrane integrate

Le sigle “DCB” e “DMA” indicano rispettivamente i provini usati per il test DCB e quelli per l’analisi DMA; per ogni provino, nella sigla, viene indicata la membrana integrata.

Come è possibile osservare in *Tabella 12*, per la produzione dei DCB, sono state integrate tre membrane con composizione 60/40: la NF-60/40-M e la NF-60/40-C, le quali posseggono rispettivamente la già citata struttura mista (“a fibrille” e “a canale singolo”) e soltanto “a canale singolo”, sono state incorporate per valutare come un’eventuale differenza di morfologia della struttura nanofibrosa influisse sulla capacità di rinforzo della membrana contro la delaminazione. Per la membrana NF-60/40-F, invece, sono stati prodotti due provini DCB: DCB-60/40-F-1 e DCB-60/40-F-2 dove le sigle 1 e 2 indicano rispettivamente uno e due tessuti nanofibrosi. La membrana NF-60/40-F, infatti, è stata ottenuta con uno spessore di circa la metà (25 μm prima del lavaggio, 20 μm dopo il lavaggio) rispetto a quello delle altre membrane elettrofilate per problemi emersi nel processo di elettrofilatura e descritti nel *Paragrafo 3.2.4*. Si è deciso quindi di realizzare due provini DCB integrando rispettivamente una membrana e due membrane (sovrapposte) in modo da indagare se lo spessore del tessuto nanofibroso influisce sull’azione di rinforzo, a prescindere dalla morfologia della struttura nanofibrosa.

Per quanto riguarda i provini DMA, si è scelto di incorporare solo una delle membrane con composizione 60/40 dal momento che la morfologia nanofibrosa non dovrebbe essere troppo rilevante ai fini di questa analisi.

La produzione dei compositi laminati è iniziata con il taglio dei *prepregs* delle giuste dimensioni. Nel caso delle lastre per provini DCB, la fase di laminazione ha previsto poi la sovrapposizione di diverse “pelli” una sopra l’altra, previa rimozione del film distaccante a formare due “blocchetti” da 7 pelli ciascuno; su uno dei due blocchetti sono stati poi applicati il tessuto nanofibroso e il foglio di Teflon che funge da innesco della cricca dal momento che inibisce l’adesione tra le pelli nella zona in cui è collocato. I blocchetti da 7 pelli ciascuno consentono di avere sufficiente rigidità delle “travi” evitandone la rottura durante il test DCB. I due blocchetti sono stati poi uniti a formare la lastra e pressati manualmente per favorire l’adesione rimuovendo l’eventuale presenza di vuoti. Nel caso delle lastre per provini DMA, la sovrapposizione ha previsto l’alternanza di *prepreg* e membrana nanofibrosa fino a formare lastre da 10 *prepregs* con tutte le interfacce nano-modificate in modo da massimizzare l’effetto sul composito.

Tutte le lastre non curate sono state poi collocate su un supporto di vetro ricoperto di film distaccante ed il tutto è stato avvolto da altro film distaccante e da un tessuto traspirante. Il sistema è stato poi inserito in un sacco da vuoto, sigillato ed è stato poi portato

sottovuoto. Il tessuto traspirante viene aggiunto per favorire la rimozione uniforme dell'aria e per diminuire l'attrito tra gli spigoli del supporto di vetro e il sacco da vuoto. In *Figura 3.18* vengono mostrati alcuni passaggi della produzione delle lastre in composito.

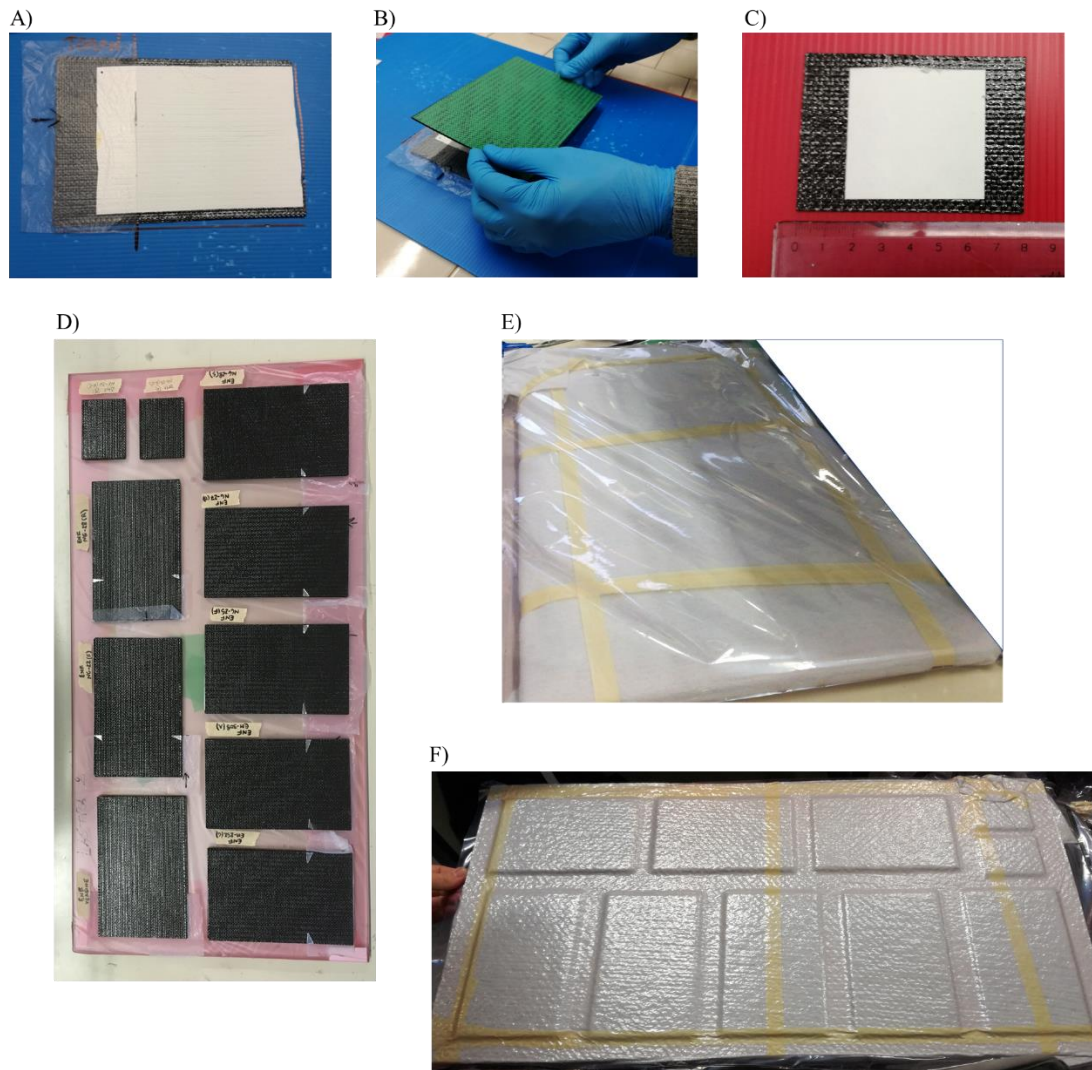


Figura 3.18: A) applicazione del tessuto nanofibroso e del foglio di Teflon su uno dei blocchetti da 7 pelli; B) chiusura della lastra per provini DCB; C) preparazione lastra per provini DMA; D) collocazione delle lastre sul supporto di vetro rivestito di film distaccante; E) preparazione del sacco da vuoto; F) sacco da vuoto portato sottovuoto

Prima della fase di cura, per rendere la resina meno viscosa e favorire così l'impregnazione dei tessuti nanofibrosi integrati, è stato eseguito un pre-trattamento

sottovuoto per 2 ore a 40 °C. Le lastre sono state poi curate in autoclave per 1 h e 30 min a 135 °C e 6 bar.

Una volta ottenute le lastre curate sono stati realizzati i provini DCB e quelli DMA.

I provini DCB sono stati ritagliati dalle lastre delle dimensioni adeguate e preparati secondo norma ASTM D5528-13. Sono stati poi incollati con colla epossidica due blocchetti alluminio dal lato dell'innesco della cricca, i quali sono stati in seguito forati. I blocchetti di alluminio consentono l'aggraffaggio del provino alla macchina di prova. Infine, è stato applicato un righello di carta su un lato lungo del provino dopo averlo colorato con un pennarello bianco in modo che l'avanzamento della cricca risulti ben osservabile durante la prova e possa essere inoltre in seguito analizzato.

In *Figura 3.19* sono raffigurati una lastra post-cura per provini DCB e un provino DCB:

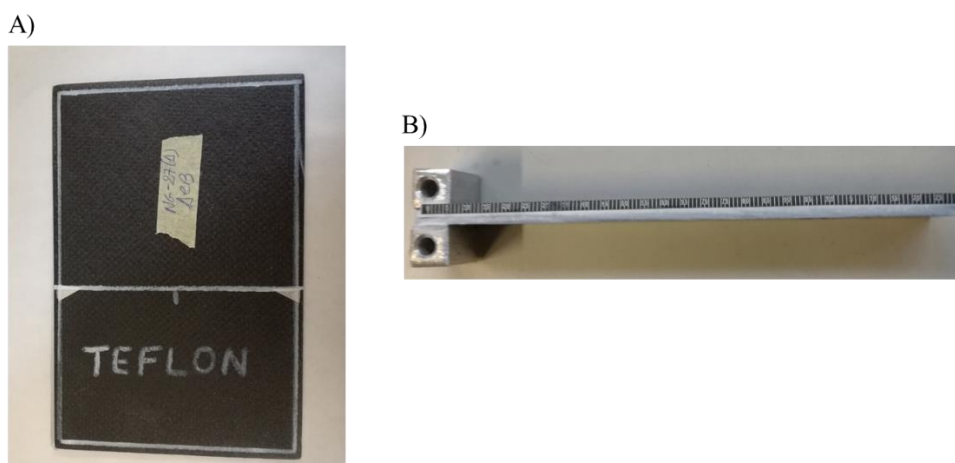


Figura 3.19: A) lastra post cura per provini DCB; B) provino DCB

I provini DMA sono stati ottenuti semplicemente ritagliando la lastra per provini DMA delle dimensioni adeguate.

3.3.3 Test DCB

Il test DCB (*Double Cantilever Beam*) consente di valutare la tenacità a frattura interlaminare in Modo I (modalità di apertura del provino che si ha quando quest'ultimo viene sottoposto ad uno sforzo applicato perpendicolarmente al piano di avanzamento della cricca). Questo test permette quindi di valutare il comportamento dei compositi CFRP prodotti nei confronti della delaminazione.

Il test viene condotto effettuando una rottura forzata del provino: esso viene “aggraffato” mediante i blocchetti di alluminio alla macchina di prova e viene effettuata una trazione,

a velocità costante, che provoca l'apertura del provino in Modo I. L'intero test viene ripreso mediante videocamera per osservare il propagarsi della delaminazione e valutare quindi la lunghezza di cricca. Durante il test, viene anche registrata la forza che il provino oppone alla sua apertura, fondamentale per calcolare l'energia necessaria alla propagazione della cricca.

In *Figura 3.20A* viene mostrata la fase iniziale del test in cui la delaminazione del provino è appena iniziata; in *Figura 3.20B* si può invece osservare una fase del test in cui il provino risulta quasi completamente delaminato.

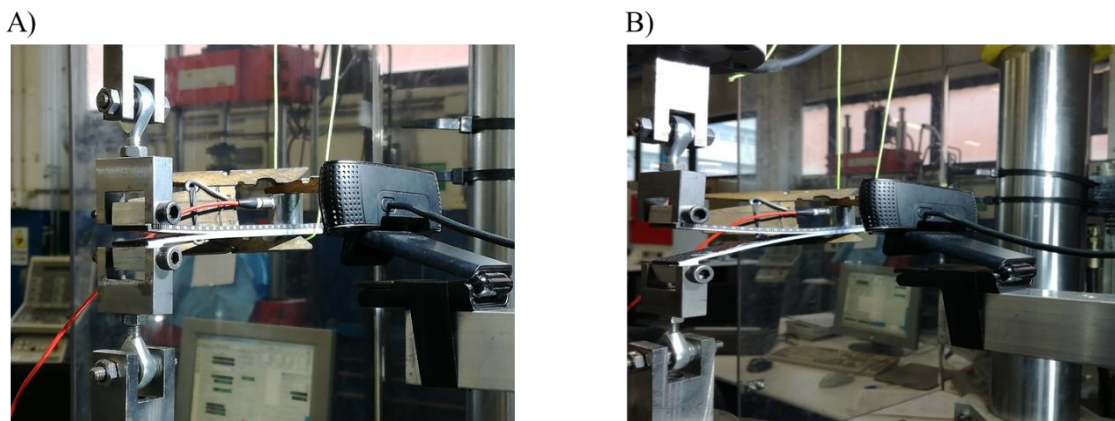


Figura 3.20: A) fase iniziale del test; B) fase avanzata del test in cui il provino risulta quasi completamente delaminato

Per ogni tipologia di provino sono stati testati almeno tre provini.

In *Figura 3.21* vengono riportate, a titolo esemplificativo, le curve forza/spostamento relative ai provini della serie DCB-60/40-M.

È possibile notare che si ha una buona riproducibilità degli andamenti all'interno della stessa serie.

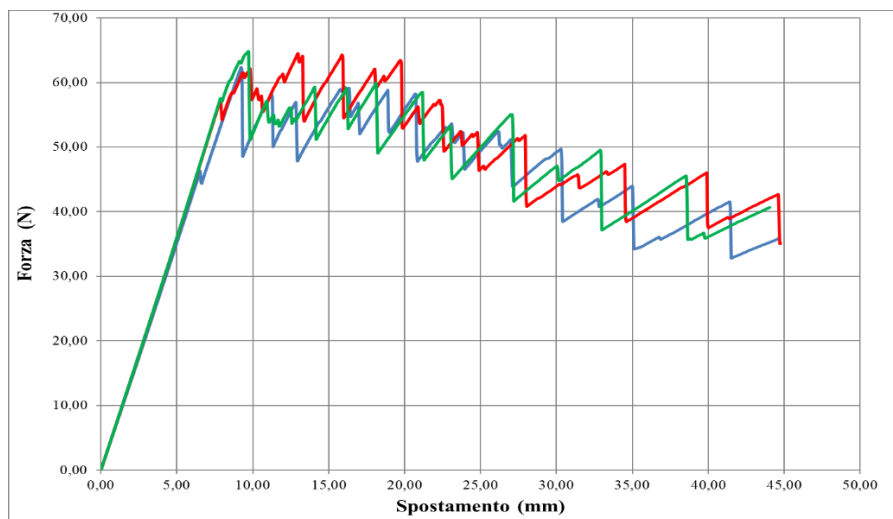


Figura 3.21: Grafico forza (N) vs. spostamento (mm) dei 3 provini della serie DCB-60/40-M

In Figura 3.22 vengono mostrate le curve relative ai diversi provini, uno per ciascuna serie:

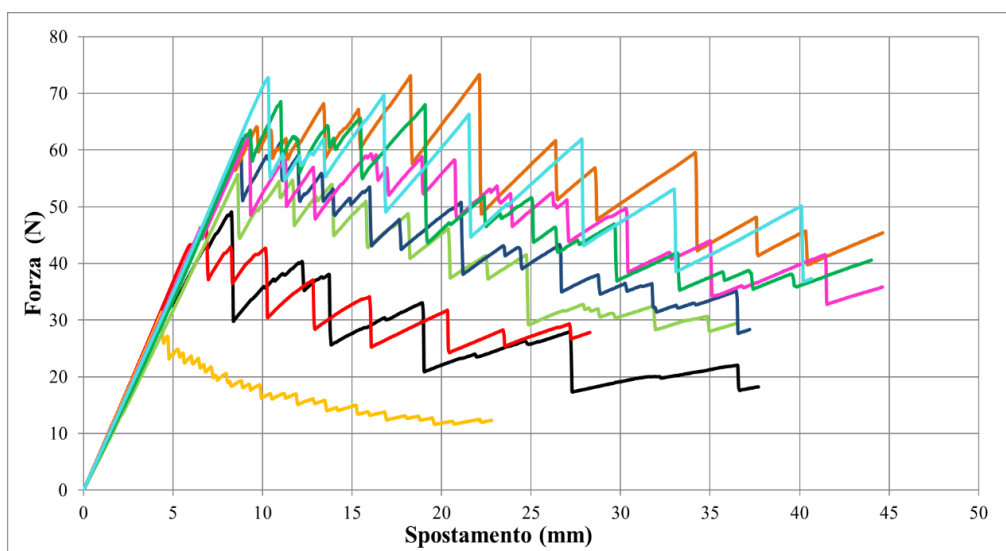


Figura 3.22: Grafico forza vs. spostamento dei provini: DCB -Vergine (nero), DCB-Nylon (rosso), DCB-Nomex (giallo), DCB-40/60 (verde chiaro), DCB-50/50 (blu), DCB-60/40-C (marrone), DCB-60/40-M (fucsia), DCB-60/40-F-1 (verde scuro), DCB-60/40-F-2 (ciano)

In Figura 3.22 le curve mostrano un andamento a zig-zag dove i massimi rappresentano la forza opposta dal provino prima della successiva propagazione della cricca, a cui corrisponde un drastico calo della forza. Si può inoltre osservare come le curve del provino Vergine e del DCB-Nylon si attestano a valori di forza confrontabili, anche se in realtà i valori per il Nylon sono leggermente superiori ed esso mostra quindi un'azione rinforzante anche, se contenuta. I provini con integrati i tessuti nanofibrosi Nipol/Nomex,

invece, hanno valori di forza tanto più alti quanto più è elevata la quantità di gomma nella membrana nanofibrosa, dimostrando quindi di sopportare carichi maggiori prima di cedere e dunque di contrastare efficacemente il fenomeno della delaminazione. Il provino DCB-Nomex si trova invece a valori molto bassi, nettamente inferiori a quelli del Vergine e del Nylon, e quindi anziché inibire la delaminazione la favorisce, agendo alla stregua di un distaccante.

In realtà, i soli valori di forza non sono sufficienti a descrivere in maniera completa il comportamento dei provini nei confronti della delaminazione. Per tale motivo è necessario ricorrere anche al calcolo di G_I , ovvero l'energia per unità di superficie necessaria per far propagare la cricca (già innescata), tramite l'*Equazione 3*:

$$G_I = \frac{3P\delta}{2ba}$$

Equazione 3

dove P è la forza, δ è lo spostamento della traversa, b è la larghezza del provino e a è la lunghezza della cricca.

Attraverso l'analisi dei filmati dei test effettuati, sono stati correlati i valori di forza con quelli di lunghezza della cricca e con l'*Equazione 3* sono stati ottenuti quindi i valori di G_I . In *Figura 3.23A* vengono riportati i valori di G_I in funzione della lunghezza della cricca per i diversi provini, uno per ciascuna serie.

È possibile osservare ciò che è già stato notato dalla *Figura 3.22*, ovvero che il Nomex “favorisce” la delaminazione, il Nylon ha un'azione di rinforzo contenuta mentre i provini contenenti le membrane nanofibrose Nipol/Nomex sono efficaci nell'ostacolare la delaminazione. Il Nomex potrebbe favorire la delaminazione per problemi di adesione all'interno del composito. Il risultato rilevante è che nonostante il Nomex, da solo, abbia questo effetto negativo, i tappetini nanofibrosi Nipol/Nomex siano in grado di contrastare efficacemente la delaminazione: ciò è sicuramente dovuto alla gomma che, oltre a compensare l'effetto negativo del Nomex, contribuisce efficacemente all'azione di rinforzo.

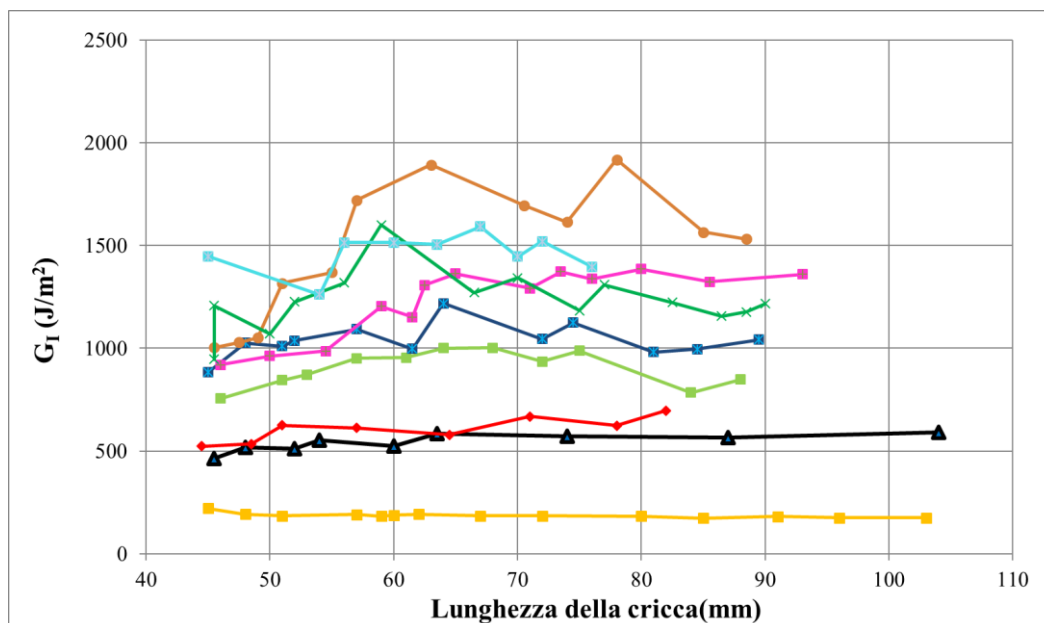


Figura 3.23A: Grafico G_I (J/m^2) vs. lunghezza della cricca (mm) per i provini: DCB-Vergine (nero), DCB-Nylon (rosso), DCB-Nomex (giallo), DCB-40/60 (verde chiaro), DCB-50/50 (blu), DCB-60/40-C (marrone), DCB-60/40-M (fucsia), DCB-60/40-F-1 (verde scuro), DCB-60/40-F-2 (ciano)

In Figura 3.23B vengono riportate le energie medie di G_I di inizio e di propagazione calcolate per ogni serie di provino. Per G_I di inizio si intende l'energia necessaria per far propagare la prima cricca mentre con G_I di propagazione ci si riferisce all'energia per far propagare le cricche successive. Le energie di propagazione sono state calcolate mediando i valori di G_I ricadenti nell'intervallo 55-80 mm di lunghezza delle cricche.

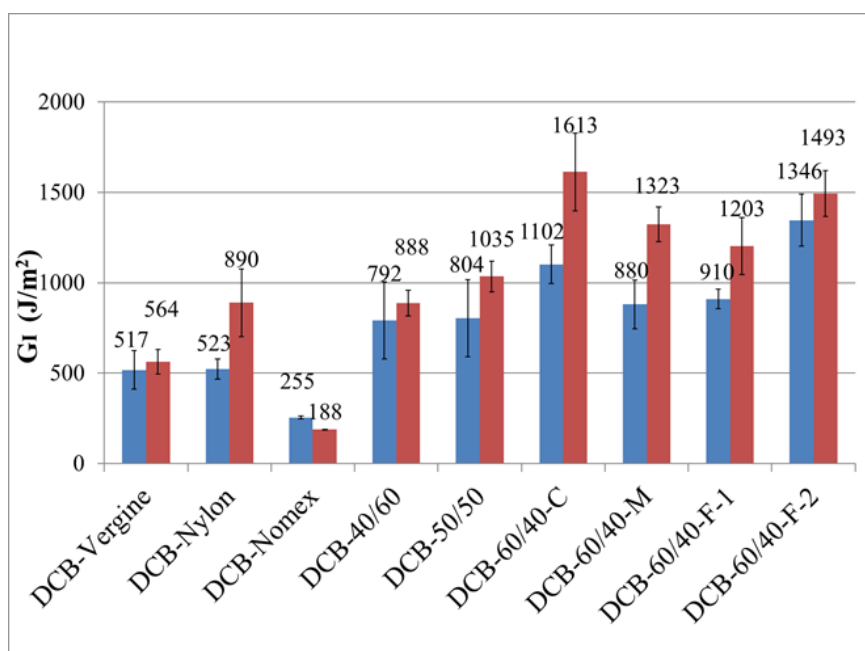


Figura 3.23B: Valori di G_I di inizio (in blu) e di propagazione (in bordeaux) dei provini testati

In *Tabella 13* sono mostrate invece le variazioni percentuali del G_I di inizio e di propagazione per i diversi provini rispetto al DCB-Vergine.

Provino	G_I inizio	G_I propagazione
DCB-Nylon	+1%	+58%
DCB-Nomex	-51%	-67%
DCB-40/60	+53%	+57%
DCB-50/50	+56%	+84%
DCB-60/40-C	+113%	+186%
DCB-60/40-M	+70%	+135%
DCB-60/40-F-1	+76%	+113%
DCB-60/40-F-2	+160%	+165%

Tabella 13: Variazioni % del G_I di inizio e di propagazione dei provini testati rispetto al DCB-Vergine

È possibile osservare come i compositi contenenti i tessuti nanofibrosi Nipol/Nomex mostrino un'energia di inizio e di propagazione della cricca superiore rispetto al composito vergine. Si conferma che il Nomex peggiora il fenomeno della delaminazione mentre il Nylon apporta miglioramenti solo sull'energia di propagazione. Si può notare che i valori più alti di G_I di inizio e di propagazione si hanno per i provini ad alto contenuto di gomma (60%).

Ciò che si può notare è che per il provino DCB-60/40-C, dove è presente la membrana 60/40 con struttura delle nanofibre "a canale singolo" si riscontra l'effetto rinforzante migliore. Inoltre, risulta che i valori di G_I del provino DCB-60/40-F-2 siano superiori rispetto a quelli di DCB-60/40-F-1: è possibile quindi osservare che uno spessore doppio della membrana (40 μm vs. 20 μm) dia un rinforzo superiore. Il provino DCB-60/40-M, che contiene la membrana avente struttura "mista" si trova invece a valori inferiori sia di DCB-40/60-C ma anche del provino DCB-60/40-F-2 attestandosi intorno ai valori di DCB-60/40-F-1 che però possiede spessore di circa la metà: questo vuol dire che la struttura "mista", rispetto alla struttura puramente "a fibrille" o "a canale singolo", sortisce effetto rinforzante inferiore, restando tuttavia più elevato rispetto agli altri provini con contenuti di Nipol minori.

Complessivamente, si può affermare che i provini contenenti una percentuale superiore di gomma (60/40) siano più efficaci nel contrastare il fenomeno della delaminazione, ma che anche DCB-40/60 e DCB-50/50 forniscono risultati apprezzabili.

3.3.4 Analisi dinamico-meccanica (DMA)

Le analisi DMA sono state effettuate sui compositi nano-modificati e su quello vergine per valutare le proprietà smorzanti (*damping*) dei materiali, oltre a valutarne la rigidezza e fino a che temperatura possono essere impiegati in applicazioni strutturali.

In *Figura 3.24* vengono riportati gli andamenti, alla frequenza di 1 Hz, delle curve relative al modulo elastico (E') e alla $\tan \delta$ dei provini realizzati (vedi *Tabella 12* per i dettagli):

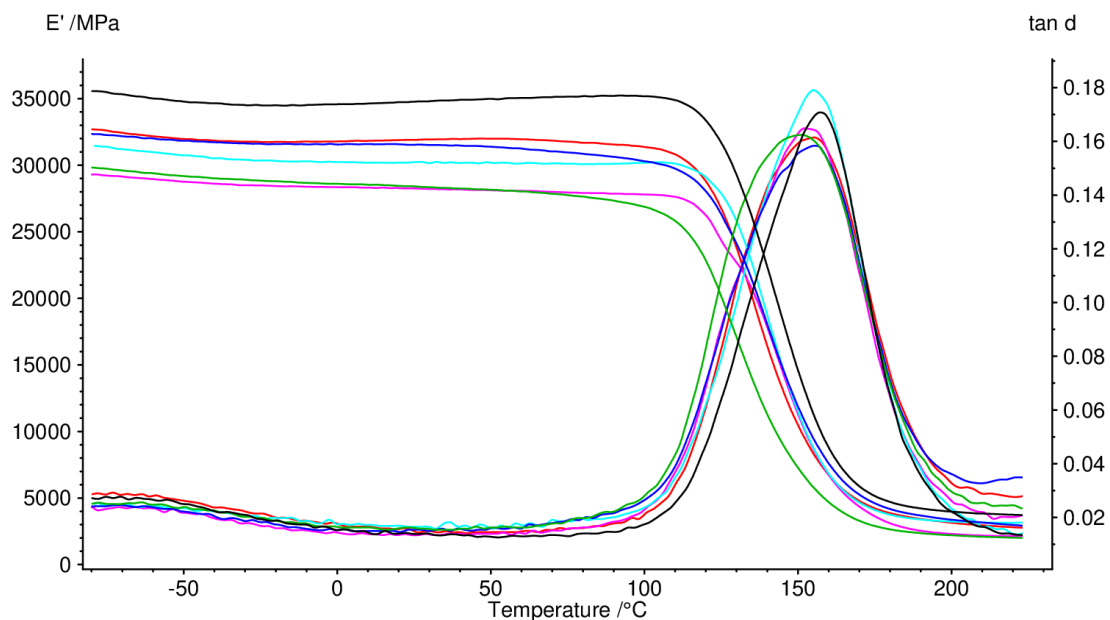


Figura 3.24: Andamenti delle curve relative al modulo elastico (E') e alla $\tan \delta$ in funzione della temperatura: DMA-Vergine (nera), DMA-Nylon (ciano), DMA-Nomex (fucsia), DMA-40/60 (blu), DMA-50/50 (rosso), DMA-60/40-C (verde)

È possibile notare che i valori dei moduli elastici dei provini a -80°C si attestano tra i 29000 e i 35500 MPa e si mantengono circa costanti finché non si è raggiunta la temperatura di transizione vetrosa (T_g), dopo la quale si osserva un brusco calo del modulo elastico, come aspettato. Si può inoltre osservare che l'andamento di $\tan \delta$ (prima della T_g) è simile per tutti i provini esaminati, e molto simili in valori assoluti al CFRP vergine compreso: ciò indica che le membrane nanofibrose Nipol/Nomex integrate non

sortiscono effetti rilevanti nei confronti del *damping*, similmente alle membrane costituite dalle sole poliammidi (Nylon e Nomex).

In *Tabella 14* vengono mostrati i valori di E' a 25 °C e i valori di T_g calcolati dall'onset del calo di E' e dal picco di $\tan \delta$:

Provino	Valore E' a 25 °C (MPa)	Valore T_g calcolato da onset E' (°C)	Valore T_g calcolato da picco $\tan \delta$ (°C)
DMA-Vergine	34800	123	157
DMA-Nylon	30200	125	155
DMA-Nomex	28300	124	152
DMA-40/60	31500	120	156
DMA-50/50	31900	120	155
DMA-60/40-C	28400	113	151

Tabella 14: Valori di E' a 25°C e valori di T_g calcolati dall'onset del calo di E' e dal picco di $\tan \delta$

Il calcolo della T_g dall'onset del calo di E' e dal picco di $\tan \delta$ sono due possibili modi differenti di calcolare la temperatura di transizione vetrosa. Per una valutazione del materiale in applicazioni strutturali, viene presa come riferimento la T_g calcolata dall'onset; al valore di T_g calcolato sul picco di $\tan \delta$, infatti, il materiale è già da considerarsi “inutilizzabile” dal momento che a quel valore corrisponde una diminuzione importante della proprietà meccanica (E').

Dalla *Tabella 14* emerge che le T_g , calcolate in entrambi i modi sono simili per tutti i provini analizzati; solo per il provino DMA-60/40-C sono lievemente inferiori rispetto alle altre, compatibilmente con il più alto contenuto di gomma.

Ciò che si può osservare è che i tessuti nanofibrosi (anche quelli aventi una percentuale di gomma elevata) non vanno ad influire sul modulo elastico del materiale che si mantiene circa costante fino a prima della T_g (onset E'). Inoltre, l'onset del calo di E' non si abbassa significativamente rispetto a quello del provino Vergine. È possibile affermare che nonostante i provini contenenti i tessuti nanofibrosi Nipol/Nomex non apportino miglioramento al *damping*, mantengono comunque delle elevate proprietà meccaniche date probabilmente dal contributo del Nomex. Si è visto quindi che la presenza del Nomex anche se, come spiegato nel paragrafo precedente, non fornisca alcun beneficio al

miglioramento della delaminazione, contribuisce però a mantenere elevate le proprietà meccaniche dei compositi contenenti le membrane Nipol/Nomex.

Capitolo 4

CONCLUSIONI

Nel presente elaborato di tesi è stato valutato l'effetto di membrane nanofibrose costituite da *blend* Nipol/Nomex nel contrastare il fenomeno della delaminazione ed incrementare il *damping* in CFRP laminati a matrice epossidica. Le membrane oggetto di studio contengono quantità variabile di gomma (0, 40, 50 e 60 % wt).

I tessuti nanofibrosi, prodotti mediante elettrofilatura, sono costituiti da fibre di diametro nanometrico compreso tra 160 e 630 nm. L'analisi SEM ha confermato la presenza ed il mantenimento nel tempo della struttura nanofibrosa per tutte le membrane *blend* prodotte. Mediante lavaggio con cloroformio, effettuato per rimuovere selettivamente la frazione di Nipol, è stato possibile indagare come si organizzano le due componenti polimeriche all'interno della nanofibra. Per tutte le composizioni (Nipol/Nomex 40/60, 50/50 e 60/40) è stata osservata una morfologia simile alla struttura *core-shell*, costituita da un *core* formato da "fibrille" di Nomex ed uno *shell* esterno di Nipol (struttura "a fibrille"). Per il tessuto col 60%wt di gomma (60/40) è stato osservato anche un altro tipo di morfologia, in cui la nanofibra è costituita da un "guscio" esterno di Nomex, con il Nipol che si dispone internamente; tale morfologia è stata chiamata struttura "a canale singolo" (NF-60/40-C). La variazione dei parametri di processo di elettrofilatura (principalmente portata volumetrica e campo elettrostatico applicato) ha permesso di ottenere, per la *blend* 60/40, membrane aventi struttura totalmente "a fibrille" (NF-60/40-F), "a canale singolo" (NF-60/40-C), oppure contenenti entrambe le morfologie ("mista", NF-60/40-M).

Le membrane sono state caratterizzate termicamente mediante analisi DSC, confermando la presenza di separazione di fase all'interno delle nanofibre già veduta mediante analisi SEM, tranne per la membrana NF-60/40-F che presenta, invece, una parziale miscelazione.

Il comportamento meccanico dei tessuti nanofibrosi è stato valutato mediante prove di trazione. Il modulo elastico tendenzialmente diminuisce all'aumentare della quantità di gomma, tranne per la membrana NF-60/40-M, in cui il modulo è superiore ai tessuti contenenti meno gomma, oltre ad avere l'allungamento a rottura migliore.

Le membrane, prima dell'integrazione nei compositi, sono state lavate in H₂O per eliminare il LiCl che risulta deleterio all'interno dei CFRP poiché, assorbendo umidità, rallenta sia la cinetica che il grado di reticolazione della resina.

I CFRP nano-modificati con membrane di Nomex, *blend* Nipol/Nomex 40/60, 50/50 e 60/40, sono stati prodotti applicando un opportuno ciclo di cura in autoclave.

È stata quindi valutata la tenacità a frattura interlaminare in Modo I (resistenza alla delaminazione) mediante test DCB (*Double Cantilever Beam*) e la proprietà di smorzamento (*damping*), tramite analisi DMA, dei CFRP modificati. I tessuti nanofibrosi Nipol/Nomex sono in grado di contrastare efficacemente il fenomeno della delaminazione, soprattutto quelli contenenti il 60%wt di gomma; al contrario la membrana di Nomex la favorisce.

Per quanto riguarda lo smorzamento, i tessuti nanofibrosi non sono in grado di aumentare significativamente il *damping*, il quale si attesta a valori confrontabili al CFRP non modificato. Di notevole rilievo è il mantenimento nel CFRP nano-modificato di elevate proprietà (modulo elastico e T_g), anche ad elevate percentuali di gomma nel tessuto *blend*.

Capitolo 5

PARTE SPERIMENTALE

5.1 Reagenti e materiali

Il Poli[*N,N'*-(1,3-fenilen)isoftalamide] (Nomex), prodotto dalla Sigma-Aldrich, è stato essiccato in stufa a 80 °C per almeno 4 ore.

La gomma nitrilica (NBR), Nipol 1072CGX, prodotta da Zeon Chemicals, avente un contenuto di acrilonitrile del 27%, è stata utilizzata senza trattamenti preliminari.

Il litio cloruro (LiCl, 99%), Alfa Aesar, è stato preventivamente essiccato in stufa a 105 °C per minimo 24 ore prima dell'uso.

Il Nylon 6,6, Zytel E53 NC010, prodotto da DuPont, è stato usato senza trattamenti preliminari.

I solventi *N,N'*-dimetilacetammide (DMAc, 99%), cloroformio (CHCl₃, 99,8%), acido 2,2,2-trifluoroacetico (TFA, 99%) ed acido formico (99%), Sigma-Aldrich, sono stati usati senza ulteriori purificazioni.

Il prepreg utilizzato per la realizzazione dei compositi è il GG200P IMP503Z (tessuto plain, resina epossidica) gentilmente fornito da Mind Resources S.r.l di Zola Predosa (BO).

5.2 Metodi e strumenti

5.2.1 Preparazione di soluzioni e blend

Tutte le soluzioni sono state preparate in fiale di vetro da 20 mL con tappo a vite a tenuta ermetica.

La soluzione madre di Nipol (10% wt) è stata ottenuta aggiungendo al Nipol, ridotto in piccole parti, il CHCl₃ e ponendo poi la fialetta in agitazione magnetica a circa 50 °C per almeno 4 ore.

La soluzione madre di Nomex (10% wt) è stata preparata aggiungendo il LiCl in DMAc e tenendo la soluzione in agitazione, a circa 80 °C per almeno 2 ore. Successivamente, è stato aggiunto il Nomex in *staple* (piccoli ciuffi) e, per accelerare la completa solubilizzazione, è stata alternata l'agitazione magnetica al riscaldamento in stufa a 105 °C per almeno 4 ore.

Le varie blend Nipol/Nomex sono state ottenute miscelando le soluzioni madre nelle adeguate proporzioni (vedi *Tabella 6, Paragrafo 3.1*) e sono state tenute in agitazione per almeno un'ora prima di essere elettrofilate.

La soluzione di Nomex (S-Nomex) è stata preparata aggiungendo ad una soluzione di Nomex in DMAc al 14% il CHCl_3 , fino ad ottenere una concentrazione al 10% in polimero.

La soluzione di Nylon è stata ottenuta solubilizzando il Nylon in *pellets* in TFA e acido formico; la fialetta è stata tenuta in agitazione ed infine è stato aggiunto il CHCl_3 .

5.2.2 Elettrofilatura delle membrane e loro caratterizzazione

La macchina impiegata per la produzione dei tessuti nanofibrosi è una Lab Unit, prodotta dalla Spinbow, con testa traslante multi-ago e collettore costituito da un rullo rotante rivestito di carta politenata (per filatura Nomex) o carta forno (per filatura delle blend Nipol/Nomex).

Le condizioni di elettrofilatura delle membrane vengono mostrate in *Tabella 8, Paragrafo 3.2.1*.

La membrana nanofibrosa di Nylon è stata precedentemente prodotta utilizzando i parametri mostrati in *Tabella 15*:

Membrana	Portata (mL/h)	Potenziale (kV)	Distanza (cm)	C.E. (kV/cm)	Temperatura (°C)	RH (%)
NF-Nylon	0,7	27	5,5	4,91	24	30

Tabella 15: Parametri elettrofilatura Nylon

Le immagini SEM sono state acquisite mediante un SEM da banco, modello Pro X della Phenom, previa metallizzazione Au/Pd dei campioni.

Le analisi DSC sono state eseguite con una DSC Q2000 della TA Instruments, usando pan di alluminio non ermetici, 5-10 mg di campione.

L'analisi DSC della membrana di Nomex è stata condotta effettuando una isoterma a 100 °C per 15 minuti ed eseguendo poi tre cicli di riscaldamento da 0°C a 350 °C; sia i riscaldamenti che i raffreddamenti controllati sono stati eseguiti con una velocità di 20°C/min.

L'analisi DSC del Nipol massivo è stata condotta effettuando due cicli di riscaldamento da -80°C a 30 °C; sia i riscaldamenti che i raffreddamenti controllati sono stati eseguiti con una velocità di 20°C/min.

L'analisi DSC del Nomex massivo è stata condotta eseguendo due cicli di riscaldamento rispettivamente da 30°C a 370 °C e da -80°C a 370 °C; velocità di riscaldamento di 20 °C/min, velocità di raffreddamento di 20 °C/min.

Le analisi DSC delle membrane Nipol/Nomex sono state condotte effettuando una isoterma a 100 °C per 15 minuti ed eseguendo poi tre cicli di riscaldamento da -80°C a 295 °C; sia i riscaldamenti che i raffreddamenti controllati sono stati eseguiti con una velocità di 20°C/min.

Per le prove di trazione è stata utilizzata una macchina di trazione TC10 della Remet.

I provini per i test di trazione sono stati realizzati ritagliando porzioni di membrana che sono state poi incollate ad una cornice di carta (come visibile in *Figura 3.11*); tratto utile di 45 mm e larghezza di 20 mm.

I test di trazione sono stati svolti utilizzando una cella di carico da 100 N, applicando un pre-carico di 0,02 N e velocità di trazione di 10 mm/min.

5.2.3 Lavaggi delle membrane

I lavaggi per rimuovere selettivamente il Nipol sono stati eseguiti su piccole porzioni di membrana, effettuando due lavaggi in H₂O distillata, ognuno da dieci minuti, e due lavaggi in CHCl₃ da un'ora ciascuno; si è lasciato poi asciugare le porzioni di membrana all'aria.

I lavaggi delle membrane per la rimozione del LiCl sono stati compiuti, prima della loro incorporazione nei compositi laminati, con H₂O distillata.

5.2.4 Preparazione provini DCB e per analisi DMA

I provini DCB sono costituiti da 14 pelli e hanno unicamente l'interfaccia centrale modificata con tessuto nanofibroso (tranne i provini vergini). Entrambe le tipologie di provini sono state ricavate a partire da lastre di dimensioni 120x190 mm.

I provini DMA sono costituiti da 10 pelli e possiedono tutte le interfacce modificate con tessuto nanofibroso (tranne i provini vergini). I provini sono stati ricavati a partire da lastre di dimensioni 60x80 mm.

Le lastre sono state curate in autoclave per 1h e 30min a 135 °C, 6 bar, dopo aver effettuato un pre-trattamento sotto vuoto 2 ore a 40°C.

Nel caso dei provini DCB sono stati incollati con colla epossidica due blocchetti di alluminio (10x20x10 mm) dal lato dell'innescò della cricca, che poi sono stati forati. Infine, è stato applicato un righello di carta su un lato lungo del provino, dopo averlo colorato con un pennarello bianco. I provini DCB, preparati secondo norma ASTM D5528-13, hanno le seguenti dimensioni finite: lunghezza 130 mm, larghezza 20 mm, innescò di cricca con Teflon di 50 mm, spessore 3,9 mm.

I provini DMA sono stati tagliati di dimensioni 50x8 mm.

5.2.5 Test DCB e analisi DMA

I test DCB sono stati eseguiti utilizzando una macchina INSTRON 8033, dotata di cella di carico da 1 kN.

La propagazione della cricca è stata filmata mediante videocamera Logitech.

I test DCB sono stati eseguiti applicando un pre-carico di 5 N, velocità 3 mm/min.

Le analisi DMA sono state effettuate usando una DMA 242 E Artemis della Netzsch, in modalità di deformazione three point bending, cella da 40 mm. Le analisi sono state condotte con le seguenti condizioni: ampiezza massima di deformazione 20 µm, forza dinamica massima 8 N, rapporto $F_{statica}/F_{dinamica} = 1,50$ in modalità "mixed", forza statica addizionale assente, rampa 3°C/min, da -85 °C a 230 °C, frequenze 1, 10 e 33,3 Hz.

Capitolo 6

BIBLIOGRAFIA

1. Mallick, P. K. *Fiber Reinforced Composites*. (2007).
2. Bogdanovich, A. E. & Sierakowski, R. L. Composite Materials And Structures : Science , Technology And Applications A Compendium Of Books , Review Papers , And Other Sources Of Information. *ASME- Appl. Mech. Rev. Part-I* **52**, 351–366 (1999).
3. Kamaliev, R. N. & Charkviani, R. V. Creation of Ultra-light Spacecraft Constructions Made of Composite Materials. *Procedia Eng.* **185**, 190–197 (2017).
4. Jones, R. M. *Mechanics of composite materials*. (1999).
5. Barbero, E. J. *Introduction to Composite Materials Design*. (2017).
6. Chand, S. Carbon fibers for composites. *J. Mater. Sci.* **35**, 1303–1313 (2000).
7. Miner, A. & Jones, S. Design , Testing , Analysis , and Material Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymers. (2016).
8. Brien, T. K. O. Delamination of Composite. (1990). doi:10.1016/B978-0-444-70507-5.50009-3
9. Trendafilova, I., Palazzetti, R. & Zucchelli, A. European Journal of Mechanics A / Solids Damage assessment based on general signal correlation . Application for delamination diagnosis in composite structures. **49**, 197–204 (2015).
10. Sridharan, S. *Delamination behaviour of composites*.
11. Kalfon, E., Harel, H., Marom, G., Drukker, E. & Green, A. K. Delamination of Laminated Composites Under the Combined Effect of Nonuniform Heating and Absorbed Moisture. (2005). doi:10.1002/pc.20155
12. Hocheng, H. & Tsao, C. C. Comprehensive analysis of delamination in drilling of composite materials with various drill bits. **140**, 335–339 (2003).
13. He, K., Hoa, S. V & Ganesan, R. The study of tapered laminated composite structures : a review. **60**, 2643–2657 (2000).
14. Ouyang, X., Yu, X. & Wang, Y. 1257 . Flutter analysis for wing structure using finite element modeling with equivalent stiffness. 1483–1493 (2014).
15. Sela, I. V & Ishai, O. Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials : a review. **20**, (1989).
16. Greenhalgh, E., Singh, S. & Sector, M. S. Investigation of the failure mechanism

- for delamination growth from embedded defects.
17. J.M. Scott, D. C. P. Carbon fibre composites with rubber toughened matrices. **10**, (1975).
 18. Pearson, R. A. & Yee, A. F. Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies : 1 . Modification using poly (phenylene oxide). (1992).
 19. Krishnan, P. Rheology of Epoxy / Rubber Blends Rheology of Epoxy / Rubber Blends. (2018). doi:10.1007/978-3-319-40043-3
 20. Dransfield, K. *et al.* Improving the delamination resistance of CFRP by stitching - A Review. **50**, 305–317 (2006).
 21. Shivakumar, K. & Panduranga, R. Interleaved polymer matrix composites - A Review. 1–13 (2013).
 22. Li, G. *et al.* Inhomogeneous toughening of carbon fiber / epoxy composite using electrospun polysulfone nanofibrous membranes by in situ phase separation. **68**, 987–994 (2008).
 23. Reneker, D. . & Dzenis, Y. . US 6265333. (2001).
 24. Fotouhi, M., Saghafi, H., Brugo, T. & Minak, G. Effect of PVDF nanofibers on the fracture behavior of composite laminates for high-speed woodworking machines. **231**, 31–43 (2017).
 25. Daelemans, L. *et al.* Nanofibre bridging as a toughening mechanism in carbon / epoxy composite laminates interleaved with electrospun polyamide nano fibrous veils. *Compos. Sci. Technol.* **117**, 244–256 (2015).
 26. Brugo, T. *et al.* Study on Mode I fatigue behaviour of Nylon 6 , 6 nanoreinforced CFRP laminates. *Compos. Struct.* **164**, 51–57 (2017).
 27. Treviso, A., Genechten, B. Van, Mundo, D. & Tournour, M. Damping in composite materials : Properties and models. *Compos. Part B* **78**, 144–152 (2015).
 28. Kishi, H., Kuwata, M., Matsuda, S., Asami, T. & Murakami, A. Damping properties of thermoplastic-elastomer interleaved carbon fiber-reinforced epoxy composites. **64**, 2517–2523 (2004).
 29. Chung, D. Materials for vibration damping.
 30. Fujimoto, J. & Tamura, T. Properties for CFRP / Damping-Material Laminates Resources and Environment Protection Research Laboratories. **12**, 738–751
 31. Rao, M. D. Recent applications of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes. **262**, 457–474 (2003).
-

32. Finegan, I. C. & Gibson, R. F. Recent research on enhancement of damping in polymer composites. *Compos. Struct.* **44**, 89–98 (1999).
33. Palazzetti, R., Zucchelli, A. & Trendafilova, I. The self-reinforcing effect of Nylon 6, 6 nano-fibres on CFRP laminates subjected to low velocity impact. *Compos. Struct.* **106**, 661–671 (2013).
34. Garcia, C., Wilson, J., Trendafilova, I. & Yang, L. Vibratory behaviour of glass fibre reinforced polymer (GFRP) interleaved with Nylon Nanofibers. *Compos. Struct.* (2017). doi:10.1016/j.compstruct.2017.06.018
35. Garcia, C. The Effect of Polycaprolactone Nanofibers on the Dynamic and Impact Behavior of Glass Fibre Reinforced Polymer Composites. 1–12 (2018). doi:10.3390/jcs2030043
36. Bhardwaj, N. & Kundu, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol. Adv.* **28**, 325–347 (2010).
37. Mazzocchetti, L. *et al.* Poly-m-aramid electrospun nanofibrous mats as high-performance flame retardants for carbon fiber reinforced composites. *Compos. Part B Eng.* **145**, 252–260 (2018).
38. Ryu, Y. J., Kim, H. Y., Lee, K. H., Park, H. C. & Lee, D. R. Transport properties of electrospun nylon 6 nonwoven mats. *Eur. Polym. J.* **39**, 1883–1889 (2003).
39. Sill, T. J. & von Recum, H. A. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials* **29**, 1989–2006 (2008).
40. Basson, N. Free volume of electrospun organic-inorganic. *MSc Thesis Stellenbosch Univ.* (2014).
41. Reneker, D. H. & Yarin, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer (Guildf).* **49**, 2387–2425 (2008).
42. Shenoy, S. L., Bates, W. D., Frisch, H. L. & Wnek, G. E. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: Good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer (Guildf).* **46**, 3372–3384 (2005).
43. Fong, H., Chun, I. & Reneker, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. **40**, 4585–4592 (1999).
44. Lee, J. S. *et al.* Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 1638–1646 (2004).

45. Mussa Farkhani, S. & Valizadeh, A. Electrospinning and electrospun nanofibres. *IET Nanobiotechnology* **8**, 83–92 (2014).
46. Thompson, C. J., Chase, G. G., Yarin, A. L. & Reneker, D. H. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. *Polymer (Guildf)*. **48**, 6913–6922 (2007).
47. De Vrieze, S. *et al.* The effect of temperature and humidity on electrospinning. *J. Mater. Sci.* **44**, 1357–1362 (2009).
48. Mazzocchetti, L. *et al.* Poly- m -Aramid Nanofiber Mats : Production for Application as Structural Modifiers in CFRP Laminates. **020016**, (2016).
49. Maccaferri, E., Mazzocchetti, L., Benelli, T. & Zucchelli, A. Morphology , thermal , mechanical properties and ageing of nylon 6 , 6 / graphene nano fibers as Nano 2 materials. **166**, 120–129 (2019).
50. Merighi, S. *et al.* Interaction between Polyaramidic Electrospun Nanofibers and Epoxy Resin for Composite Materials Reinforcement. **748**, 39–44 (2017).