

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

**Sviluppo di
laminati compositi sensorizzati
tramite membrane nanofibrose**

Tesi di laurea sperimentale

Candidato

Nicola Mancini

Relatore

Prof.ssa Laura Mazzocchetti

Correlatori

Dott. Emanuele Maccaferri

Ing. Tommaso Maria Brugo

Prof. Loris Giorgini

Prof. Andrea Zucchelli

Anno Accademico 2017-2018 – Sessione III

Sommario

Capitolo 1 - Introduzione 1

1.1 - Materiali compositi laminati.....	1
1.2 GLARE (Glass Laminate Aluminum Reinforced Epoxy)	3
1.3 - Structural Health Monitoring (SHM)	7
1.4 Effetto piezoelettrico	12
1.5 – Polivinildenfluoruro (PVDF) e copolimero P(VDF-TrFE): proprietà ed applicazioni... 15	
1.6 – Elettrofilatura	20

Capitolo 2 - Scopo della tesi 24

Capitolo 3 - Risultati e discussione 26

3.1. Studi preliminari volti al processo di integrazione.....	26
3.1.1 Screening del comportamento termico del P(VDF-TrFE)	26
3.1.2 Simulazione del processo di cura	27
3.1.3 Elettrofilatura	29
3.1.4 Processo di laminazione preliminare L1	31
3.1.5 Processo di polarizzazione P1	34
3.2 Ottimizzazione del processo di integrazione	36
3.2.1 Studio DSC relativo alla cura della matrice epossidica contenuta nel pre-preg.....	36
3.2.1.2 Determinazione dell'andamento della T_g	38
3.2.1.3 Andamento della T_g e qualità del processo di reticolazione.....	41
3.2.1.4 Sviluppo del ciclo di cura.....	42
3.2.2 Studio DSC comportamento termico PVDF	43
3.2.2.1 Analisi ATR-IR del copolimero 70/30.....	47
3.2.2.2 Analisi termica della membrana nanofibrosa di P(VDF-TrFE) 70/30.....	48
3.3 Produzione L2 e P2	51
3.3.1 Risultati relativi ai campioni prodotti mediante il processo L2 e polarizzati mediante il processo P2.....	53
3.4 Integrazione del copolimero 70/30 nel GLARE(L3).....	55
3.5 Geometria del sensore ed effetti sulle proprietà meccaniche del Glare.....	59
3.5.1 Etching.....	59
3.5.2 Processo di cura in autoclave A1 per rimuovere i vuoti	60
3.5.3 P(VDF-TrFE) nanofibre/film	62
3.5.4 Considerazioni sulla geometria del sensore	63

<u>Capitolo 4 - Conclusioni</u>	<u>65</u>
<u>Capitolo 5 - Parte sperimentale.....</u>	<u>67</u>
5.1 Materiali e reagenti.....	67
5.2 Metodi e strumenti	67
5.2.1 Laminazione.....	67
5.2.1.1 Etching	69
5.2.2 Polarizzazione	70
5.2.3 Soluzione polimerica ed elettrofilatura	72
5.2.4 Analisi e test.....	72
<u>Capitolo 6 - Bibliografia</u>	<u>73</u>

Capitolo 1 - Introduzione

1.1 - Materiali compositi laminati

Un materiale composito è, in generale, un materiale che prende forma unendo due o più materiali semplici in una miscela eterogenea solida compatta dove le diverse fasi si mantengono distinte. Esistono numerosi esempi di materiali compositi volti ad applicazioni per alte prestazioni; tra tutti i *Fiber Reinforced Polymer* (FRP) trovano molte applicazioni per le loro notevoli proprietà meccaniche e la loro densità ridotta rispetto i materiali metallici. In ogni materiale composito si possono distinguere due fasi denominate matrice e rinforzo (fibroso corto, fibroso continuo, particellare...) e la regione d'interfaccia. La matrice polimerica ha il compito di fornire stabilità dimensionale e trasferire le sollecitazioni meccaniche al rinforzo che è responsabile delle elevate proprietà meccaniche. La matrice polimerica può essere di tipo termoplastico o termoindurente; una matrice termoplastica non presenta reticolazioni al suo interno e ne deriva una maggiore duttilità ma una minore inerzia chimica, stabilità termica e spesso inferiori proprietà meccaniche. Per applicazioni in cui sono richieste elevate prestazioni, solitamente viene preferita una matrice termoindurente con un grado di reticolazione elevato che comporta una notevole inerzia chimica, stabilità termica ed elevata rigidità. Queste proprietà derivano dall'impossibilità di movimento delle catene polimeriche causata da veri e propri legami chimici tra le catene della matrice stessa. Per ottenere matrici di questo tipo vengono utilizzate soprattutto resine epossidiche, fenoliche e poliestere che, generalmente, sono bicomponente (prepolimero più agente reticolante). Sistemi a matrice epossidica sono costituiti da un prepolimero contenente gruppi epossidici ed un'ammina polifunzionale che funge da agente reticolante (**Figura 1.1**).

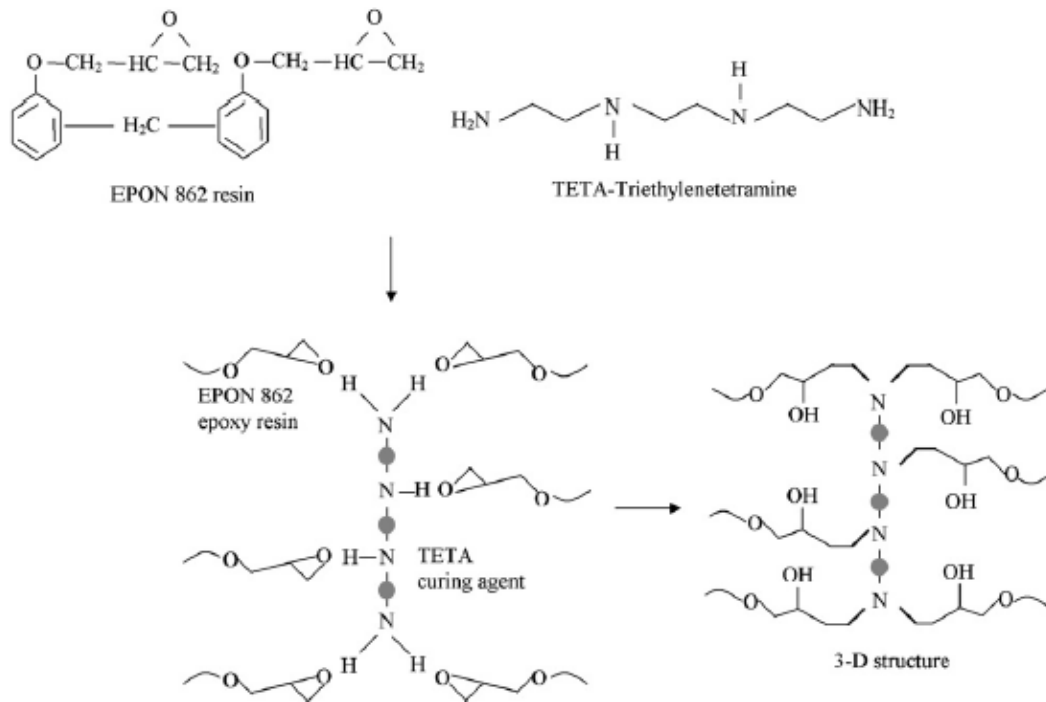


Figura 1.1¹ Reazione di reticolazione di una resina epossidica (EPON 862) con una ammina polifunzionale (TETA)

Il prepolimero è caratterizzato da un basso grado di reticolazione che deve essere aumentato tramite reazione chimica con l'indurente: infatti il gruppo amminico è capace di aprire l'eossido e formare un legame con la catena polimerica. Se si utilizzasse un'ammina secondaria monofunzionale questo processo subirebbe un arresto e non avrebbe effetto, invece mediante una ammina primaria può reagire con il secondo idrogeno portando ad un composto lineare. Se a ciò si aggiunge il fatto che il reticolante reca due o più residui amminici primari, è chiaro come ciò renda possibile formare un legame con un'altra catena, creando così una reticolazione tra le varie catene in crescita. Ogni composito ha bisogno di un opportuno ciclo di cura (*curing*) in funzione della natura chimica della matrice, dell'applicazione e delle prestazioni richieste al pezzo finito. Durante il ciclo di cura il materiale è esposto a condizioni controllate di temperatura e pressione durante il quale la resina prima fluisce tra le fibre e poi reticola (o polimerizza). Un *curing* adeguato permette al sistema termoindurente di formare un reticolo insolubile e infusibile. Grazie a questo processo si immobilizzano completamente le fibre facenti parte del materiale composito.

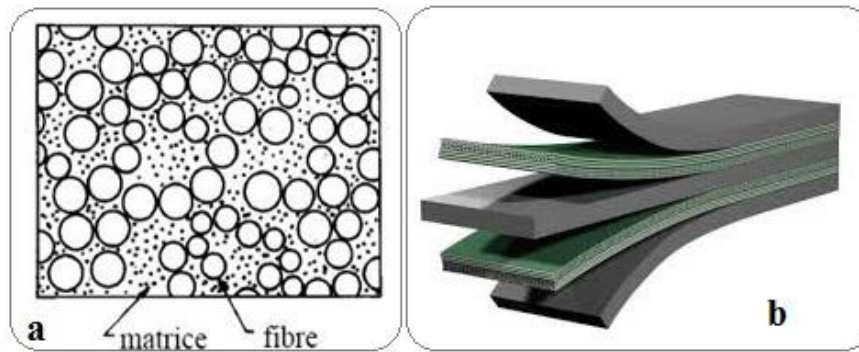


Figura 1.2 Morfologia **a**) di un materiale composito con rinforzo fibroso visto in sezione; **b**) di un Fiber Metal Laminates (FML): in verde materiale composito con rinforzo fibroso a matrice polimerica, in grigio il laminato metallico.

Tra i materiali compositi, i compositi laminati si distinguono per la caratteristica sovrapposizione di strati di materiali differenti e/o dello stesso materiale. Nel caso di un materiale anisotropo, durante il processo di laminazione la sua orientazione può essere variata, o tenuta costante in base alle proprietà da fornire al prodotto finito. Nella **Figura 1.2.b** viene rappresentata la struttura tipica di materiali compositi prodotti per laminazione con alternanza di lamine metalliche e fogli di FRP, ovvero i cosiddetti *Fiber Metal Laminates* (FML). I fogli di FRP sono denominati *pre-pregs* e sono dei tessuti di fibra pre-impregnati con un sistema generalmente di tipo epossidico, già comprensivo di agente reticolante. Il processo di reticolazione è studiato in modo che non si attivi a basse temperature, motivo per cui i *pre-pregs* vengono conservati in frigo e reticolano con efficienza a temperature prossime almeno ai 100 °C. Data la loro praticità, rappresentano la via più semplice per ottenere un materiale polimerico rinforzato in fibre (FRP). Alternando fogli di questo tipo a lamine di metallo (solitamente leghe di alluminio) si fornisce al materiale composito proprietà miste tra quelle metalliche e quelle dei FRP.

1.2 GLARE (Glass Laminate Aluminum Reinforced Epoxy)

Il GLARE (*Glass Laminate Aluminum Reinforced Epoxy*) è un materiale ibrido della famiglia dei FML ed è formato da strati alternati di alluminio sottile (spessore 0.3-0.5 mm) e *pre-pregs* in fibra di vetro (spessore 0.25–0.5 mm)². Le sue proprietà derivano da entrambi i componenti e si possono riassumere in buona resistenza a fatica e all'impatto, tolleranza al danneggiamento e resistenza al fuoco che ne giustificano un largo uso in

campo aerospaziale³. In **Figura 1.3** si possono osservare i principali materiali costituenti l'aereo di linea A380.

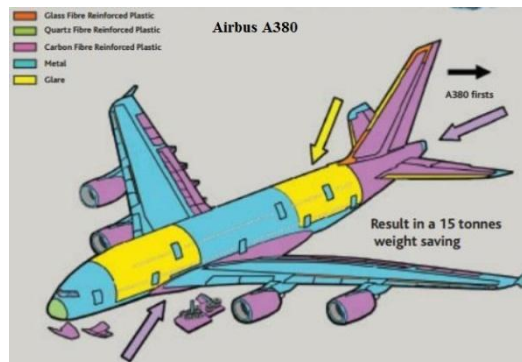


Figura 1.3 Materiali di costruzione airbus A380³: in giallo le parti in GLARE

Per un settore così delicato dal punto di vista del peso e dell'affidabilità, i materiali compositi stanno sostituendo progressivamente i più tradizionali metalli, infatti il Glare a livello di proprietà si può vedere come una miglioria dell'alluminio e del GFRP (*Glass Fiber Reinforced Plastic*) quando considerati singolarmente. In particolare in **Figura 1.4** si possono apprezzare le risposte di diversi materiali a prove di impatto svolte in condizioni differenti. Tra i vari campioni analizzati “2024-T3 bare” rappresenta l'alluminio, Carbon/PEEK è un materiale composito a base di fibre di carbonio con matrice termoplastica PEEK (*Poly-EtherEtherKetone*) mentre il GLARE 3-3/2-0.3 è strutturato con tre lamine di alluminio spesse 0.3 mm alternate a due strati di GFRP⁴.

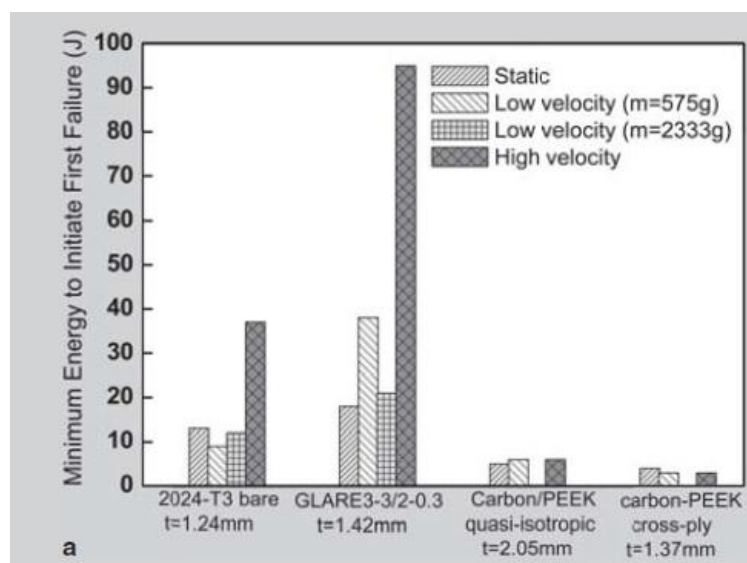


Figura 1.4⁴ Prove di impatto relative a diversi materiali per uso aerospaziale.

Per spiegare il notevole incremento della resistenza ad impatto relativa al GLARE occorre fare il punto sulle proprietà meccaniche dei vari componenti. L'alluminio è un materiale tenace, quindi duttile mentre il GFRP, al contrario, è un materiale composito molto rigido e fragile dato che è una miscela eterogenea solida di due componenti altrettanto rigidi (**Tabella 1.1**). Il materiale viene impattato sulla lamina di alluminio, esterna al materiale che distribuisce la sollecitazione al GFRP che gli conferisce notevole stabilità dimensionale e resistenza meccanica.

Tabella 1.1^{5 6 7} Alcune proprietà meccaniche relative alle componenti del Glare

Materiali	Carico a rottura (MPa)	Modulo di Young(GPa)	Allungamento (%)	Densità (g/cm³)
Fibre di vetro	919	113	1.5	2.54
Resina epossidica	36	6.1	1.8	1.7
Alluminio (2024 T3)	477	73	18.2	2.770

Per contestualizzare le suddette proprietà occorre rapportarle alla densità: per l'alluminio è 2.770 g/cm³ mentre per un GFRP 50%w/w (GF/Epoxy) si aggira su 2.1g/cm³⁵; ne consegue che la densità del GLARE sarà compresa tra questi due valori, rendendolo un materiale più leggero dell'alluminio.

Come tutti i materiali compositi laminati, anche per il GLARE l'adesione all'interfaccia gioca un ruolo fondamentale nel raggiungimento di proprietà meccaniche elevate. Nel caso del GLARE deve essere massimizzata la coesione tra alluminio e *pre-pregs*, oltre all'adesione fibra-matrice che è già ottimale nei tessuti fibrosi pre-impregnati. In generale le resine epossidiche sono affini ai metalli in quanto riescono a sviluppare forti interazioni ma potrebbe non essere sufficiente per sollecitazioni intense, e non garantirebbe affidabilità e durabilità. Esistono diverse strategie per aumentare significativamente l'adesione matrice-alluminio. Un esempio si può identificare nel processo di Etching⁸ che, in sostanza è un processo di corrosione controllata utilizzato

per formare uno strato di allumina (ossido di alluminio) porosa sulla superficie, più affine alla resina epossidica che, di conseguenza forma legami più forti all'interfaccia.

Il motivo principe per cui l'interfaccia metallo-matrice risulta determinante nella realizzazione di un buon GLARE è proprio perché la rottura avviene nella gran parte dei casi per delaminazione e la frattura si può definire moderatamente duttile per la diversa natura dei costituenti. Tuttavia prima di arrivare alla delaminazione si susseguono diversi fenomeni fisici fino a formare delle cricche di grandi dimensioni che indicano un cedimento imminente. Le cricche possono essere definite come cavità (o microcavità) interne al materiale che a mano a mano che si formano causano delle tensioni inattese in prossimità della loro superficie, rendendo il materiale più fragile.

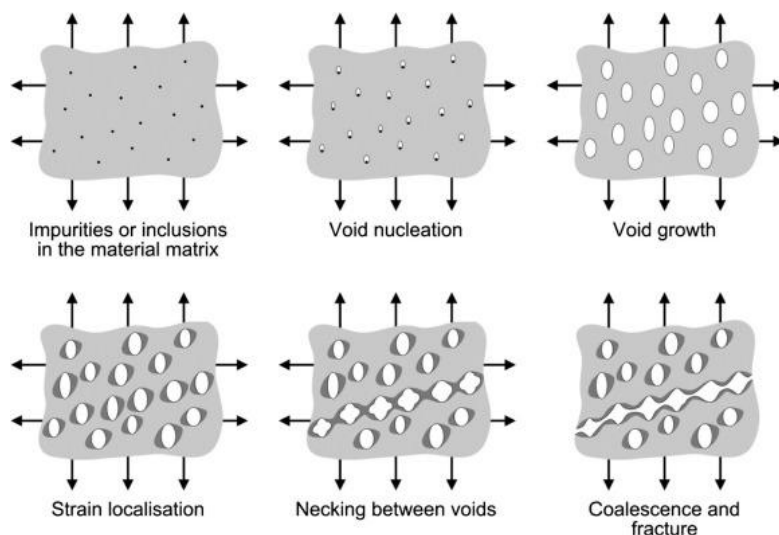


Figura 1.5 Nucleazione, accrescimento e coalescenza di cricche⁹ che conducono alla delaminazione.

Come si può notare in **Figura 1.5** le cricche vere e proprie si formano dall'accrescimento delle microcricche o microvuoti, analoghe alle precedenti ma tanto piccole da non danneggiare significativamente le proprietà meccaniche del materiale. Se una microcricca continua ad essere sollecitata può crescere e/o formare altre cricche adiacenti a causa delle tensioni superficiali della cricca stessa, fino ad arrivare poi ad una propagazione instabile che precede la rottura del materiale. La formazione e la propagazione di cricche è un fenomeno strettamente legato alla composizione e alla morfologia del materiale in esame. Se trattiamo un materiale omogeneo e isotropo probabilmente avrà meno difetti intrinseci ma se si dovesse formare una cricca non ci

sarebbe nulla ad ostacolare la sua propagazione. Nel caso di un materiale composito ed eterogeneo, avremo probabilmente più difetti soprattutto in prossimità dell'interfaccia rinforzo/matrice, però se si dovesse formare una cricca, la sua propagazione verrebbe ostacolata dal rinforzo inserito nel materiale.

Le cricche possono originarsi in modi diversi, i più comuni sono tramite un urto violento oppure tramite sollecitazioni meccaniche continuative nel tempo che causano delle tensioni interne al materiale la cui direzione dipende da dove viene applicato lo sforzo e dalla morfologia del materiale; questo comportamento, definito comportamento a fatica, viene illustrato in **Figura 1.6**.

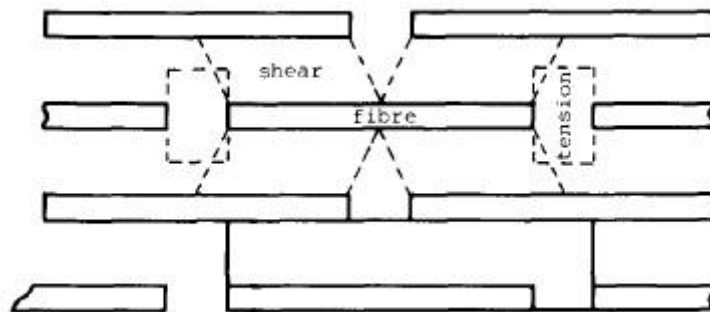


Figura 1.6 Sollecitazioni meccaniche continuative su un materiale composito con rinforzo fibroso che comportano il cedimento a fatica del materiale.

Il fenomeno della rottura sopra descritto può essere critico per materiali soggetti a notevoli stress in applicazioni delicate come nel campo aerospaziale o edile dove la rottura imprevista di una parte può creare enormi danni economici e civili. Lo *Structural Health Monitoring* (SHM) si occupa proprio di valutare lo stato di integrità di un materiale volto ad identificare criticità che, senza prendere i dovuti provvedimenti, potrebbero portare al cedimento.

1.3 - Structural Health Monitoring (SHM)

Lo *Structural Health Monitoring* (SHM) si può definire come l'insieme di strategie volte a monitorare lo stato di salute di un materiale tenendo conto di tutti gli agenti che potrebbero portare ad un danneggiamento progressivo fino al crollo delle sue proprietà meccaniche e/o al cedimento strutturale. Tra queste tecniche si possono identificare

tecniche statiche e dinamiche: le prime ci forniscono informazioni soltanto al momento dell'analisi mentre le seconde in tempo reale. Per materiali volti ad applicazioni delicate, come ad esempio nel caso di un aereo, la rottura imprevista di un componente potrebbe portare a danni civili irreversibili. Oltre alle periodiche tecniche di scansioni statiche sarebbe utile poter sviluppare materiali intelligenti, che prevedano un sensore integrato al loro interno per un monitoraggio costante e/o continuato nel tempo (tecniche dinamiche).

In base al tipo di analisi sono state sviluppate diverse tecniche SHM, ognuna delle quali è altamente specifica in quanto si basa su una particolare proprietà fisica. Infatti nel momento dell'analisi è determinante conoscere a fondo le caratteristiche chimico-fisiche del materiale in esame che determinano la scelta della tecnica di analisi. Occorre inoltre considerare che alcune possono essere distruttive e non permettono l'uso del materiale in esame una volta effettuata l'analisi.

Spesso come punto di partenza per un monitoraggio strutturale si usano tecniche di analisi preliminari. Tra queste la prima è sicuramente una semplice ma attenta osservazione della superficie che può fornire informazioni sulla storia del materiale. Tuttavia un'osservazione superficiale, che venga effettuata ad occhio nudo o al microscopio ottico non è affatto sufficiente per l'obiettivo che si prefigge il SHM. Il vero monitoraggio della salute del materiale viene svolto con tecniche molto più complesse sia per analisi superficiali, sia per analisi che riguardano tutto il volume del pezzo. Tra queste risultano particolarmente interessanti le tecniche utilizzate per rilevare eventuali cricche che rappresentano l'inizio del fenomeno di rottura tipica di un materiale rigido per poi riuscire ad acquisire informazioni ed effettuare una sostituzione del materiale prima della sua rottura. Per questo tipo di monitoraggio il sistema SHM più efficiente è sicuramente quello dinamico, ma con una buona programmazione periodica di tecniche statiche si possono comunque raggiungere risultati interessanti.

La tecnica della termografia sfrutta la propagazione del calore all'interno del materiale che subisce variazioni significative se sono presenti cavità interne. Il *setup* generale comprende una fonte di energia, il cui compito è quello di eccitare il materiale, una telecamera IR (Infrarosso), un'unità di controllo e un PC per l'elaborazione dei dati. Nella termografia classica la fonte di energia si identifica in un generatore di calore, quindi calore che si propaga nel materiale in esame e l'andamento della propagazione

viene acquisito dalla telecamera IR e, con una successiva elaborazione del segnale viene costruita una sorta di mappa. Un metodo alternativo di eseguire la termografia è quello di utilizzare come fonte di energia un emettitore di onde acustiche che fanno vibrare il materiale e quando le onde acustiche incontrano un difetto l'energia viene dissipata sotto forma di calore per la difficoltà di propagazione delle vibrazioni attraverso una cavità, il segnale viene poi processato allo stesso modo della termografia classica¹⁰.

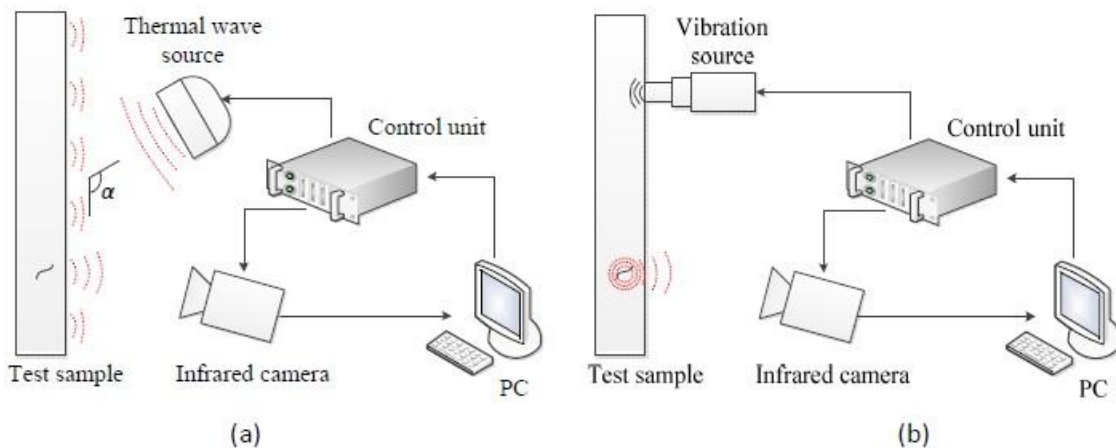


Figura 1.7¹⁰ Setup relativo alla tecnica della termografia; a) generatore di onde termiche; b) generatore di vibrazioni

Entrambe le tecniche non sono distruttive, quindi non recano danni al materiale in esame, per questo risultano in una buona metodologia per un monitoraggio efficiente. Tuttavia la buona riuscita dell'analisi dipende per buona parte dalla competenza dell'operatore che deve essere formato ed esperto per fornire un risultato preciso e attendibile, questo rappresenta un grande ostacolo per l'automazione del monitoraggio che si ripercuote negativamente sul costo e la praticità relativi a questa tecnica di analisi¹⁰.

Un'altra tecnica molto interessante è quella che si basa su una griglia di fibre di Bragg che, in base alla geometria, presenta uno specifico indice di rifrazione. Nel caso di un materiale composito la griglia di fibre di Bragg viene integrata nel materiale al momento della laminazione al fine di renderla sensibile ad ogni cambiamento fisico-chimico del materiale¹¹. Una sollecitazione meccanica, una variazione di temperatura o di pressione provocano una variazione della geometria della griglia e di conseguenza varia l'indice di rifrazione modificando la lunghezza d'onda della radiazione luminosa riflessa e della luce assorbita; nella **Figura 1.8** viene illustrato un semplice schema.

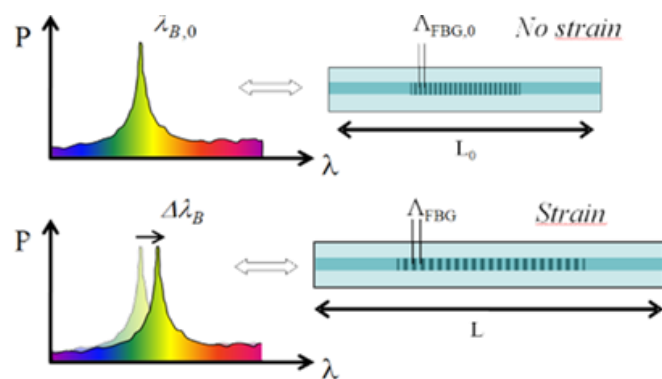


Figura 1.8¹² Spettro in assorbimento di una griglia di Fibre di Bragg, a riposo e durante una sollecitazione meccanica.

Questo principio ci permette di vedere come il materiale si comporta nel tempo: se subisce variazioni nella struttura si avrà una variazione della luce riflessa dettata dal cambiamento dell'indice di rifrazione¹³. Si tratta sicuramente di una tecnica molto complessa in quanto richiede una illuminazione costante e coerente per aumentare la definizione dell'analisi. Rimane comunque un esempio di analisi statica che è anche molto onerosa dal punto di vista economico a causa dalla strumentazione necessaria per il *setup*.

Un'altra tecnica interessante si basa su sensori di tipo *Acoustic Emission* (AE) basati sull'emissione di onde ultrasoniche attraverso il materiale. La propagazione di tali onde viene fermata dalla presenza di cavità derivanti da difetti e/o cricche, infatti minore è il segnale maggiore è la profondità della cavità, si può osservare uno schema relativo al *setup* nella **Figura 1.9**.

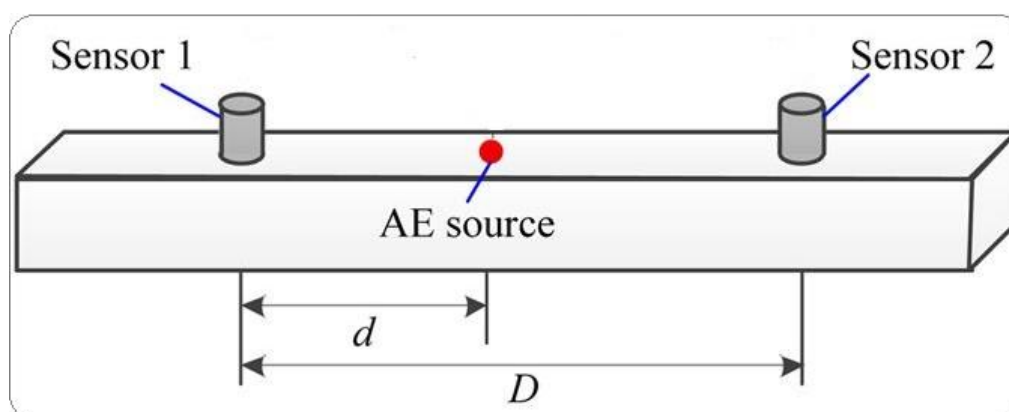


Figura 1.9¹⁴ Setup di un sensore AE

Dopo diverse ripetizioni e un'analisi probabilistica ne risulta una mappa tridimensionale relativa all'integrità del materiale che permette di localizzare il difetto o la cavità con buona precisione (5.5% circa)¹⁵. Le onde ultrasoniche applicate al materiale vengono poi captate dai vari sensori AE, posti sulla superficie. Ogni sensore percepisce un'onda vibrazionale differente in base al percorso che essa segue e ai possibili ostacoli che ne potrebbero variare forma e intensità. Tali ostacoli possono essere difetti intrinseci relativi alla struttura del materiale e/ o cricche che provocheranno una differente variazione dell'onda ultrasonica dipendente dalla posizione e dalla forma dei suddetti ostacoli . Applicando più sensori ed un programma di acquisizione dati opportunamente ottimizzato, si può creare una mappa tridimensionale¹⁶ che rappresenta tutti i difetti e/o le cricche presenti nel materiale come si può vedere in **figura 1.10**.

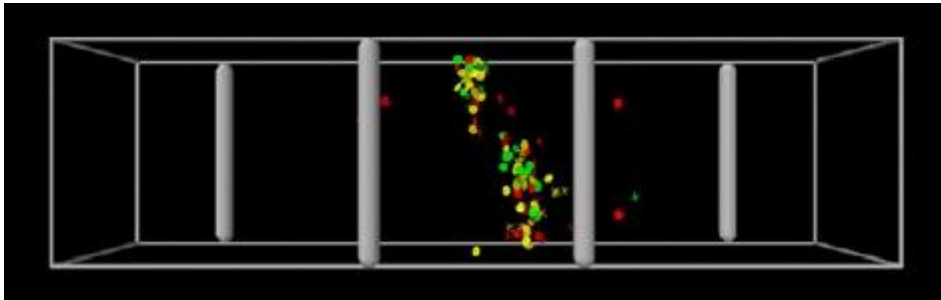


Figura 1.10¹⁶. Mappa di difetti e/o cricche presenti all'interno del materiale derivante dall'applicazione di un sensore AE in quattro punti

Anche questa tecnica, per come descritta sopra, rimane una tecnica che fornisce informazioni sull'integrità del materiale solo al momento dell'analisi. Ulteriori sviluppi al fine di renderla una tecnica attiva utilizza materiali piezopolimerici, integrati nel materiale già al momento della produzione, come trasduttori¹⁵. I materiali piezoelettrici vengono utilizzati a questo scopo per la loro interessante proprietà di generare una differenza di potenziale in seguito alla loro deformazione meccanica. In conclusione, questa tecnica è interessante perché fornisce dei dati attendibili e può essere trasformata in una tecnica dinamica.

1.4 Effetto piezoelettrico

L'effetto piezoelettrico fu scoperto nel 1880 da Pierre e Jacque Curie e descrive la formazione di cariche elettriche sulla superficie di particolari materiali cristallini in seguito ad una deformazione meccanica¹⁷. Materiali di questo tipo vengono definiti materiali piezoelettrici e, fin dal momento della loro scoperta, sono stati oggetto di numerosi studi scientifici. Le applicazioni contemporanee più significative riguardano l'*Energy Harvesting* (produzione di energia elettrica in seguito ad una deformazione), il *Sensing* (sviluppo di sensori) e nel campo dell'amplificazione acustica ad alte prestazioni. Infatti un materiale isolante, o dielettrico, che possiede la capacità di generare una differenza di potenziale proporzionale allo sforzo applicato viene definito piezoelettrico e questo fenomeno si definisce effetto piezoelettrico diretto. Se invece si induce una deformazione meccanica proporzionale al campo elettrico applicato si parla di effetto piezoelettrico inverso. In **Figura 1.11** è rappresentato un segnale piezoelettrico derivante dall'effetto diretto, in rosso e l'andamento della sollecitazione meccanica, in nero.

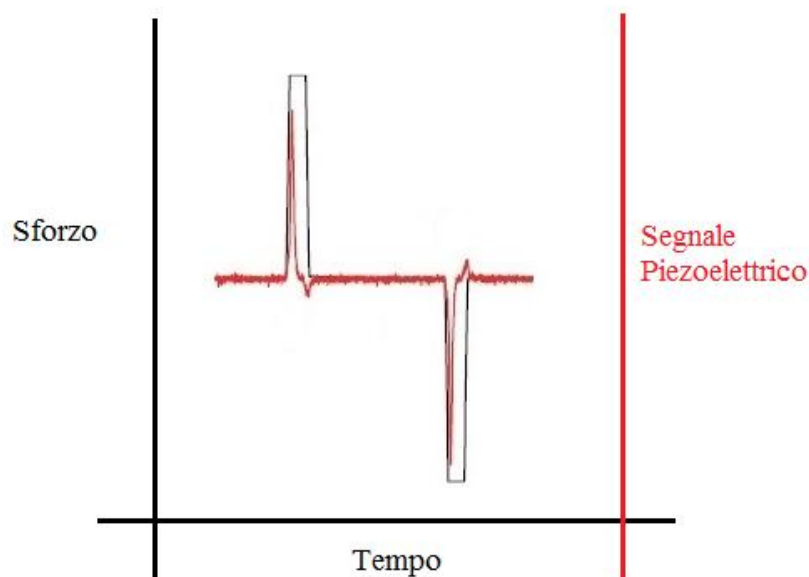


Figura 1.11. Rappresentazione di un segnale piezoelettrico in funzione di una sollecitazione meccanica prima dinamica poi statica.

Come si può vedere in **Figura 1.11** l'effetto piezoelettrico ha luogo soltanto quando si induce la deformazione del materiale e non quando questo viene mantenuto indisturbato

(linea nera orizzontale). Osservando la linea rossa si nota come una volta raggiunto il picco, il segnale ha un tempo di rilassamento, ovvero il tempo che impiega a raggiungere di nuovo la linea di base, o del rumore. Ne consegue che non sarà adatto a segnalare sollecitazioni a frequenze abbastanza alte da fornire impulsi meccanici al materiale separati da tempi inferiori al tempo di rilassamento.

Considerando l'effetto piezoelettrico diretto, l'impulso elettrico si genera in seguito ad una deformazione del reticolo cristallino che deve avere caratteristiche particolari. Gli atomi costituenti il reticolo devono avere una differenza di elettronegatività tale da formare dipoli. La sola presenza di interazioni di questo tipo non è sufficiente a dare effetto piezoelettrico, infatti gli unici cristalli in grado di generare tale impulso sono soltanto quelli che non possiedono un centro di simmetria, definiti noncentrosimmetrici¹⁷.

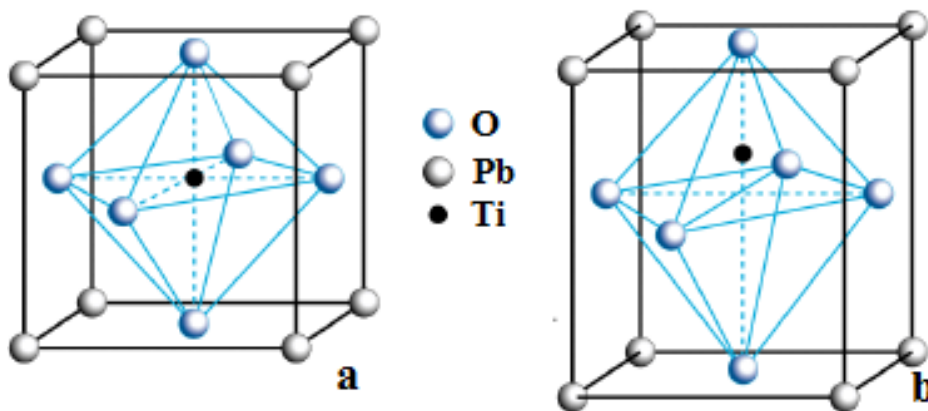


Figura 1.12. Cristalli di $PbTiO_3$; a) centrosimmetrico, non piezoelettrico osservato a $T > T_c$; b) non centrosimmetrico, piezoelettrico osservato a temperatura ambiente

La deformazione di cristalli centrosimmetrici produce lo stesso tipo di impulso ma, essendo simmetrici la somma di tali impulsi si annulla non facendo registrare impulsi elettrici¹⁷.

Esistono diversi materiali, di natura inorganica, polimerica o compositi, che possiedono le caratteristiche necessarie affinché si manifesti tale fenomeno, la maggior parte richiede un'orientazione dei domini cristallini indotta artificialmente tramite un processo di polarizzazione. Tale processo è capace di orientare i dipoli nella direzione del forte campo elettrico al quale il materiale è sottoposto, ammesso che si trovi ad una temperatura superiore alla Temperatura di Curie (T_C). Il raggiungimento di questa

particolare temperatura provoca il movimento di una parte dei domini cristallini polari presenti che possono così essere orientati in una direzione preferenziale, che può essere dettata da un forte campo elettrico. Nello specifico, l'estremità del dipolo carica negativamente si orienterà verso l'anodo mentre la parte del dipolo carica positivamente verso il catodo, un semplice schema viene illustrato nella **Figura 1.13**.

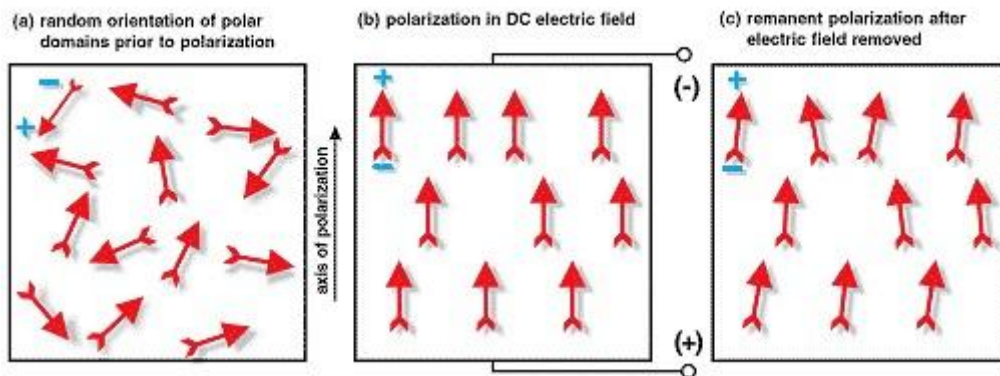
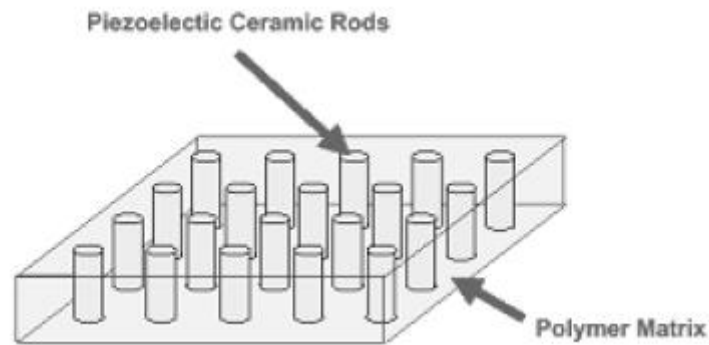


Figura 1.13¹⁸ Processo di polarizzazione di domini cristallini di un materiale piezoelettrico

L'orientazione dei dipoli risulta permanente solo se si raffredda il materiale sotto la T_c mantenendolo in presenza della differenza di potenziale. Tuttavia, se si raggiungono nuovamente temperature uguali o maggiori alla T_c tale orientazione si perde e ritorna alla suo stato originale, quindi casuale. Ogni materiale piezoelettrico ha una caratteristica temperatura di Curie che dipende dalla natura dei costituenti e dalla geometria che assume il proprio reticolo cristallino. Esistono però, alcuni materiali piezoelettrici naturali tra i materiali piezoceramici (materiali piezoelettrici inorganici), come ad esempio il quarzo, che hanno la peculiarità di avere domini cristallini orientati senza essere stati sottoposti al processo di polarizzazione. Come tutti i materiali piezoelettrici, anche il quarzo ha una sua temperatura di Curie che determina l'intervallo di temperatura in cui può essere utilizzato senza perdere l'orientazione preferenziale dei dipoli; la differenza sta nel fatto che raffreddando il Quarzo sotto T_c senza campo elettrico i domini cristallini si orienteranno comunque in una direzione preferenziale. In generale i materiali piezoceramici, di cui fa parte il Quarzo, sono resistenti ad alte temperature e molto rigidi, il più popolare è sicuramente il titanato zirconato di piombo denominato PZT¹⁹. I materiali piezopolimerici invece sono meno resistenti alle alte temperature ma sono più tenaci e deformabili; tra questi il polimero più popolare è sicuramente il poli-vinildenfluoruro (PVDF). Tali differenze sostanziali rispetto ai noti

piezoceramici, non fanno che aumentare il *range* di utilizzo di materiali piezoelettrici nel loro insieme: infatti prima della scoperta del PVDF come materiale piezoelettrico, venivano integrati piezoceramici in matrici polimeriche per giungere ad un effetto simile come si può vedere in **Figura 1.14** .



*Figura 1.14*¹⁹. Struttura di un piezocomposito

I materiali piezoceramici, molto rigidi danno una risposta molto precisa ma lenta avendo un'alta impedenza acustica (vibrazionale) dovuta alla loro natura, utilizzando un polimero piezoelettrico si sacrifica un po' di precisione in favore della velocità di risposta, che è maggiore. L'integrazione mostrata in **Figura 1.14** è un processo tutt'ora utilizzato perché fornisce un materiale ibrido, utile per massimizzare le prestazioni di un piezoceramico.

1.5 – Polivinildenfluoruro (PVDF) e copolimero P(VDF-TrFE): proprietà ed applicazioni

Il Polivinildenfluoruro (PVDF) è un polimero termoplastico con grado di cristallinità elevato facente parte della famiglia dei polimeri fluorurati. Viene definito un materiale semicristallino ed è composto da una fase cristallina e una amorfa: quest'ultima, presente in piccole percentuali, rammollisce alla temperatura di transizione vetrosa di -35°C , mentre la fase cristallina fonde a 178°C ²⁰. In generale, i polimeri contenenti fluoro (fluorurati), hanno la peculiarità di avere notevole inerzia chimica e termica, un elevato coefficiente dielettrico, un indice di rifrazione particolarmente basso, elevata resistenza ai raggi UV e alla fiamma; anche le proprietà superficiali sono di grande interesse: basso coefficiente di attrito, buone caratteristiche lubrificanti, idrofobicità²¹.

Il PVDF viene sintetizzato per polimerizzazione radicalica vinilica con una concatenazione testa-coda come si vede nello schema illustrato²² nella **Figura 1.15**.

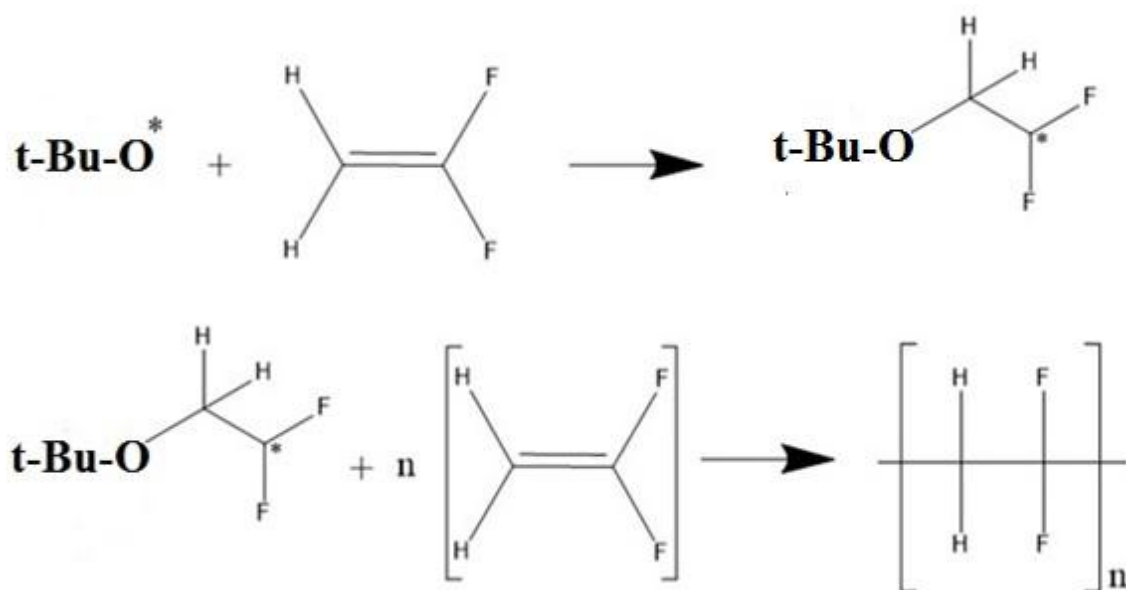


Figura 1.15 Reazione di polimerizzazione vinilica radicalica

La polimerizzazione radicalica prevede tre fasi fondamentali che si identificano in inizio, propagazione e terminazione e come tutte le polimerizzazioni è una reazione fortemente esotermica. Nella prima fase viene inserita nell'ambiente di reazione una specie molto reattiva, che forma un radicale che poi legandosi al monomero si trasforma in un radicale libero pronto per l'attacco di un'altra molecola di monomero ed inizia la fase di propagazione. Questa fase è fortemente esotermica ed occorre un ottimo controllo di temperatura poiché, se viene meno il controllo della temperatura si possono formare irregolarità come testa-testa, coda-coda e ramificazioni causando, nel polimero finito, un calo nella resistenza agli agenti chimici ed una diminuzione della cristallinità che va ad influire significativamente sulle proprietà meccaniche e funzionali. Infine, la fase di terminazione è responsabile dello spegnimento dell'ambiente di reazione tramite specie chimiche che bloccano la propagazione dei radicali liberi.

Le macromolecole così sintetizzate al momento della cristallizzazione si possono disporre in cinque strutture cristalline differenti originando quindi cinque fasi cristalline denominate α , β , γ , δ , ϵ che sono alla base del polimorfismo del PVDF²³. Tra queste assumono un ruolo rilevante sulle proprietà finali del polimero soltanto le prime tre α , β e γ che sono rappresentate nella **Figura 1.16**.

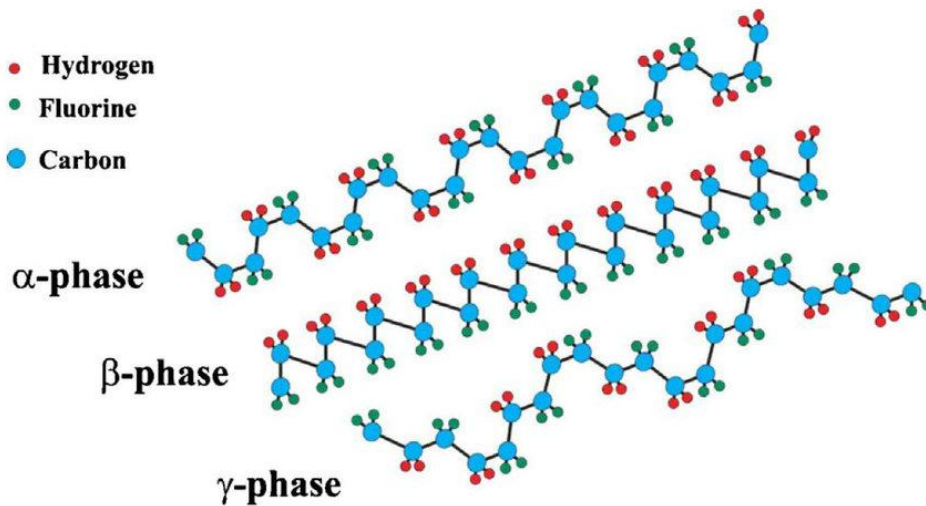


Figura 1.16 Struttura delle principali fasi cristalline tipiche del PVDF

Come si può apprezzare nella **Figura 1.16** la disposizione relativa degli atomi di fluoro e di idrogeno varia significativamente da una struttura cristallina all'altra, questo ha effetti sulla stabilità della fase stessa e sulle sue proprietà. La fase α , caratterizzata dalla sua conformazione Trans-Gauche, è la fase prevalente dopo semplice cristallizzazione dal fuso, questo suggerisce una maggiore stabilità termodinamica che però è associata a scarse proprietà elettriche. Invece la fase β , che è caratterizzata da una conformazione Trans-Trans, possiede un notevole momento di dipolo originato dalla ripetizione di dipoli Fluoro-Idrogeno in tutta la catena; infatti determina quasi la totalità delle proprietà elettriche tipiche del PVDF quali piroelettricità, ferroelettricità, piezoelettricità. Infine la fase γ è caratterizzata da conformazione mista e presenta proprietà intermedie fra le fasi α e β ²⁴.

I materiali piezoelettrici basati sul PVDF rappresentano la gran parte dei materiali piezopolimerici grazie alla sua flessibilità e al buon coefficiente piezoelettrico (1.7×10^{-11} m/V), che determina la risposta del materiale in termini di campo elettrico in relazione alla deformazione. Quest'ultimo dipende fortemente dalla percentuale di fase β presente nel polimero, quindi al fine di rendere più performante il materiale la tendenza è quella di massimizzare questa fase e sono stati sperimentati diversi metodi come si può apprezzare nello schema della **Figura 1.17**.

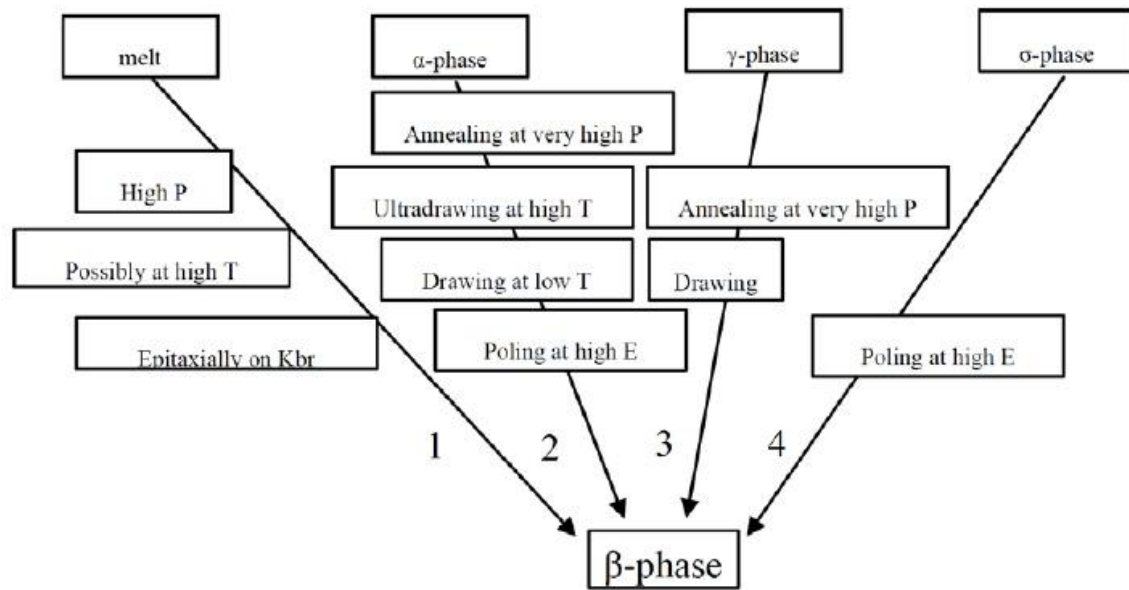


Figura 1.17²⁴ Strategie per aumentare la fase β del PVDF.

Oltre a queste tecniche che prevedono l'utilizzo di PVDF nella sua forma di omopolimero è stato scoperto un modo per massimizzare la fase β tramite la copolimerizzazione del vinilidenfluoruro (VDF) con il trifluoroetilene (TrFE) che permette di raggiungere quasi la totalità di fase β per quando riguarda la parte cristallina; la struttura del copolimero P(VDF-TrFE) si può apprezzare nella **Figura 1.18**.

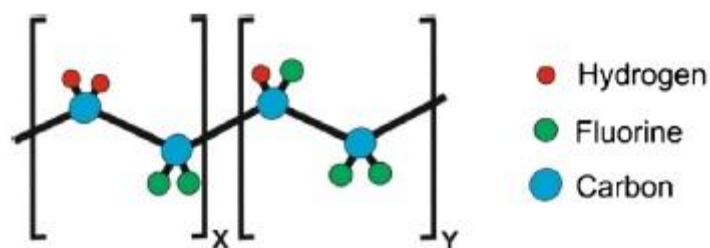


Figura 1.18. Struttura del P(VDF-TrFE).

Il ruolo del TrFE infatti è proprio quello di garantire la crescita diretta di cristalli con struttura ortorombica, tipici della conformazione Trans-Trans propria della fase β . Ovviamente non è la sola tecnica presente in letteratura per arrivare a tali risultati ma è sicuramente molto interessante per la facilità di applicazione del copolimero P(VDF-TrFE) che presenta proprietà fisico-meccaniche analoghe al PVDF solo più performante

per quanto riguarda il coefficiente piezoelettrico. Tuttavia, il copolimero presenta costi nell'ordine delle migliaia di €/Kg, viene infatti utilizzato in applicazioni per lo più sensoristiche dove l'elevato prezzo è giustificato dalle prestazioni finali. Si possono trovare esempi in campo biomedico o nella microelettronica.

Studi recenti²³ hanno dimostrato che la fase β del P(VDF-TrFE) è presente in percentuali talmente elevate che con le varie tecniche di analisi tipo XRD e FT-IR si vedono solo accenni delle altre fasi cristalline. Tuttavia, la parte cristallina del copolimero presenta una fase piezoelettrica e una ferroelettrica che differiscono anche per temperatura di rilassamenti. Infatti la fase ferroelettrica, presente in misura maggiore presenta una temperatura di fusione maggiore ed è responsabile della temperatura di fusione del polimero mentre il rilassamento a temperatura più bassa si attribuisce alla temperatura di Curie. Inoltre è stata indagata anche la stabilità di tale fase con diversi cicli di riscaldamento e raffreddamento e la fase β di questo copolimero risulta notevolmente stabile. L'oggetto dello studio sopracitato è prodotto da SOLVAY, una delle maggiori compagnie che propone polimeri elettroattivi basati sul PVDF con varie formulazioni che determinano sostanziali differenze nel comportamento termico, meccanico ed elettrico. Per applicazioni sensoristiche viene spesso utilizzato un film di P(VDF-TrFE) che presenta un ottimo coefficiente piezoelettrico (fino a $3.5 \times 10^{-11} \text{m/V}$ con la fase β orientata²⁵). A livello sensoristico è sufficiente che l'integrazione garantisca che il film segua i movimenti del pezzo. Se invece si vuole creare un materiale intelligente inserendo il sensore al suo interno la qualità dell'integrazione gioca un ruolo fondamentale. Spesso l'inserimento di un film all'interno di un materiale induce un importante calo delle proprietà meccaniche favorendone la delaminazione. Si può ridurre questo rischio operando trattamenti specifici per aumentare l'adesione superficiale; tuttavia le proprietà meccaniche difficilmente non subiranno un calo. Un modo più efficiente per aumentare l'adesione potrebbe essere un cambio a livello morfologico del substrato del P(VDF-TrFE) al fine di aumentare la superficie esposta alla matrice. Si può utilizzare un film opportunamente forato oppure una membrana fibrosa o, meglio, nanofibrosa, configurazioni queste che possono essere integrati nel materiale ospitante con più facilità. Per realizzare un tessuto nanofibroso polimerico, il processo di elettrofilatura rappresenta una valida scelta.

1.6 – Elettrofilatura

Il termine elettrofilatura trova le sue origini nell'analogo termine inglese *electrospinning*. Questa tecnica è nata nell'ultimo decennio del 1800 con la costruzione di un'apparecchiatura in grado di formare fibre da un fuso di cera d'api mediante l'applicazione di un campo elettrico²⁶. Infatti, l'elettrofilatura consiste in un'estrusione a velocità controllata di un polimero fuso o in soluzione contemporaneamente all'applicazione di un forte campo elettrico al fine di formare fibre di dimensioni controllate. In particolare, questo processo è in grado di generare fibre con un diametro compreso fra poche decine di nanometri e qualche micron in base alle condizioni del processo e alla natura del polimero²⁷. Il *setup* standard per il processo di elettrofilatura viene illustrato in **Figura 1.19**. La soluzione contenuta in una siringa viene fatta passare attraverso un ago (*spinneret*) che è in prossimità di una piastra metallica di raccolta, che funge da collettore. Una pompa spinge lo stantuffo della siringa in modo da controllare il flusso e tra l'ago e il collettore viene applicata una differenza di potenziale molto elevata (migliaia di Volt).

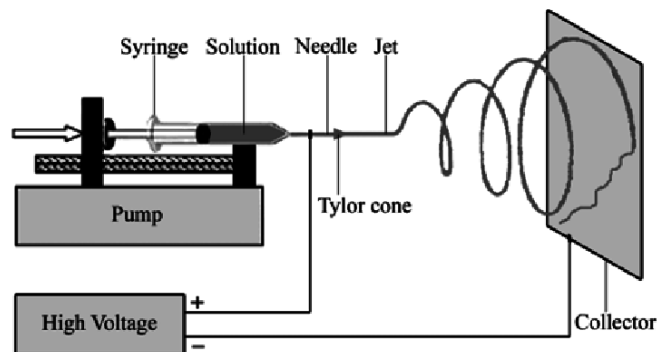


Figura 1.19²⁸. Setup relativo al processo di elettrofilatura in configurazione

In assenza di campo elettrico si parla di filatura tradizionale, che presenta notevoli limiti relativi alla produzione di fibre con diametro nell'ordine del micron, o inferiore. Se invece si applica una differenza di potenziale, si induce una carica elettrostatica sulla superficie del liquido contenuto nello *spinneret*. Se il campo elettrico è abbastanza forte la repulsione elettrostatica del liquido caricato sovrasta la tensione superficiale e fa in modo che un getto di liquido polimerico parta in direzione del collettore²⁷. Il modo in cui la goccia si deforma per emettere il getto di liquido polimerico carico in direzione

del collettore viene mostrato mediante una serie di fotogrammi in **Figura 1.20**. Il getto di liquido polimerico parte preferenzialmente dalla punta della forma a cono assunta dalla goccia perché in quel punto c'è la più alta densità di carica, dovuta alla curvatura della superficie²⁶.

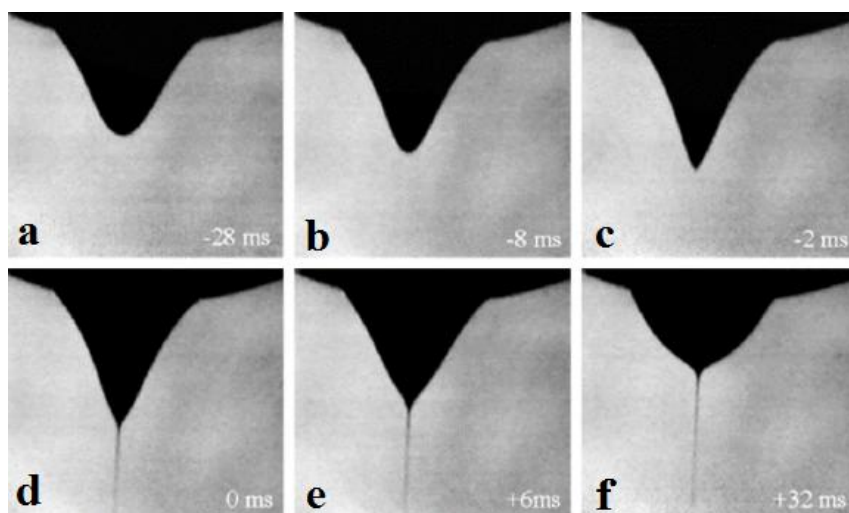


Figura 1.20²⁶ Rappresentazione della deformazione della goccia in funzione del tempo al momento dell'emissione del getto di liquido polimerico in direzione del collettore.

In **Figura 18.d** è evidente la formazione del getto di liquido polimerico che avviene in corrispondenza della formazione del cono di Taylor, nei fotogrammi successivi si stabilizza e il getto diventa pressoché continuo. Il moto del liquido nella zona immediatamente successiva alla punta del cono di Taylor e precedente all'inizio della transizione di fase liquido-solido, deve essere il più possibile stabile e lineare al fine di garantire la formazione di nanofibre. Se il getto non fosse stabile in questo tratto si formerebbero nanoparticelle che andrebbero a depositarsi sulla superficie del collettore dando luogo al fenomeno di *electrospry*²⁹. Quindi è importante ottimizzare il processo al fine di creare un getto più continuo possibile in modo da massimizzare la resa in nanofibre ed evitare imperfezioni puntuali sulla membrana nanofibrosa. Tuttavia, nella zona di transizione di fase, quando il liquido polimerico inizia a solidificare il moto diventa instabile e il getto assume una forma a spirale prima di depositarsi sul collettore, come si può vedere in **Figura 1.21**.

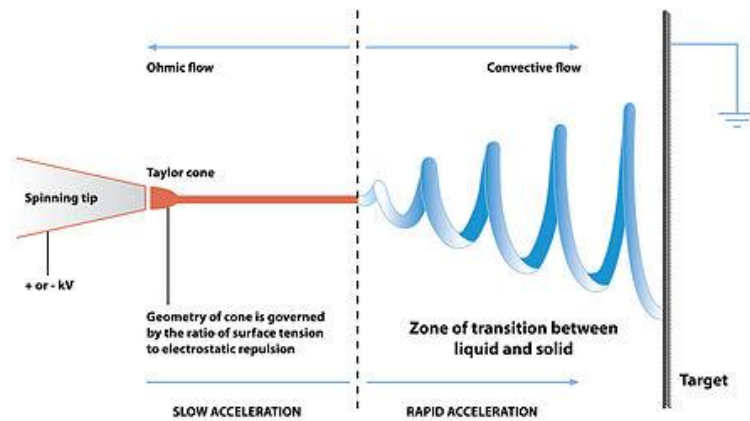


Figura 1.21³⁰. Descrizione del moto del getto polimerico durante il processo di elettrofilatura

Quest'area si può identificare con un altro cono, con la base sulla superficie del collettore e determina il volume che può essere occupato dal liquido polimerico nel suo percorso a spirale. Lungo questo tratto è fondamentale che giunga a completamente la transizione liquido solido e la relativa evaporazione del solvente al fine di formare una nanofibra dimensionalmente stabile e asciutta. Un percorso di questo tipo provoca un notevole incremento della distanza percorsa dal getto rispetto a quella ago-collettore, di conseguenza rende più facile la completa evaporazione del sistema solvente. In generale il processo di elettrofilatura viene definito semplice e versatile in quanto lo si può utilizzare per un gran numero di polimeri.

I fattori che influenzano maggiormente il processo sono: intensità del campo elettrico applicato, natura della soluzione, portata di alimentazione della soluzione (*flow rate*), *setup* del sistema. Ogni soluzione ha un valore di campo elettrico limite, sotto il quale non si può parlare di elettrofilatura. La soluzione polimerica avrà caratteristiche differenti in base alla natura del polimero ed eventuali additivi e/o solventi. L'insieme dei solventi e degli additivi utilizzati, in elettrofilatura prende il nome di sistema solvente, che deve sciogliere il polimero ma deve anche evaporare prima che le fibre arrivino al collettore, evitandone l'aggregazione successiva. Il *flow rate* impostato è molto importante perché deve garantire una buona produttività e, allo stesso tempo, impedire la formazione di gocce anomale che poi potrebbero partire verso il collettore e creare difetti, quali fori, sulla membrana fibrosa. Per raggiungere l'ottimizzazione del processo occorre considerare tutti i parametri, senza trascurare il *setup* dove la distanza ago-collettore gioca un ruolo fondamentale sia nella solidificazione sia nella distribuzione delle fibre sul collettore. Inizialmente tutti questi parametri devono essere

modulati per garantire un processo di elettrofilatura piuttosto che altri processi come l'*electrospray*. Successivamente tramite piccole variazioni si può controllare la morfologia, l'orientazione e la dimensione media delle fibre costituenti la membrana nanofibrosa.

Una volta messo a punto il processo, è possibile produrre nanofibre di dimensioni controllate con una buona produttività e costi relativamente contenuti. Infatti la tecnica di elettrofilatura trova numerose applicazioni anche in campo industriale tramite un opportuno *scale-up*. Come esempio si può prendere uno studio³¹ che illustra la possibilità di produrre nanofibre che non prevede l'utilizzo di un sistema ad aghi come *spinneret*. Si utilizzano uno o più anelli metallici che ruotano su un bagno di liquido polimerico (**Figura 1.22**).

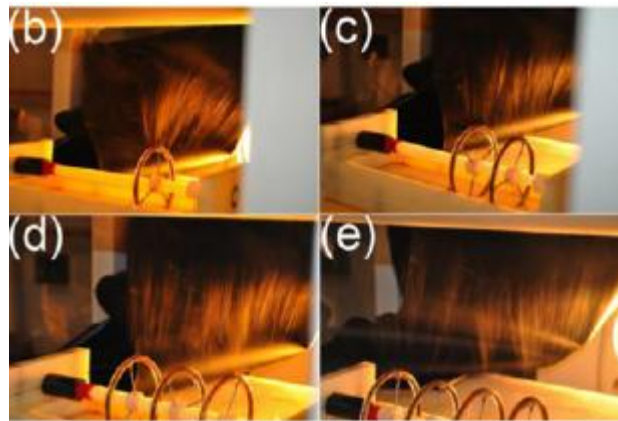


Figura 1.22³¹. Elettrofilatura con (a) un anello, (b) due anelli, (c) tre anelli, (d) quattro anelli.

La superficie dell'anello, bagnata dal liquido polimerico, garantisce la formazione di più coni di Taylor sulla parte rivolta verso il collettore. Di conseguenza il numero dei getti di liquido polimerico che partono in direzione del collettore risulta notevolmente incrementato e determina un importante aumento della produttività. Grazie a studi come questo³¹, al giorno d'oggi l'elettrofilatura ricopre un ruolo determinante nella produzione globale di fibre e nanofibre.

Capitolo 2 - Scopo della tesi

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è l'integrazione di un sensore in laminati compositi ibridi di largo utilizzo nel campo aerospaziale, come il GLARE (*Glass Laminate Aluminum Reinforced Epoxy*), al fine di rendere possibile un continuo monitoraggio della sua integrità strutturale (*Structural Health Monitoring, SHM*). I materiali sensorizzati vengono definiti *smart materials* in quanto generano un segnale, generalmente di natura elettrica, a seguito di sollecitazioni di meccaniche. Ciò può essere efficacemente sfruttabile per monitorare le sollecitazioni a cui il materiale è sottoposto e, qualora si verificasse un evento critico o potenzialmente tale, questo viene rilevato e registrato. Diventa quindi possibile intervenire prima che si arrivi al cedimento strutturale del manufatto, prevenendo le eventuali conseguenze negative. Nel caso di studio in oggetto, come materiale "senziente" verrà utilizzato il P(VDF-TrFE) (copolimero del polivinilidenfluoruro con il trifluoroetilene), sfruttandone il suo effetto piezoelettrico, ovvero la risposta in tensione a seguito di sollecitazione meccanica. Il segnale piezoelettrico si prevede possa essere "estratto" dal sensore sfruttando le lamine conduttive di alluminio che naturalmente sono presenti come costituenti del GLARE. A questo punto diventa necessaria un'indagine volta a capire l'effetto dell'integrazione del P(VDF-TrFE) sulle proprietà meccaniche del GLARE nanomodificato. Considerando che il GLARE viene utilizzato proprio perché eccelle nel resistere efficacemente ad impatti, occorre verificare che l'integrazione del nanotessuto e dei cavi annessi, ovvero del "sistema sensore", non conduca a cali di prestazioni in tal senso. Proprio per limitare il rischio di delaminazione, ovvero di distacco delle lamine all'interfaccia fibra di vetro (GFRP)/alluminio, si vuole impiegare una membrana nanofibrosa, facilmente impregnabile ed integrabile rispetto al corrispettivo materiale in forma di film. È già stato dimostrato³², infatti, che l'integrazione di membrane nanofibrose in laminati compositi può apportare miglioramenti nella tenacità a frattura interlaminare, ostacolandone la delaminazione. Prima di arrivare a realizzare un prototipo "avanzato" di GLARE sensorizzato, occorre tuttavia studiare in dettaglio le problematiche che possono insorgere durante l'intero processo di produzione, procedendo per gradi, *step by step*. Particolare attenzione verrà posta nell'individuare il ciclo di cura ottimale per ottenere prestazioni meccaniche idonee, preservando al contempo il comportamento

piezoelettrico della membrana. Lo scopo finale è, quindi, di sviluppare geometria del sensore, processo di laminazione, ciclo di cura e processo di polarizzazione che conducano alla produzione di GLARE sensorizzati con comportamento riproducibile, in termini di risposta sia elettrica che meccanica.

Capitolo 3 - Risultati e discussione

3.1. Studi preliminari volti al processo di integrazione

Al fine di giungere ad un'ottimizzazione del processo di integrazione del copolimero P(VDF-TrFE) nel GLARE (*Glass Laminate Aluminium Reinforced Epoxy*) si è scelto un approccio pratico fin dall'inizio, in modo da osservare le varie problematiche sia di natura empirica, sia di natura teorica. Di seguito verranno illustrati i vari processi che portano ad un'integrazione preliminare, il cui scopo è proprio quello di osservare attentamente il processo e individuare eventuali problematiche e criticità relative a ciclo di cura, polarizzazione e laminazione.

3.1.1 Screening del comportamento termico del P(VDF-TrFE)

Prima di procedere a qualsiasi processo di integrazione preliminare occorre fare uno studio relativo al comportamento termico del P(VDF-TrFE); il copolimero utilizzato è composto per il 75%(mol/mol) da vinilidenefluoruro (VDF) e dal 25%(mol/mol) da TriFluoroEtilene (TrFE), denominato copolimero 75/25. Al fine di avere una prima idea delle sue proprietà termiche si effettua un'analisi DSC, che viene effettuata al fine di avere informazioni sul comportamento termico del copolimero 75/25 dopo un opportuno azzeramento della storia termica. Nei termogrammi seguenti (**Figura 3.1**) ci si aspetta di osservare due picchi, il primo, a temperatura più bassa, è dovuto alla transizione della fase ferromagnetica che diventa paramagnetica in prossimità della temperatura di Curie, il secondo invece è relativo alla fusione dei domini cristallini del vinilidenefluoruro (VDF). Non ci si aspetta di osservare la transizione relativa alla parte amorfa dallo stato vetroso a quello gommoso perché la sua temperatura di transizione vetroso (T_g), di -37°C cade fuori dall'intervallo di temperature oggetto d'analisi. Dai termogrammi però si possono ricavare la temperatura di fusione di 140°C e la

temperatura di Curie(T_C), di 115 °C. In conclusione la fase ferroelettrica, quella responsabile del comportamento elettrico del copolimero 75/25 non dovrebbe creare problemi dal punto di vista termico dato che anche arrivando a fusione completa, si riforma durante il successivo raffreddamento.

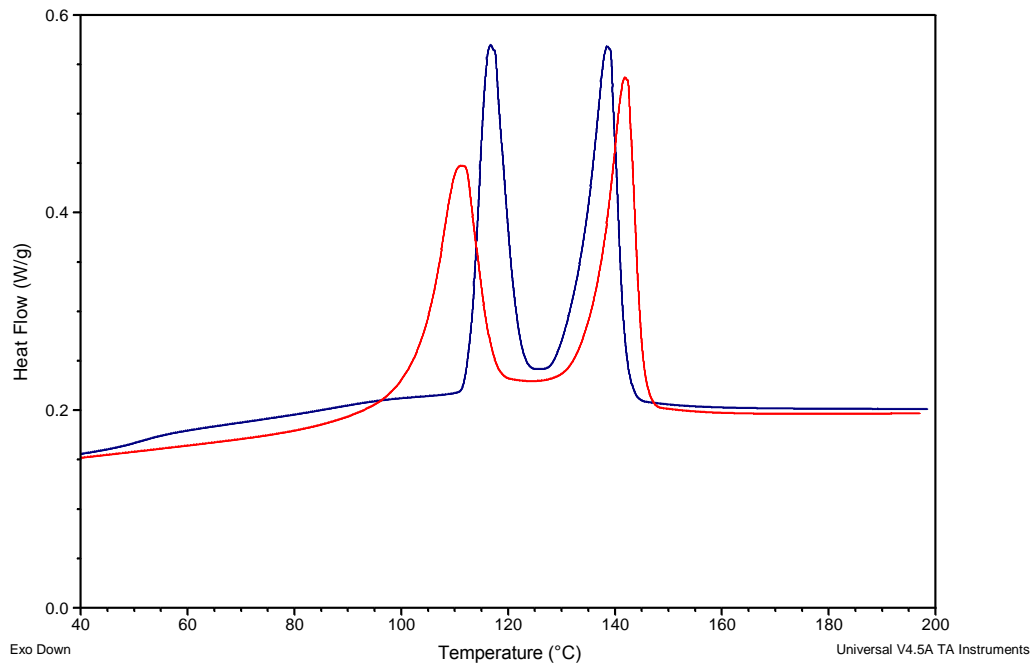


Figura 3.1 Analisi DSC: in blu la curva relativa alla prima scansione in riscaldamento a 10°C/min da 20°C a 200°C; in rosso la seconda scansione in riscaldamento a 10°C/min da -20°C a 200°C; viene mostrato un ingrandimento dei termogrammi.

3.1.2 Simulazione del processo di cura

La matrice costituente i *pre-pregs* in fibra di vetro è una resina epossidica fornita da Impregnatex denominata IMP503Z formulata opportunamente per essere applicata nella produzione di tessuti pre-impregnati. Nel proprio *data sheet*³³ il ciclo di cura consigliato prevede l'applicazione di una pressione di 6 bar, una temperatura di 120 °C per 1 ora oppure una temperatura di 110°C per 2 ore. La matrice dopo questo ciclo di cura dovrebbe conseguire una temperatura di transizione vetrosa tra i 120°C e i 125°C.

L'applicazione di una tale pressione è possibile solamente effettuando il ciclo di cura in autoclave mediante la tecnica del sacco a vuoto. L'applicazione in contemporanea di vuoto e pressione permette il raggiungimento di una pressione totale esercitata sui campioni di 7 bar, utile per rimuovere vuoti ed eventuali volatili

Purtroppo, per motivi tecnici (e anche di semplicità di gestione del processo preliminare di screening), non è stato possibile curare i materiali in autoclave, e non è stato quindi possibile raggiungere pressioni così elevate, fermandoci alla sola applicazione del vuoto. Il ciclo di cura scelto sulla base delle indicazioni presenti nella *data sheet*³³, è stato nominato **F1** ed è mostrato nel **Grafico 3.1**.

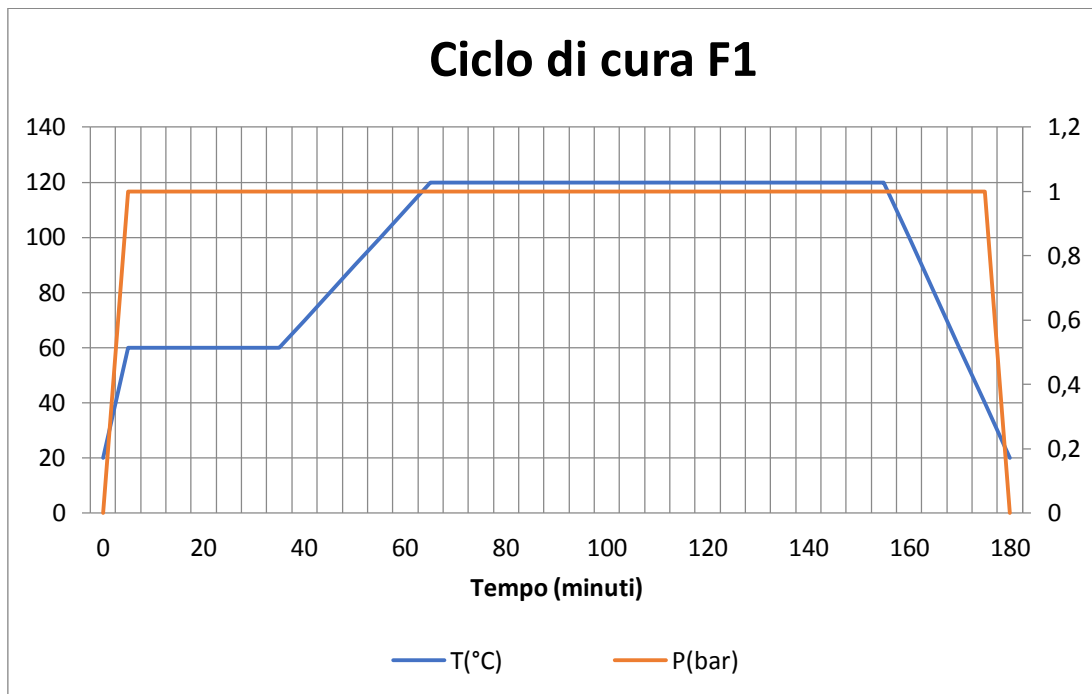


Grafico 3.1 Simulazione ciclo di cura tabulato riprodotto in laboratorio

Lo scopo di questo ciclo di cura è quello di fornire una buona T_g e una buona stabilità dimensionale per poter effettuare un'analisi qualitativa, ovvero riuscire a vedere un'effettiva risposta piezoelettrica del P(VDF-TrFE) integrato nel composito, in seguito ad una sollecitazione meccanica.

3.1.3 Elettrofilatura

Al fine di rendere il GLARE un materiale “intelligente” occorre inserire al suo interno, in fase di laminazione, uno o più strati di P(VDF-TrFE) in grado di fornire una risposta piezoelettrica in funzione delle sollecitazioni meccaniche che subisce il materiale. Data la natura del copolimero, se venisse inserito con una morfologia continua, come ad esempio un film, ci si aspetta un'interruzione netta della struttura del laminato, che finirebbe per favorire così la formazione di una cricca per delaminazione. Per questo motivo si è scelto di includere il polimero in forma di membrana nanofibrosa, che può essere impregnata di resina e quindi meglio integrata nell'intero sistema composito. La membrana nanofibrosa è stata prodotta in laboratorio mediante la tecnica di elettrofilatura. L'obiettivo di questo processo è quello di creare appunto una membrana, di spessore controllato, con orientazione casuale delle fibre ed evitare difetti puntuali significativi per non aggiungere criticità ad un sistema già complesso. Come accennato nella parte introduttiva, i parametri che influenzano questo processo sono numerosi. In **Tabella 3.1** sono riportati i parametri di processo ed ambientali utilizzati per la produzione del tessuto nanofibroso nel presente lavoro.

Tabella 3.1 Parametri impiegati per l'elettrofilatura del P(VDF-TrFE)

Elettrofilatura nanofibre di P(VDF-TrFE)						
Portata	Voltaggio	Distanza ago - collettore	Diametro aghi	Velocità rullo	Temperatura	Umidità relativa
0,8 ml/h	19 KV	18 cm	0.84 mm	50 rpm	20 °C	35 %

Il *setup*, illustrato in **Figura 3.2**, prevede un sistema a quattro siringhe, collegate a quattro aghi orientati verso un rullo metallico (collettore) in grado di ruotare a velocità controllata, dove viene fissato un foglio di carta politenata in modo da ricoprirlo e permettere la raccolta della membrana nanofibrosa che sia successivamente distaccabile anche dal supporto cartaceo. Tale membrana è composta da nanofibre con una distribuzione dimensionale omogenea come si può vedere in **Figura 3.3.b**.

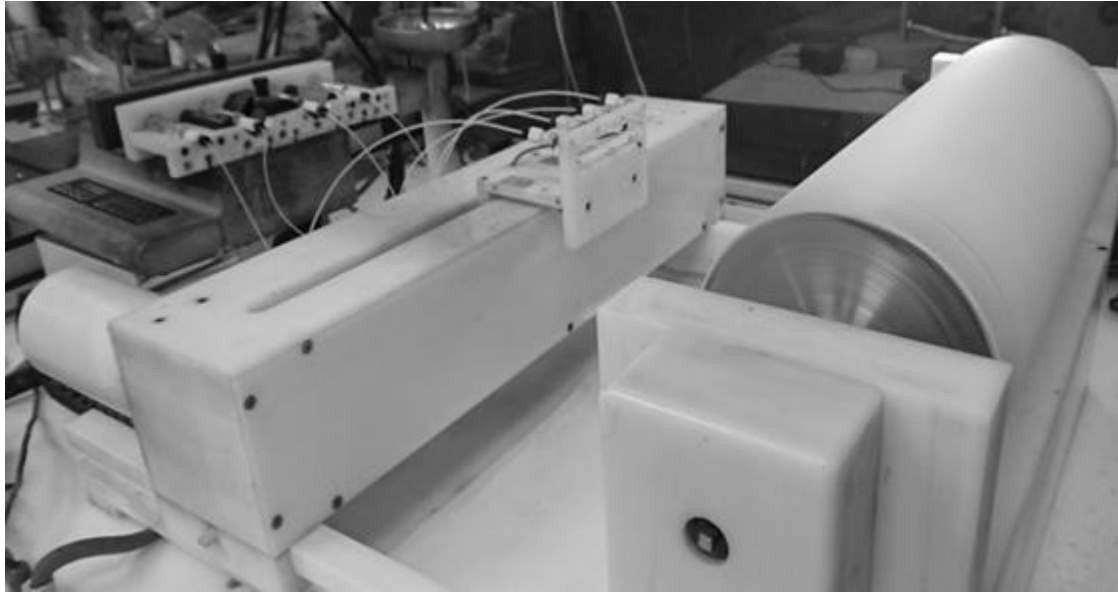


Figura 3.2 Setup della macchina di elettrofilatura

Tramite questo processo si ottengono membrane con uno spessore più o meno controllato, che viene poi misurato all'estremità del foglio, in direzione della filatura. La membrana presenta uno spessore uniforme nella direzione della filatura, e dunque una misurazione laterale ci fornisce quindi l'andamento dello spessore relativo a tutta la membrana **Figura 3.3.a**.

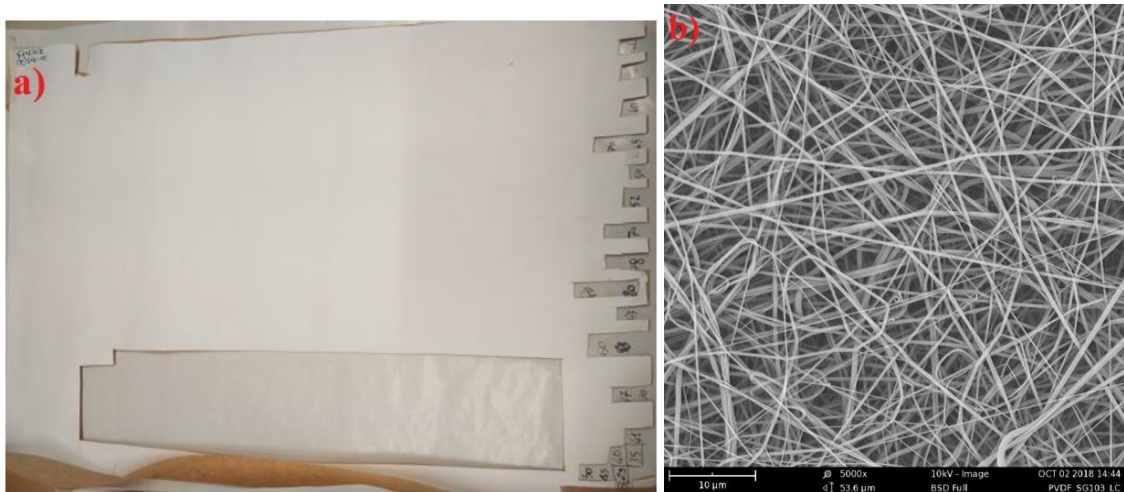


Figura 3.3.a Membrana nanofibrosa di P(VDF-TrFE) prodotta mediante elettrofilatura (a destra si possono vedere le varie misure di spessore, riportate in μm).b immagine SEM della membrana nanofibrosa di P(VDF-TrFE).

3.1.4 Processo di laminazione preliminare L1

La gran parte dei materiali compositi viene realizzata tramite un processo di laminazione, dove avviene la sovrapposizione manuale a freddo dei vari strati di materiale per poi giungere al processo di cura del materiale laminato. Anche nell'industria la gran parte di oggetti in materiali compositi viene realizzata manualmente, soprattutto se volti ad applicazioni dove occorrono elevate proprietà meccaniche e/o integrità strutturale, poiché questo è ancora il metodo che porta alle migliori prestazioni finali. A scopo investigativo si vuole simulare il processo di laminazione industriale per produrre un prototipo di GLARE con sensore integrato. Occorre dunque non solo integrare la membrana piezoelettrica all'interno del composito, ma anche prevedere la modalità di raccolta del segnale a seguito di deformazione. Poiché la membrana nanofibrosa di P(VDF-TrFE) risponderà con un impulso elettrico ad una sollecitazione meccanica, si vuole sfruttare la natura conduttiva dell'alluminio tanto da utilizzarlo come elettrodo e, con opportuni collegamenti rilevare il segnale. Tuttavia, prima di procedere con la realizzazione di campioni di GLARE vero e proprio, è utile verificare il funzionamento della membrana nanofibrosa integrata con la matrice epossidica presente nei *pre-pregs*. Infatti la prima geometria del laminato (**Figura 3.4.a**), prodotto mediante il processo **L1**, non prevede l'applicazione di strati di materiale metallico prima del ciclo di cura, si può considerare quindi un semplice laminato composito. Una geometria analoga, visibile in **Figura 3.4.b**, è stata sviluppata da lavori precedenti che avevano lo scopo di tenacizzare proprio il Glare mediante l'integrazione di una membrana nanofibrosa in nylon³². Quest'ultimo, più tenace del GFRP (*Glass Fiber Reinforced Polymer*) permette di sfruttare maggiormente la duttilità dell'alluminio conferendo un incremento della resistenza agli urti. Similmente al Nylon, anche il P(VDF-TrFE) è più tenace rispetto al GFRP e, di conseguenza, potrebbe anche aumentare le proprietà meccaniche del GLARE, oltre a renderlo uno *smart material*. Materiali di questo tipo si distinguono per l'*auto-sensing* ovvero la capacità di monitorare la loro integrità in maniera continua e senza effettuare analisi esterne. A questo punto occorre precisare che, gli elettrodi necessari per la raccolta del segnale piezoelettrico, rappresentati da un *tape* di rame conduttore ed adesivo, sono stati applicati una volta ultimata la polarizzazione. Successivamente vengono collegati i cavi,

rappresentati in viola nella **Figura 3.4.a**, sul *tape* di rame mediante saldature allo stagno.

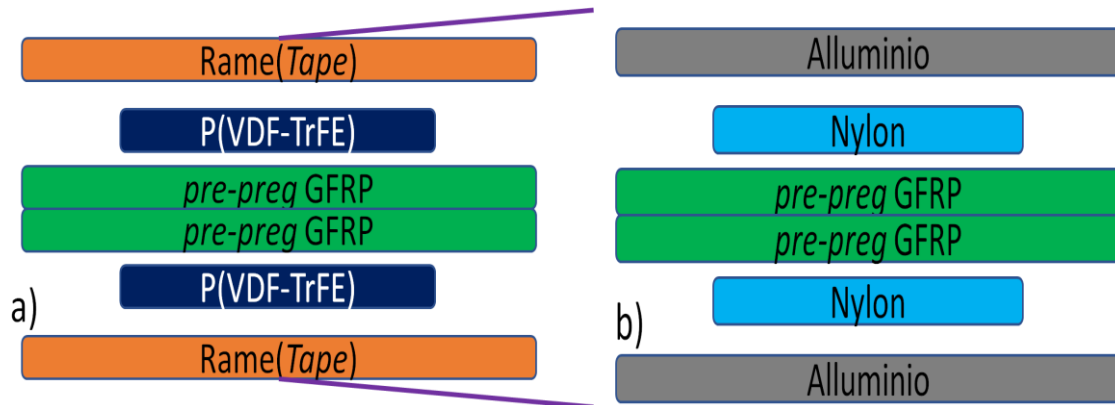


Figura 3.4.a) Geometria dei campioni laminati secondo il processo LI, **b)** geometria del Glare tenacizzato con nanofibre di Nylon

La laminazione dei fogli di *pre-preg* e della membrana nanofibrosa di P(VDF-TrFE) è stata fatta manualmente. La scelta del numero di strati *pre-preg* inseriti è stata del tutto arbitraria, ma fatta con l'obiettivo di avere nel sistema abbastanza matrice epossidica per impregnare anche le due membrane nanofibrose. Solitamente nei *pre-pregs* c'è un eccesso di matrice polimerica, dovuto alla necessità di minimizzare la formazione di vuoti e/o difetti nel composito, che viene eliminata durante l'applicazione del vuoto al sacco: si intende quindi sfruttare una parte di questo eccesso di resina per garantire la completa inclusione delle nanofibre all'interno della matrice epossidica. La diffusione della resina all'interno del laminato da noi realizzato e comprendente le nanofibre, sarà comunque oggetto di studi al fine di renderlo ottimale. Una volta curato il pezzo, data la trasparenza del *pre-preg* si osserva un imbrunimento della membrana nanofibrosa (**Figura 3.6**). Questa particolare colorazione è dovuta ad una reticolazione parziale tra le catene del P(VDF-TrFE), in particolare tra i segmenti contenenti VDF. L'ammina utilizzata come agente reticolante per la resina epossidica favorisce la reazione di deidrofluorurazione, responsabile della formazione di legami intercatena come si può osservare in **Figura 3.5**³⁴.

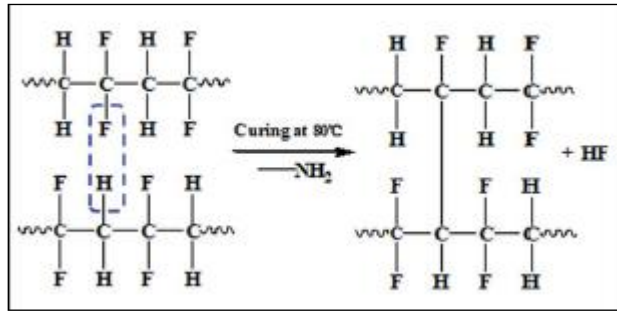


Figura 3.5 Meccanismo di deidrofluorurazione del P(VDF) in favore della formazione di legami intercatena³⁴

Tale reazione parassita potrebbe causare problemi legati al consumo di agente reticolante diminuendo di conseguenza il grado di reticolazione della resina, tuttavia in questa reazione l'ammina funge da catalizzatore quindi non c'è un vero e proprio consumo di agente reticolante. Infine occorre ricordare che il ciclo di cura **F1** prevede il raggiungimento di una temperatura di 120°C che è superiore alla temperatura di Curie, quindi per massimizzare la risposta piezoelettrica è utile riorientare i dipoli tramite un processo di polarizzazione.

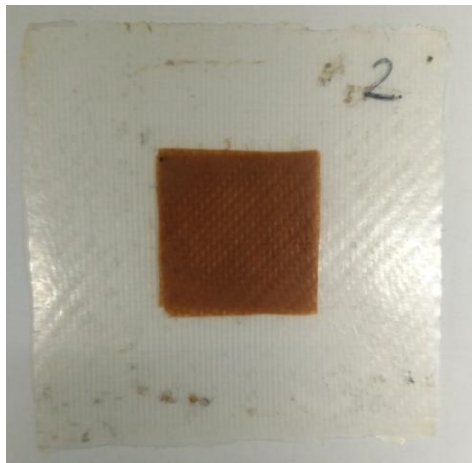


Figura 3.6 Campione prodotto mediante il processo **L1**: presenti 2 fogli di GFRP centrali e 2 membrane di P(VDF-TrFE) all'esterno

3.1.5 Processo di polarizzazione P1

La polarizzazione si prefigge lo scopo di orientare i dipoli contenuti nei domini cristallini mediante l'applicazione di forti campi elettrici al fine di ottenere un buon segnale piezoelettrico. Per far sì che questo avvenga occorre applicare un campo elettrico molto elevato mentre il campione si trova ad una temperatura superiore a quella di Curie, che da analisi DSC risulta centrata a 115 °C. La temperatura scelta è di 120°C, il campo elettrostatico applicato è 20 kV/mm, il campione viene mantenuto in queste condizioni per un tempo di 10 minuti. Il *setup* utilizzato è mostrato in **Figura 3.7.a** e prevede un cilindro d'ottone, collegato al generatore d'alta tensione, posto sopra al campione; sotto invece è posta una piastra metallica collegata a terra. Una volta ultimato il processo di polarizzazione è importante eliminare le cariche elettrostatiche residue perché causerebbero un eccessivo rumore del segnale piezoelettrico. Per far sì che le cariche elettrostatiche vengano rimosse è sufficiente collegare i provini a terra tramite un corto circuito e lasciarli in forno ad una temperatura attorno ai 50-60 °C per minimo 12 ore **Figura 3.7.b**.

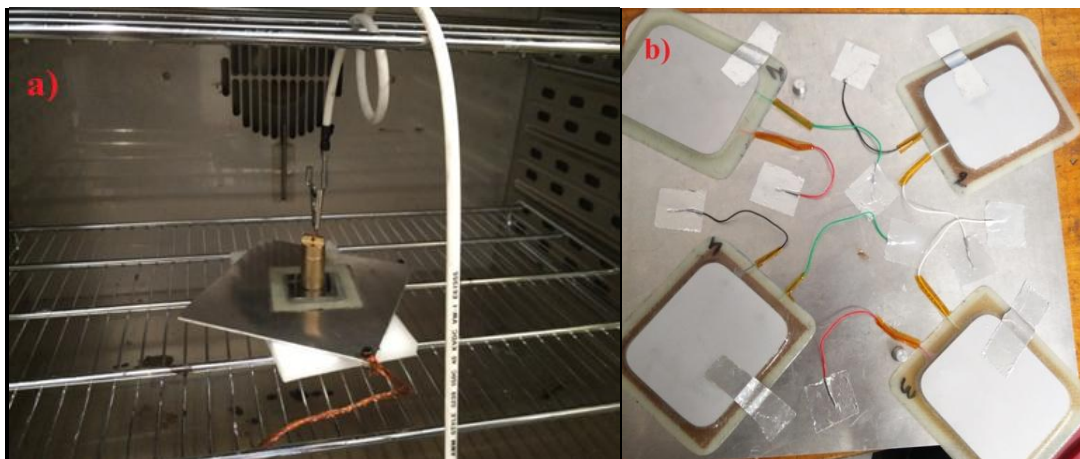


Figura 3.7.a) Setup del processo di polarizzazione P1, b) rimozione delle cariche elettrostatiche dopo il processo di polarizzazione (processo di “scarica”)

Alcuni campioni sono stati polarizzati con successo, altri invece hanno subito bruciature causate da scariche elettriche. Questo fenomeno può avvenire se il mezzo non sopporta un campo elettrico molto elevato, ovvero quando il campo elettrico supera la rigidità dielettrica del materiale avviene la cosiddetta “rottura dielettrica”, con conseguente

passaggio di corrente e danni irreversibili al materiale. La **Figura 3.8** mostra una bruciatura causata dal fenomeno della scarica. Per una comune resina epossidica un campo applicato di 20 kV/mm rappresenta un valore limite, in quanto una volta superato si danneggia irreversibilmente il materiale, mentre un leggero deterioramento della matrice epossidica inizia già da 10 kV/mm. Tale fenomeno negativo probabilmente è causato dalla temperatura di T_g della resina epossidica molto simile alla temperatura a cui la polarizzazione è stata condotta (120-125 °C e 120 °C, rispettivamente). Infatti, superata la T_g , o in prossimità di essa, si ha un calo della rigidità dielettrica del materiale. Inoltre, dei vuoti all'interno del materiale potrebbero rappresentare una zona di accumulo di cariche data la differenza nei coefficienti dielettrici relativi dell'aria (1) e di un laminato di vetroresina (5)³⁵.

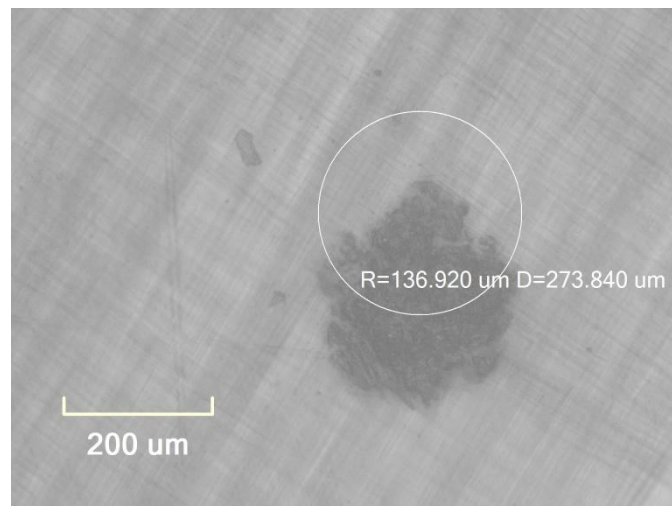


Figura 3.8 Micrografia che mostra una bruciatura causata dal fenomeno di scarica

Il fenomeno della scarica ha creato molte problematiche in quanto diversi campioni sono divenuti inutilizzabili a posteriori, vale a dire solo una volta che è stata effettuata la polarizzazione. Per ridurre il rischio di danneggiare significativamente i campioni con la polarizzazione è necessario avere un intervallo di temperature di lavoro più elevato. Il fenomeno della transizione dallo stato vetroso a quello gommoso inizia prima del suo effettivo valore nominale di temperatura (120-125°C), che indica il punto in cui tale transizione avviene più velocemente. Di conseguenza ci si dovrebbe allontanare dal valore della T_g verso temperature inferiori almeno di 10 °C per scongiurare problemi dovuti al rammollimento della resina epossidica. Di seguito verranno illustrati degli

studi DSC relativi alla resina epossidica contenuta nei *pre-pregs* per comprendere appieno quando inizia la sua transizione dallo stato vetroso a quello gommoso. Nonostante le varie problematiche che si sono verificate i campioni che sono stati polarizzati con successo sono stati testati mediante *Drop-weight Testing Machine*, uno strumento che consente generare degli urti a forza controllata. Il campione viene impattato al centro con una forza compresa tra 0,5 e 1 kiloNewton (kN): in questo modo la membrana nanofibrosa subisce una deformazione e dovrebbe restituire un impulso elettrico, che rappresenta il segnale. I campioni che sono stati polarizzati con successo hanno mostrato un segnale piezoelettrico, anche se molto rumoroso. Tale rumore può essere causato dal fissaggio dei cavi e dell'elettrodo sul campione che causano uno sfregamento dei cavi e/o dell'elettrodo sulla superficie, oltre a quello derivante dall'ambiente circostante.

3.2 Ottimizzazione del processo di integrazione

Si analizzano le problematiche e le difficoltà che sono venute alla luce con lo studio preliminare al fine di trovare soluzioni che garantiscano una produzione di campioni efficiente e riproducibile.

3.2.1 Studio DSC relativo alla cura della matrice epossidica contenuta nel pre-preg

Questo studio si prefigge lo scopo di valutare come tempi e temperature possano influire sul valore finale della T_g della matrice epossidica, al fine di massimizzare tale valore e risolvere i problemi individuati nel processo di polarizzazione. Prima di procedere all'effettiva valutazione della T_g è stata effettuata un'analisi preliminare, per avere un'idea del comportamento del materiale ed è utile per trovare un intervallo di temperature nel quale avvengano tutti i fenomeni di interesse senza recare danni al materiale. Il ciclo termico relativo a questa analisi è composto da:

1-riscaldamento da 20°C fino a 250°C con una rampa di 20°C/min

2-isoterma 10 minuti

3-raffreddamento fino a 20 °C con una rampa di 20°C/min

4- riscaldamento fino a 250°C con una rampa di 20°C/min

Nel termogramma (**Figura3.9**) seguente vengono rappresentati gli step (1) e (4) dell'analisi, di cui il primo ci dà informazioni sul processo di reticolazione, il secondo sul valore della T_g ottenuta.

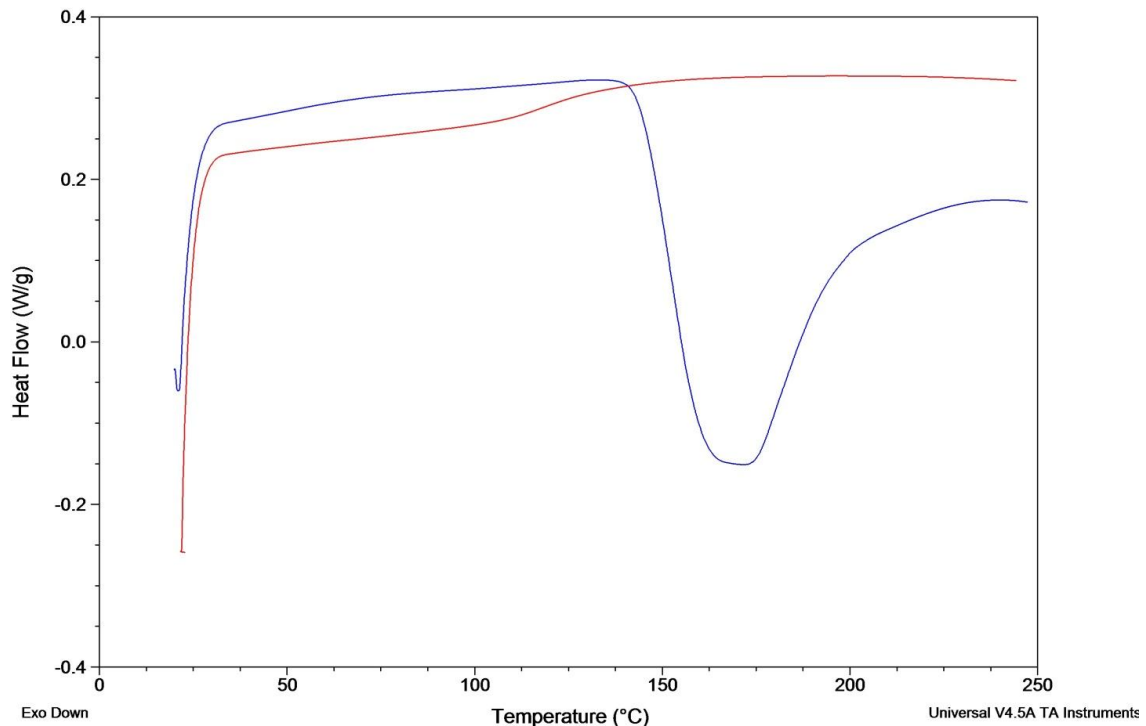


Figura 3.9 Termogramma DSC dove si può distinguere in blu la curva relativa al primo riscaldamento (1) e in rosso il secondo riscaldamento (4)

Osservando la curva in blu si nota che la depressione esotermica non ritorna sulla linea iniziale, questo è dovuto al fatto che la reticolazione determina un cambiamento nella capacità termica del materiale. Considerando ora la curva rossa si nota come non appaia nessun fenomeno esotermico e ciò rende possibile quindi affermare con sicurezza che il processo di reticolazione è giunto al termine durante la prima scansione. L'unica transizione visibile infatti è la temperatura di transizione vetrosa della matrice epossidica, posizionata intorno ad un valore di 121 °C, valore del tutto confrontabile con quello atteso sulla base del *data sheet*³³. In conclusione, si può affermare che in questo *range* di temperature il *pre-preg* è stabile termicamente e non subisce fenomeni

degradativi, si può quindi procedere alle analisi più specifiche riguardanti l'andamento della T_g .

3.2.1.2 Determinazione dell'andamento della T_g

Al fine di valutare l'andamento della T_g rispetto al ciclo di cura sono state effettuate molteplici analisi DSC variando sistematicamente tempo e temperatura del processo di cura mediante l'applicazione di un ciclo molto semplice (**Grafico 3.2**). Sono state prese in esame tre temperature chiave quali 120°C, 130°C e 150°C; è stata esclusa la temperatura di 140 °C in quanto risulta essere proprio a ridosso alla fusione del P(VDF-TrFE). Per ognuna delle tre temperature scelte è stato effettuato un ciclo di cura simile a quello rappresentato (**Grafico 3.2**) mantenendo l'isoterma per 60,120,180 e 240 minuti.

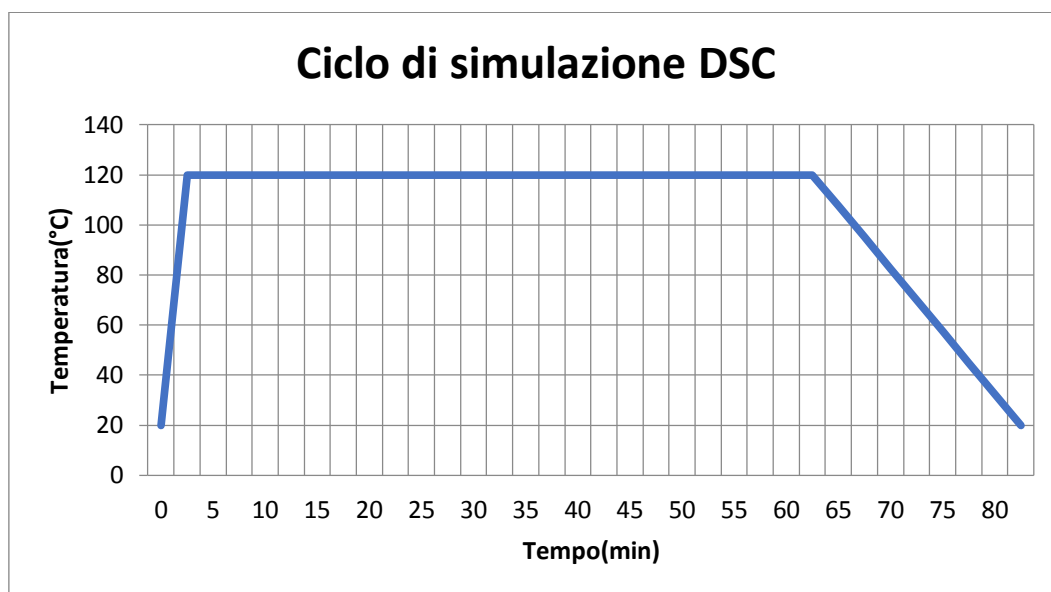


Grafico 3.2 Rappresentazione del ciclo di cura utilizzato nella prima analisi: riscaldamento da 20°C a 120°C alla velocità di 40°C/min, isoterma per 60 minuti, raffreddamento da 120°C a 20°C alla velocità di 5°C/min.

Di seguito vengono rappresentati termogrammi DSC relativi alle analisi sopra descritte al fine di ottenere informazioni sull'andamento della T_g .

-Isoterma a 120°C

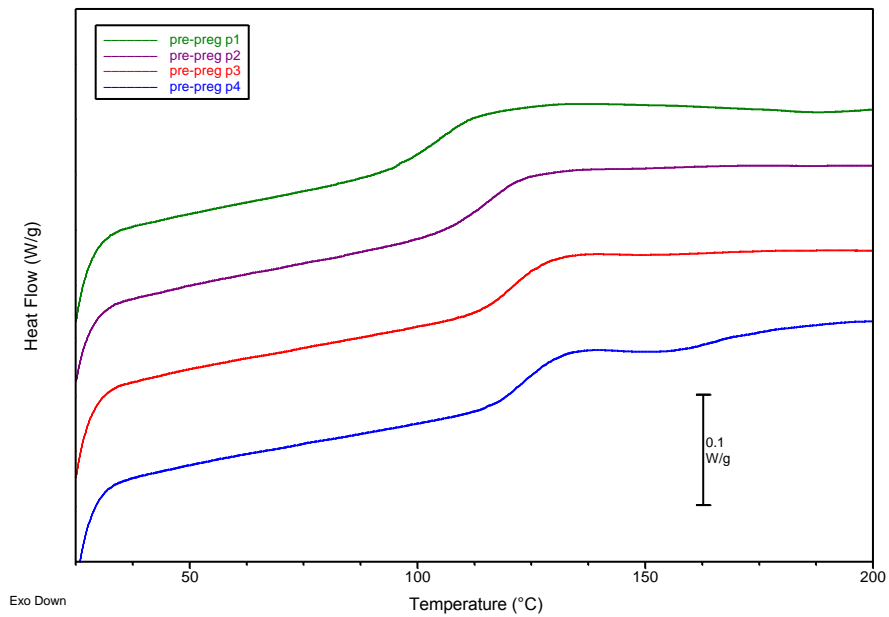


Figura 3.10 Termogrammi relativi all'isoterma a 120°C applicata per 60,120,180 e 240 minuti.

Si può osservare come la T_g , rappresentata da un flesso sul termogramma (**Figura 3.10**), subisca uno spostamento verso temperature più elevate aumentando il tempo dell'isoterma, non in modo lineare, ma con una tendenza a raggiungere un valore di plateau: i relativi valori calcolati dai termogrammi come punto di flesso sono riportati in **Tabella 3.2**.

Tabella 3.2 Valori di T_g rilevati per via grafica dai relativi termogrammi

Isoterma a 120°C				
PROVA	p1	p2	p3	p4
$T_g(^{\circ}C)$	104	114	121	123
tempo(h)	1	2	3	4

-Isoterma a 130°C

Tabella 3.3 Valori di T_g rilevati per via grafica dai relativi termogrammi

Isoterma a 130°C				
PROVA	p5	p6	p7	p8
$T_g(^{\circ}\text{C})$	110	116	119	122
tempo(h)	1	2	3	4

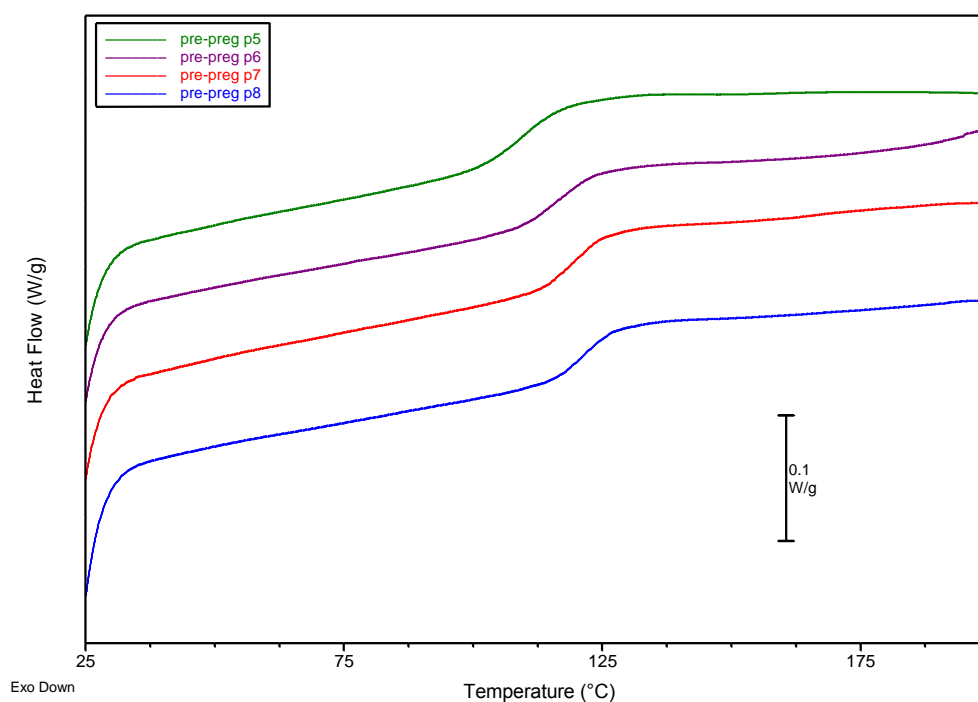


Figura 3.11 Termogrammi relativi all'isoterma a 130°C applicata per 60, 120, 180 e 240 minuti.

Anche in questo caso i valori di T_g aumentano con il tempo e si nota che, pur partendo da T_g maggiori per bassi tempi (60 e 120 minuti) anch'essi tendono a raggiungere un valore soglia simile a quello raggiunto col trattamento a 120°C.

-Isoterma a 150°C

Tabella 3.4 Valori di T_g rilevati per via grafica dai relativi termogrammi

Isoterma a 150°C				
PROVA	p9	p10	p11	p12
T_g	109	115	116	117
tempo(h)	1	2	3	4

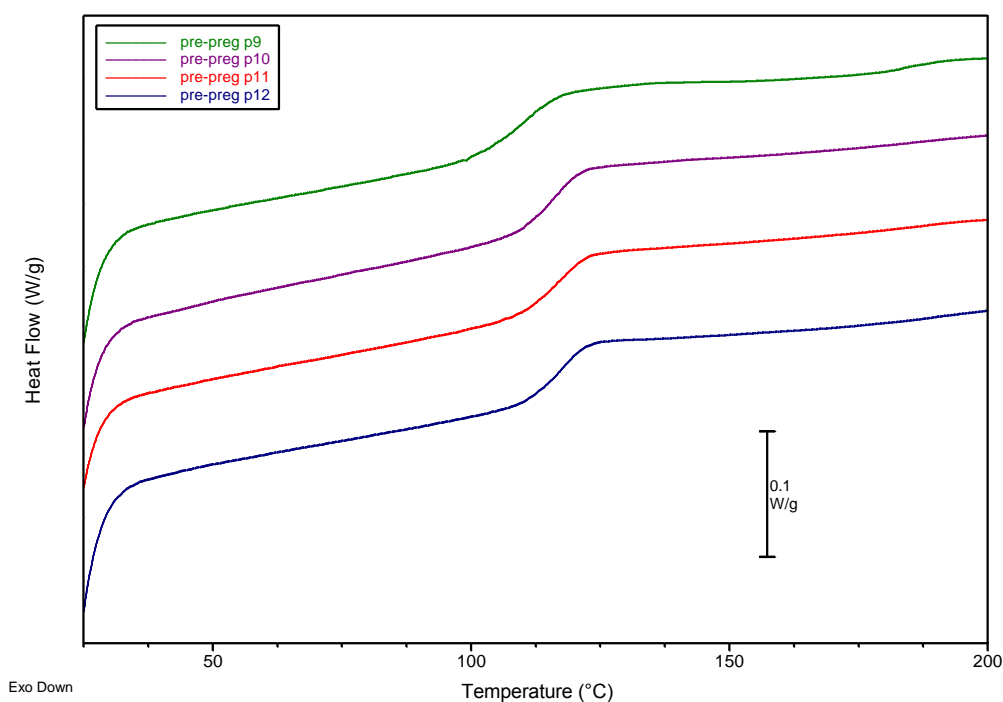


Figura 3.12 Termogrammi relativi all' isoterma a 150°C applicata per 60,120,180 e 240 minuti.

In quest'ultima prova si nota come l'andamento generale rimane lo stesso, tuttavia la T_g si stabilizza prima (p10,p11,p12 presentano valori del tutto confrontabili) e a valori leggermente minori di quanto ottenuto nei casi precedenti.

3.2.1.3 Andamento della T_g e qualità del processo di reticolazione

Dal confronto dei dati raccolti si nota che per tutte le condizioni analizzate, a parità di temperatura la T_g segue lo stesso andamento, vale a dire che aumenta con l'aumentare del tempo dell'isoterma fino ad un valore di soglia. Questo conferma l'importanza nel dare al sistema il tempo necessario a raggiungere elevate conversioni, soprattutto considerando che il processo prevede la formazione di una struttura altamente reticolata che può comportare limitazioni di natura diffusiva al completamento del processo. Il valore di T_g massimo raggiunto nell'analisi a 150°C, che risulta minore rispetto alle analisi a 120°C e 130°C, non fa che confermare questa tesi in quanto a temperatura maggiore il processo di reticolazione è più rapido. Le macromolecole si trovano quindi

a formare rapidamente un *network* altamente reticolato in breve tempo e ciò previene una ottimizzazione della capacità di reazione di tutti i gruppi funzionali, che a causa dell'instaurarsi di forti limitazioni di natura diffusiva non riescono a garantire conversioni elevate come nei casi di temperature di cura minori. Di contro, l'osservazione che la T_g di soglia osservata sia per T di cura pari a 120 che 130°C è molto simile, suggerisce che il sistema non soffra significativamente di fenomeni di vetrificazione che bloccano il procedere delle reazioni di cura se si raggiunge una T_g simile a quella della temperatura di processo.

In conclusione è possibile affermare che la T_g della matrice epossidica è molto influenzata dal tempo, ma soltanto se il processo di reticolazione è abbastanza lento da permettere alle macromolecole di massimizzare l'efficienza del processo di reticolazione.

3.2.1.4 Sviluppo del ciclo di cura

Da un confronto dei dati raccolti mediante lo studio DSC e si nota come il ciclo di cura rappresentato in **Grafico 3.1** necessiti di una miglioria. Per progettare un nuovo ciclo di cura ci si basa sui dati raccolti nello studio DSC, tenendo però in conto l'inerzia termica di un campione più grande e un sistema di controllo della temperatura molto meno preciso. Per la cura viene utilizzato un comune forno da laboratorio, ha un controllo sulla temperatura ma non si possono impostare velocità di riscaldamento e raffreddamento. Il ciclo di cura deve consentire la diffusione della resina durante la fase di riscaldamento, fasi in cui si ha l'abbassamento della viscosità del sistema precursore epossidico prima della reticolazione in modo da bagnare anche le nanofibre di P(VDF-TrFE). Successivamente le macromolecole dovranno avere il tempo di raggiungere una conformazione più stabile possibile oltre a giungere a reticolazione completa, in modo da raggiungere elevate conversioni e da evitare stress residui nel materiale che porterebbero a fenomeni di crack e di contrazione durante le ulteriori fasi di lavorazione del pezzo (che prevedono ulteriori riscaldanti). Il ciclo di cura ideato, denominato **F2** (**Grafico 3.3**), proviene da un compromesso tra i dati raccolti nello studio DSC e le considerazioni appena elencate. In particolare, è stata scelta la temperatura di 60°C per

fluidificare la resina e consentirle di bagnare le nanofibre, inserite asciutte, senza rischiare che la reticolazione avvenga. Il campione viene poi riscaldato a 120 °C rimanendo in isoterma per 60 minuti al fine di massimizzare il valore della T_g . Infine per avere la certezza che il processo di reticolazione sia giunto al termine si riscalda fino a 150°C considerando che la matrice epossidica non subisce alcun processo di degradazione a questa temperatura.

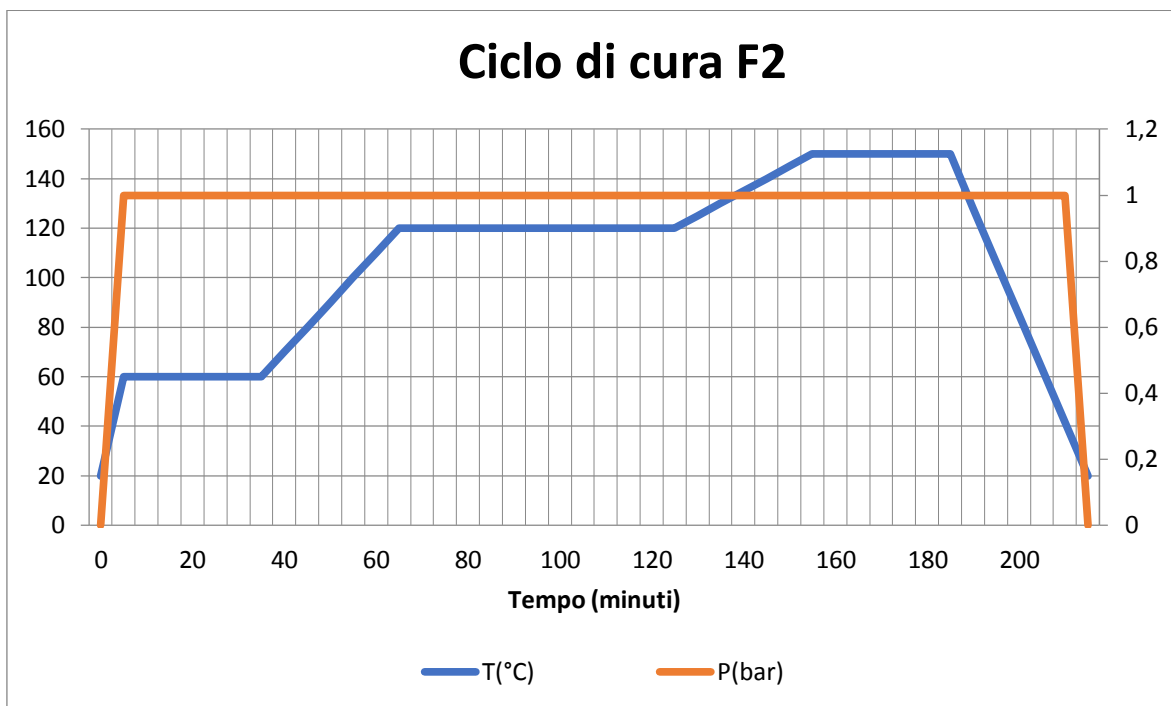


Grafico 3.3 Ciclo di cura **F2** progettato in seguito all'accurato studio DSC

La pressione costante di 1 bar è stata applicata mediante la tecnica del sacco a vuoto ed è la massima raggiungibile con la strumentazione a disposizione. Tale ciclo di cura fornisce risultati soddisfacenti, apprezzabili nelle future produzioni di campioni

3.2.2 Studio DSC comportamento termico PVDF

Una volta stabilite le proprietà della matrice epossidica del *pre-preg* ci si può focalizzare sulla membrana nanofibrosa, in particolare sulle proprietà della fase ferromagnetica del P(VDF-TrFE). Dalla prima scansione illustrata in **Figura 3.1** si vede

che il valore di T_C è troppo vicino al valore di T_g relativo alla matrice epossidica e, come già precedentemente rilevato, questo comporta notevoli rischi nel processo di polarizzazione poiché la resina epossidica alla temperatura di 120°C è nel pieno svolgimento della transizione dallo stato vetroso a quello gommoso. Il cambiamento strutturale comporta sicuramente una variazione delle proprietà elettriche della matrice e quindi aumenta la possibilità che avvenga il fenomeno della scarica. Non potendo modificare sostanzialmente le caratteristiche della matrice epossidica così come quelle del copolimeri piezoelettrico, è stato deciso di virare su copolimero analogo ma con una composizione leggermente diversa, ma tale da modificare le sua temperatura di Curie. Il nuovo copolimero, denominato copolimero 70/30 è composto per il 70%(mol/mol) da VDF e per il 30%(mol/mol) da TrFE. La sua particolarità è proprio quella di avere una T_C inferiore di più di 10°C rispetto all'analogo copolimero 75/25 come si può vedere in **Figura 3.13** dove viene illustrato il comportamento termico relativo al copolimero 70/30 determinato tramite DSC.

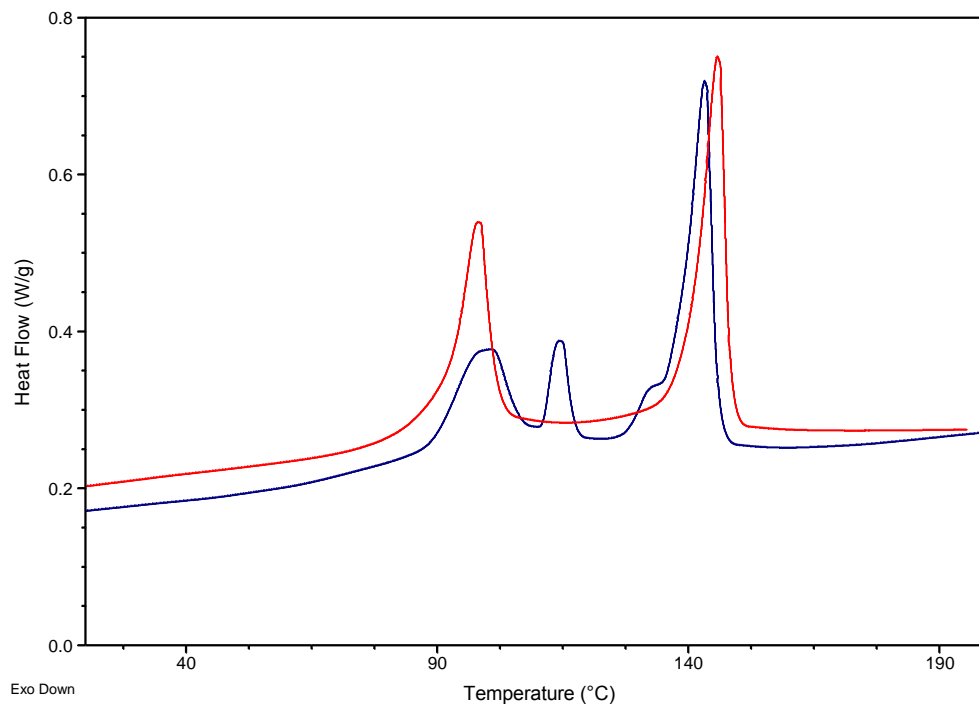


Figura 3.13 Analisi DSC relativa al copolimero 70/30; in blu la curva relativa prima scansione in riscaldamento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da -20°C a 200°C , ; in rosso la seconda scansione in riscaldamento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da -20°C a 200°C

La particolarità del termogramma del copolimero 70/30 è quella di presentare due picchi in prossimità della temperatura di Curie, di circa 100°C, nella curva relativa al primo riscaldamento; nella curva relativa al secondo riscaldamento invece i due picchi scompaiono e se ne osserva uno solo che cade ad un valore prossimo a quello centrato ad temperatura inferiore. Facendo un'integrazione dell'area dei due picchi in prossimità della T_C in primo riscaldamento e del picco che ne risulta in riscaldamento si vede come le entalpie siano pressoché identiche e quindi si può asserire che in seconda scansione entrambe le transizioni della prima scansione coalescono (**Figura 3.14**). Questo comportamento è stato investigato con l'obiettivo di capire se il doppio picco fosse o meno relativo alla stessa fase cristallina oppure a due differenti.

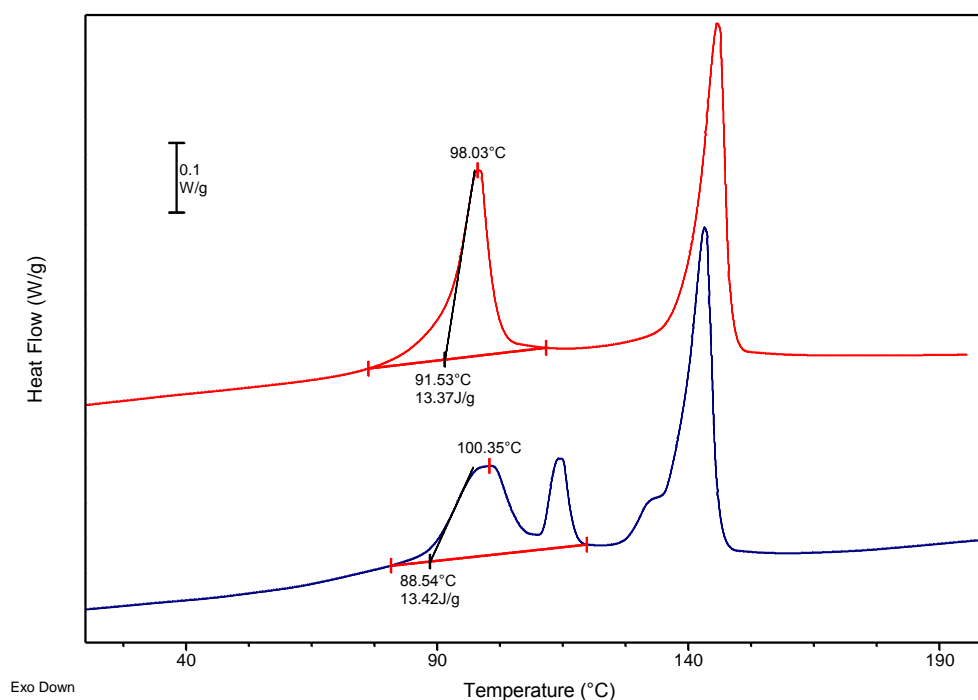


Figura 3.14 Integrazione del doppio picco in prossimità della T_C relativa alla scansione: curva in blu relativa al primo riscaldamento, curva in rosso relativa al secondo riscaldamento

Per comprendere con maggiore certezza l'origine di questo *splitting* si è tentato di ricrearlo provando a variare il ciclo termico in DSC, più precisamente la velocità di raffreddamento che, come è noto influenza notevolmente il processo di cristallizzazione. Le prime prove sono state effettuate riscaldando il campione senza arrivare alla temperatura di fusione (T_f) per poi raffreddare il campione ed effettuare una scansione in riscaldamento con velocità di 10°C/min per valutare i risultati. In particolare, sono

stati confrontati i valori degli integrali dei due picchi rilevati nell'ultima scansione in riscaldamento e, come si può apprezzare in **Tabella 3.5** non si notano differenze significative. I parametri riportati $\beta(\text{fe-pa})$ e $\beta'(\text{fe-pa})$ in tabella fanno riferimento rispettivamente, alla transizione della fase β da ferro elettrica a paraelettrica in primo riscaldamento(β) e in secondo riscaldamento(β').

Tabella 3.5 Valori degli integrali relativi ai picchi rilevati graficamente per: la transizione relativa alla fase ferroelettrica che diventa paraelettrica indicata con $\beta(\text{fe-pa})$ in primo riscaldamento e $\beta'(\text{fe-pa})$ in secondo riscaldamento.

Valutazione comportamento fase β senza arrivare a T_f		
$\beta(\text{fe-pa})$ J/g	Velocità di raffreddamento (°C/min)	$\beta'(\text{fe-pa})$ J/g
14,37	0,5	14,28
13,66	1	13,36
14,29	5	14,44
13,94	10	14,56
15,54	20	16,82
14,15	40	16,43

Ulteriori analisi DSC sono state effettuate superando la temperatura di fusione in primo riscaldamento; in questo caso sono state scelte soltanto velocità di raffreddamento significativamente diverse e i dati si possono osservare nella **Tabella 3.6**.

Tabella 3.6 Valori degli integrali relativi ai picchi rilevati graficamente per: la transizione relativa alla fase ferroelettrica che diventa paraelettrica indicata con $\beta(\text{fe-pa})$ in primo riscaldamento e $\beta'(\text{fe-pa})$ in secondo riscaldamento e per la fusione della fase cristallina indicata con β (Fusione) in primo riscaldamento e β' (Fusione) in secondo riscaldamento.

Valutazione comportamento fase β prima e dopo una fusione completa					
PROVA	β (Fusione) J/g	$\beta(\text{fe-pa})$ J/g	Velocità di raffreddamento (°C/min)	β' (Fusione) J/g	$\beta'(\text{fe-pa})$ J/g
p12	20,35	15,25	1	21,57	14,93
p13	20,18	15,62	10	22,44	16,66
p11	20,37	14,7	40	19,4	15,12
p21	20,5	14,25	80(jump)	17,66	13,66

Anche questa analisi, come la precedente non ci fornisce una soluzione; a questo punto viene spontaneo pensare che sia dovuto a qualche particolare stadio del trattamento durante la produzione del copolimero 70/30. A questo punto, è necessario precisare che tale prodotto dovrebbe avere la quasi totalità di fase cristallina β al fine di esaltarne le proprietà piezoelettriche. Per verificare questa affermazione è stato ottenuto uno spettro infrarosso del copolimero 70/30, prima e dopo la sua fusione per confrontarne i segnali.

3.2.2.1 Analisi ATR-IR del copolimero 70/30

Al fine di verificare la forte prevalenza di fase cristallina β è stata utilizzata una tecnica ATR-IR (*Attenuated Total Reflectance*). In particolare sono stati acquisiti due spettri IR, uno relativo al copolimero 70/30 non sottoposto ad alcun trattamento termico e l'altro relativo allo stesso copolimero ma portato a fusione completa e poi raffreddato. In prima analisi è stato effettuato un confronto fra i due spettri mediante sovrapposizione al fine di osservare eventuali differenze (**Figura 3.15**).

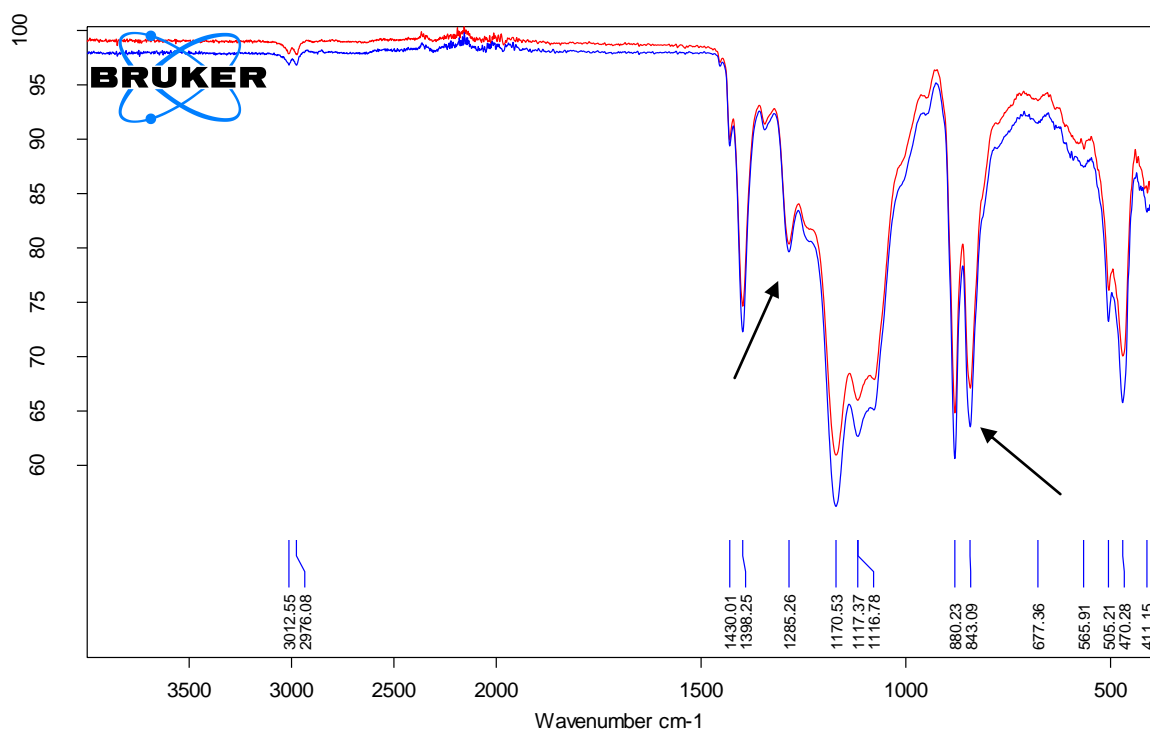


Figura 3.15 Confronto spettri IR : in blu lo spettro relativo al P(VDF-TrFE) preso così come viene prodotto, in rosso lo spettro relativo al P(VDF-TrFE) dopo aver subito un riscaldamento fino a fusione completa.

Tuttavia gli spettri risultano praticamente identici e, questa forte somiglianza è indicativa per quanto riguarda il comportamento della fase β che, una volta scomparsa a causa della fusione, si riforma completamente in raffreddamento. A questo punto sono stati valutati tutti i picchi caratteristici delle tre principali fasi cristalline (α, β, γ) per verificare l'effettiva prevalenza della fase β . Quest'analisi è possibile perché una determinata conformazione (Trans, Gauche) assunta dal copolimero determina fenomeni di assorbimento e/o trasmissione differenti nella regione IR, come si può vedere in **Tabella 3.7**.

Tabella 3.7 Elenco picchi caratteristici delle tre fasi cristalline principali proprie del P(VDF-TrFE).³⁶

Fase cristallina	Picchi caratteristici (cm ⁻¹)
α (TGTG)	614,766, 976
β (TTTT)	840, 1285
γ (TTTG)	812,840(spalla), 1234

Una volta osservati i valori degli assorbimenti presenti nello spettro si nota con facilità che quelli caratteristici della fase β sono puliti ed intensi, mentre i segnali attribuibili alle altre due fasi sono praticamente assenti in entrambi i termogrammi. Ciò a conferma che la fase cristallina β rappresenta quasi la totalità della parte cristallina del copolimero 70/30. L'origine del picco doppio in prossimità della temperatura di Curie esibito da questo copolimero è dunque da attribuite con probabilità a qualche particolare trattamento effettuato al momento della sua produzione; quello che è stato verificato è che non influisce sul comportamento piezoelettrico del polimero in esame.

3.2.2.2 Analisi termica della membrana nanofibrosa di P(VDF-TrFE) 70/30

Una volta completate le analisi termiche sul copolimero 70/30 in *pellet*, occorre effettuare uno studio analogo sullo stesso copolimero sotto forma di nanofibre. Ci si aspetta che le dimensioni nanometriche delle fibre influenzino la temperatura di Curie e quella di fusione in modo da sposterle verso temperature inferiori. Questo è proprio

quello che si può osservare nei termogrammi del campione elettrofilato che in **Figura 3.16** sono confrontati con il corrispondente comportamento del *pellet* precedentemente discusso. In questo caso si nota nel primo scan un comportamento totalmente diverso da quello che è stato osservato finora: il picco relativo alla transizione dalla fase ferromagnetica a quella paramagnetica della membrana elettrofilata, Oltre ad essere posizionato ad una temperatura inferiore, è nettamente meno pronunciato rispetto al picco relativo al copolimero 70/30 in forma di *pellet*. In questo caso non si osserva nemmeno il picco “parassita” a temperature leggermente maggiori della temperatura di Curie, che è stato discusso in precedenza. Tuttavia dopo la fusione, che causa inevitabilmente una perdita della morfologia nanofibrosa, l'andamento (mostrato dalla curva viola) torna ad essere uguale a quello osservato per il copolimero 70/30 in *pellet*(curva verde). Infine, è importante precisare che il picco osservato ad una temperatura di circa 50 °C nel termogramma relativo al primo riscaldamento è dovuto a delle tracce di acetone, contenuto nel sistema solvente utilizzato in elettrofilatura.

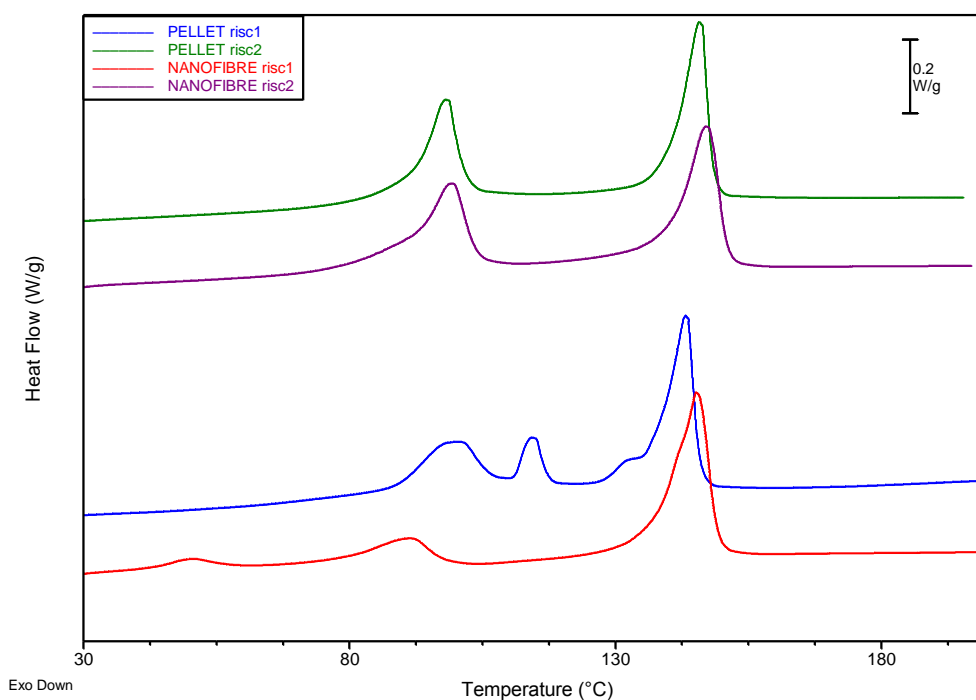


Figura 3.16 Confronto delle scansioni DSC relative al copolimero 70/30 in *pellet* e sotto forma di nanofibre: primo riscaldamento (in blu per il *pellet* e in rosso per le nanofibre) da 30°C a 200°C ad una velocità di 10°C/min, raffreddamento da 200°C a 30°C ad una velocità di 10°C/min, secondo riscaldamento (in verde per il *pellet* e in viola per le nanofibre) da 30°C a 200°C ad una velocità di 10°C/min.

In queste analisi è necessario tenere sempre presente che la membrana nanofibrosa subisce lo stesso ciclo di cura della resina epossidica: è stato quindi investigato il suo comportamento in queste condizioni. Dallo studio DSC volto all'ottimizzazione del ciclo di cura si vede come sia possibile giungere ad un processo di reticolazione pressoché completo anche a temperature di 120°C e 130°C, che non prevedono la fusione completa della membrana nanofibrosa al suo interno. Dalla **Figura 3.16** si vede come la fusione della membrana è utile per riformare la fase ferroelettrica persa durante l'elettrofilatura, fondamentale in quanto tale fase è quella che origina l'impulso piezoelettrico. Tuttavia la fusione delle nanofibre all'interno del materiale potrebbe creare problemi, come ad esempio formare un film che potrebbe causare a sua volta un calo delle proprietà meccaniche del laminato composito e promuoverne la delaminazione.

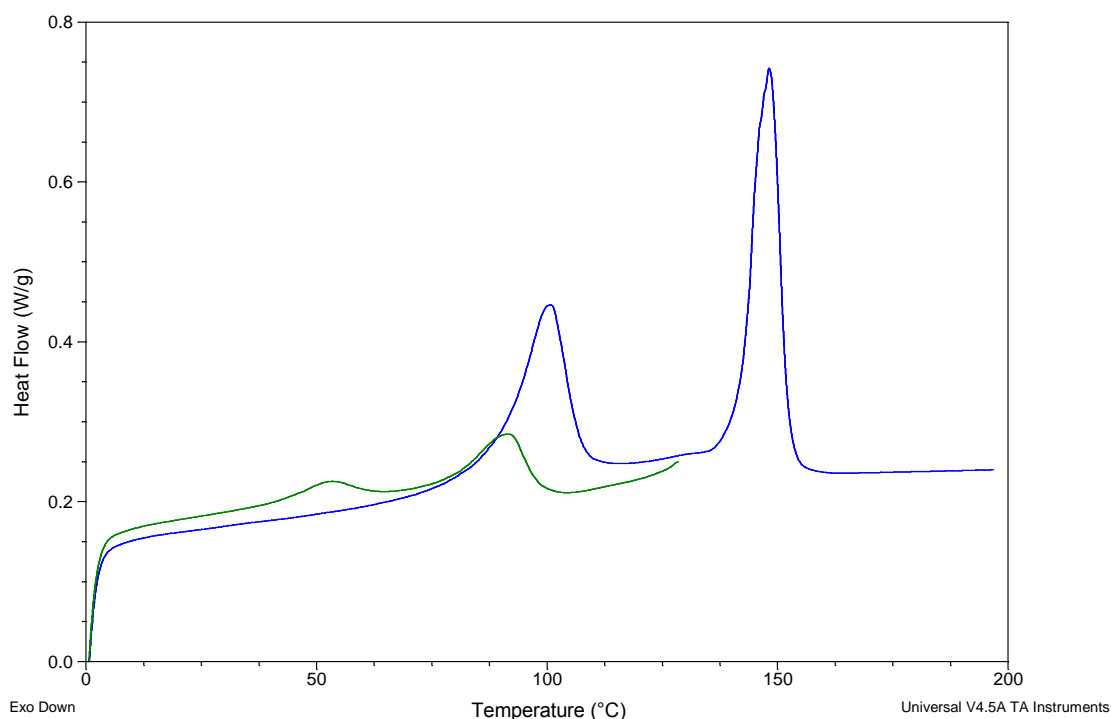


Figura 3.17 Scansione DSC della membrana nanofibrosa di copolimero 70/30: primo riscaldamento (in verde) da 0°C a 130°C ad una velocità di 10°C/min, raffreddamento da 130°C a 0°C ad una velocità di 10°C/min, secondo riscaldamento (in blu) da 0°C a 200°C ad una velocità di 10°C/min.

Nella scansione DSC rappresentata in **Figura 3.17** il primo riscaldamento è stato programmato per non arrivare alla temperatura di fusione, ma fermare il riscaldamento delle nanofibre alla temperatura di 130°C (simile al processo di Cura). Fino a questo valore la curva verde, relativa al primo riscaldamento, segue lo stesso andamento

osservato nel grafico precedente. Una volta raffreddato il campione, la curva blu, relativa al secondo riscaldamento mostra ancora l'incremento della fase ferroelettrica esibendo lo stesso andamento osservato nel termogramma relativo al copolimero 70/30 in *pellet*. A questo punto è importante considerare il processo dell'elettrofilatura, che determina questo comportamento termico. Data la rapida solidificazione, dovuta al lungo percorso a spirale delle nanofibre fra ago e collettore e all'evaporazione rapida del solvente, i dipoli tipici della fase cristallina β vengono bloccati in una conformazione disordinata. Tuttavia in entrambi i casi la fase ferroelettrica dopo aver subito una netta riduzione, una volta superata la temperatura di Curie riacquista la sua forma originale. Il ciclo di cura gioca un ruolo fondamentale in quanto oltre a fare in modo che avvenga il processo di reticolazione determina un notevole guadagno in termini di quantità di fase ferroelettrica.

3.3 Produzione L2 e P2

Grazie agli studi precedenti è stata fatta chiarezza sui fenomeni termici che avvengono durante i vari trattamenti e, di conseguenza, sono state adottate delle soluzioni al fine di rendere il processo di produzione efficiente e ripetibile. Quindi è ora possibile fare un passo avanti verso la produzione di GLARE vero e proprio, ed è proprio l'obiettivo del processo di laminazione **L2** che prevede l'inserimento dei due elettrodi prima del processo di cura. Questi elettrodi sono realizzati, come nel processo **L1**, in rame; tuttavia vengono inseriti prima di applicare il ciclo di cura consentendo di ottenere un FML, un materiale composto da strati di materiale composito alternati a lamine metalliche, che funziona da sensore in quanto contiene membrana piezoelettrica ed elettrodi(lamine metalliche) compresi di cavi già saldati prima della laminazione. A questo punto occorre precisare che fra i fenomeni che potenzialmente disturbano il segnale, ha un ruolo importante lo sfregamento dei cavi e/o la scarsa adesione del *tape* di rame, soprattutto in caso di vibrazione del campione; tramite l'integrazione nel laminato di cavi ed elettrodo ci si aspetta che il segnale derivante dall'effetto triboelettrico.

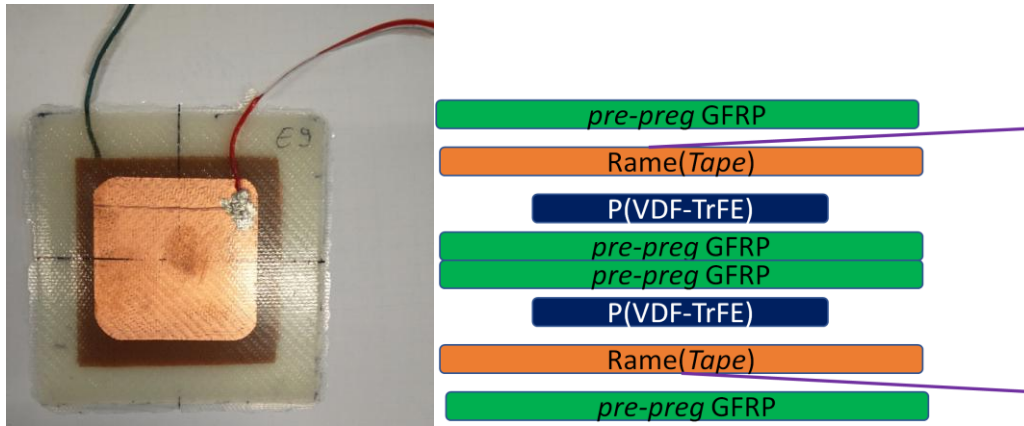


Figura 3.18 Geometria relativa al sensore prodotto mediante il processo di laminazione **L2**

Una volta laminato e curato il sensore avrà una geometria (**Figura 3.18**) differente dai campioni prodotti mediante **L1** (**Figura 3.4**), che può essere sfruttata per un miglioramento relativo al *setup* del processo di polarizzazione. Infatti i campioni di questo tipo sono stati polarizzati utilizzando il processo **P2** che prevede il collegamento diretto dei cavi rispettivamente, uno alla terra e uno al generatore, come si può vedere in **Figura 3.19**. In questo modo data la completa integrazione del sensore nel FML si dovrebbe giungere ad una diminuzione di zone critiche per quanto riguarda il fenomeno della scarica. Tuttavia la misura dello spessore, necessaria per applicare il giusto voltaggio al campione (e di conseguenza il corretto campo elettrostatico), diventa più difficoltosa; si misura lo spessore totale per poi risalire a quello relativo alle singole componenti e avere una stima dello spessore tra gli elettrodi.

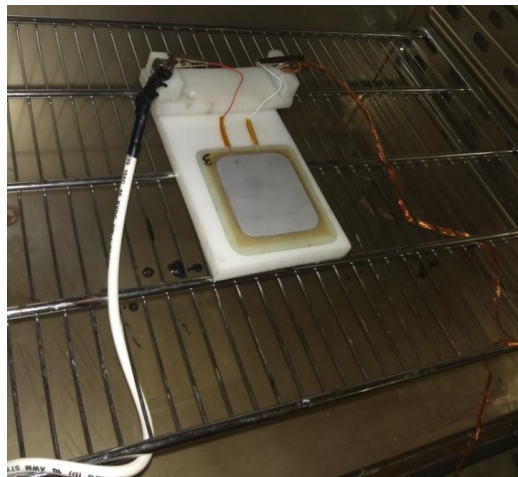


Figura 3.19 Setup relativo al processo di polarizzazione **P2**

Nel processo **P1** si applicavano 20 kV/mm mentre nel processo **P2** è stato deciso di diminuire il voltaggio a 10-15 kV/mm aumentando il rischio di diminuire il segnale ma

diminuendo quello relativo al fenomeno della scarica. Poiché inoltre siamo in presenza di un nuovo copolimero, che presenta una temperatura di Curie di 100°C, anche la temperatura scelta per svolgere il processo di polarizzazione viene adeguata :la polarizzazione nel processo **P2** è svolta a 110°C che dovrebbe garantire anche l'integrità della matrice epossidica.

3.3.1 Risultati relativi ai campioni prodotti mediante il processo L2 e polarizzati mediante il processo P2

Il comportamento dei campioni derivanti dai processi **L2** e **P2** è migliorato notevolmente in seguito alle modifiche conseguenti agli studi precedenti. La prima cosa che si nota riguarda proprio il processo di polarizzazione **P2**, durante il quale il fenomeno della scarica avviene con minore frequenza rispetto a **P1**. Uno dei fattori che ha reso possibile un processo di polarizzazione più sicuro è stata la riduzione del campo applicato: è stato osservato che già mediante l'applicazione di un campo di 10 kV/mm non si hanno significative perdite di segnale. Un altro fattore importante si identifica nella temperatura a cui si svolge la polarizzazione che è fondamentale per questo aspetto, infatti la chiave è stata proprio il cambio del copolimero da copolimero 75/25 a copolimero 70/30 che ha permesso di operare ad una temperatura sufficientemente distante dalla T_g della matrice epossidica, evitandone il rammollimento. La T_g della matrice dipende fortemente dal ciclo di cura come già illustrato nel **Paragrafo 3.2.1**, e il processo **F2** sembra funzionare bene in questo senso garantendo una reticolazione pressoché completa. Osservando la **Figura 3.20** seguente si può vedere come la T_g risultante dal ciclo di cura **F2** presenta un buon valore, di 120°C e la temperatura utilizzata in **P2** di 110°C si trovi soltanto all'inizio della transizione allo stato gommoso.

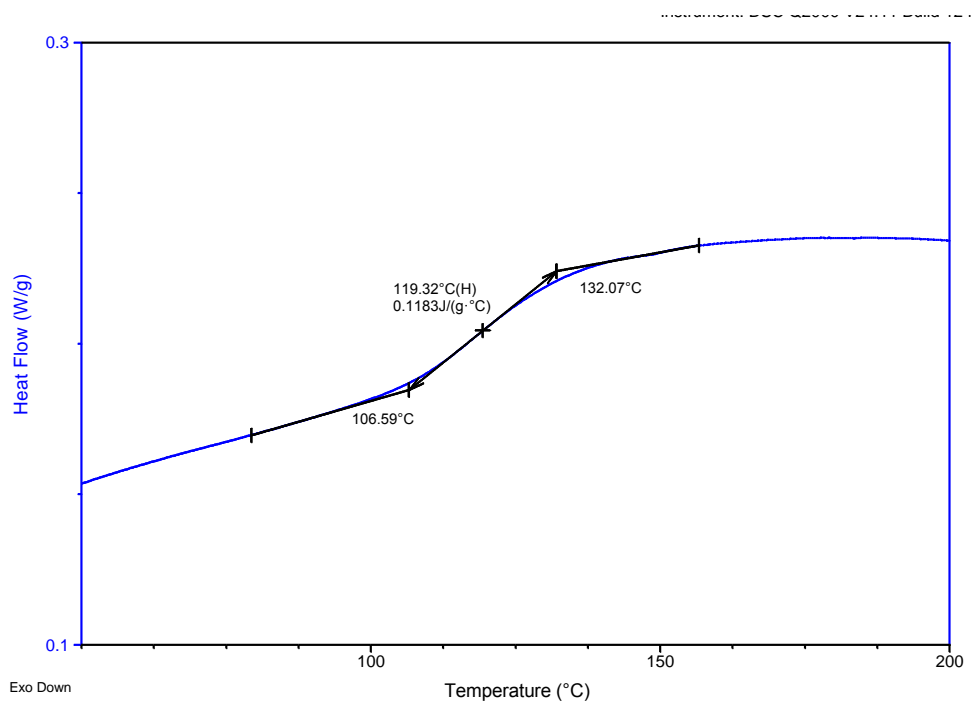


Figura 3.20 Tg relativa al sistema epossidico dopo un'accurata simulazione del ciclo di cura **F2**

Tutto ciò comporta un netto aumento nella qualità e riproducibilità dei campioni, determinante per lo studio relativo al segnale operato dai colleghi del Dipartimento di Ingegneria Industriale del gruppo del Prof. Zucchelli. Infatti, è stata sviluppata una ulteriore geometria, visibile in **Figura 3.21** oltre a quella di riferimento rappresentata in **Figura 3.18**.

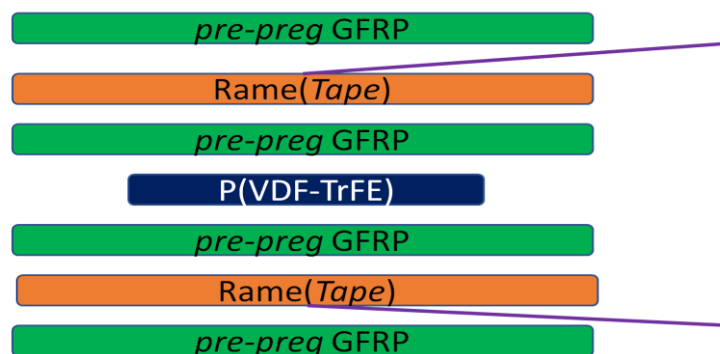


Figura 3.21 geometria alternativa con la membrana nanofibrosa inserita tra i due fogli di *pre-preg* nella parte centrale

Inserendo la membrana in mezzo ai due fogli di *pre-preg*, il segnale che ne consegue è buono ma leggermente inferiore, rispetto a quello proveniente dai campioni laminati secondo la geometria di riferimento, dove la membrana piezoelettrica è quasi a contatto con gli elettrodi. Tuttavia entrambi i segnali rimangono piuttosto rumorosi anche se in

misura nettamente inferiore rispetto ai segnali provenienti dai campioni prodotti mediante **L1**. In generale, le risposte dei campioni prodotti mediante i processi **P2** e **L2** sono state ottime, si può quindi proseguire verso il passo successivo che si identifica nel riprodurre la struttura tipica del GLARE vero e proprio.

3.4 Integrazione del copolimero 70/30 nel GLARE(L3)

Il processo di laminazione L3 si prefigge l'obiettivo di produrre campioni con una geometria del tutto analoga a quella del GLARE a partire dalla geometria risultante dal processo **L2**. A questo punto occorre precisare che il GLARE è composto dalla ripetizione di lamine di vari fogli di *pre-pregs* e di lamine di alluminio come si può vedere in **Figura 3.22.a**. Confrontando tale geometria con quella relativa ai campioni prodotti mediante **L2** si vede come sia praticamente identica, fatta eccezione per la presenza della membrana nanofibrosa. Di conseguenza il processo di laminazione **L3** prevede l'applicazione della geometria dei campioni laminati con **L2** nello strato centrale, sostituendo il *tape* in rame con una lamina di alluminio spessa 500 µm, **Figura 3.22.b**. I campioni così laminati sono stati curati utilizzando il ciclo di cura **F2**, infine polarizzati mediante **P2**. La polarizzazione in questo caso è stata effettuata sempre applicando un campo di 10 kV/mm, il fenomeno della scarica si è verificato soltanto in un campione di riferimento realizzato in GLARE classico, quindi senza membrana nanofibrosa che è stato polarizzato soltanto al fine di osservarne il comportamento. A questo punto è importante ricordare che nella produzione del GLARE a livello industriale l'alluminio subisce un trattamento superficiale di corrosione controllata, il cosiddetto "etching". Questo processo ha lo scopo di massimizzare l'adesione tra la matrice e l'alluminio per contrastare il cedimento per delaminazione del FML. Alcune lamine di alluminio inserite nei campioni costruiti secondo **L3** sono state trattate mediante un processo di etching come riportato in letteratura⁸, al fine di verificarne l'effettivo aumento delle proprietà meccaniche. Tale processo verrà approfondito nel **Paragrafo 3.5.1** relativo alle proprietà meccaniche.

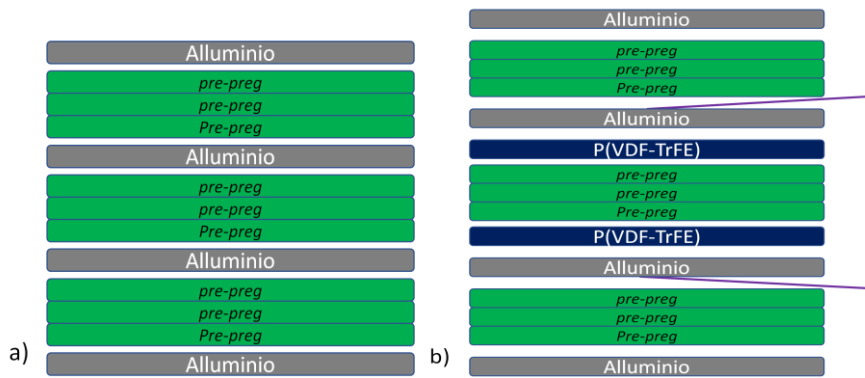


Figura 3.22 Geometria del laminato: **a)** GLARE 4/3; **b)** Campione prodotto mediante il processo di laminazione **L3**

3.4.1 Risultati relativi ai campioni prodotti mediante i processi **L3,F2,P2**

Il processo di laminazione in esame è risultato molto efficiente, in quanto praticamente tutti i campioni sono stati prodotti e polarizzati con successo, l'unico aspetto che non ha subito miglioramenti è stato il disturbo del segnale piezoelettrico, ancora esageratamente rumoroso. Allo scopo di ridurre il rumore è stata trovata una soluzione che prevede una piccola modifica del GLARE 4/3 sensorizzato. Collegando le lamine di alluminio esterne alla terra elettrica del circuito utilizzato per l'acquisizione del segnale si sottrae il segnale causato dall'effetto triboelettrico di una lamina con quello proveniente dall'altra giungendo così ad un segnale soddisfacente. Dati gli ottimi risultati provenienti dall'aggiunta dei collegamenti sulle lamine esterne si è deciso di apportare una piccola modifica alla geometria dei campioni prodotti mediante **L3**. Sulle due lamine di alluminio esterne vengono saldati altri due cavi prima di **L3**, bloccando il cavo si evitano problemi di disturbo legati allo strisciamento del cavo sulla lamina. La geometria risultante viene mostrata in **Figura 3.23.a**. Una volta riusciti a creare dei campioni riproducibili e con un segnale pulito (**Grafico 3.4**) i colleghi che si occupano dell'elaborazione del segnale sono riusciti a raccogliere dati al fine di trovare un legame matematico tra la forza applicata al momento dell'impatto e l'impulso elettrico generato.

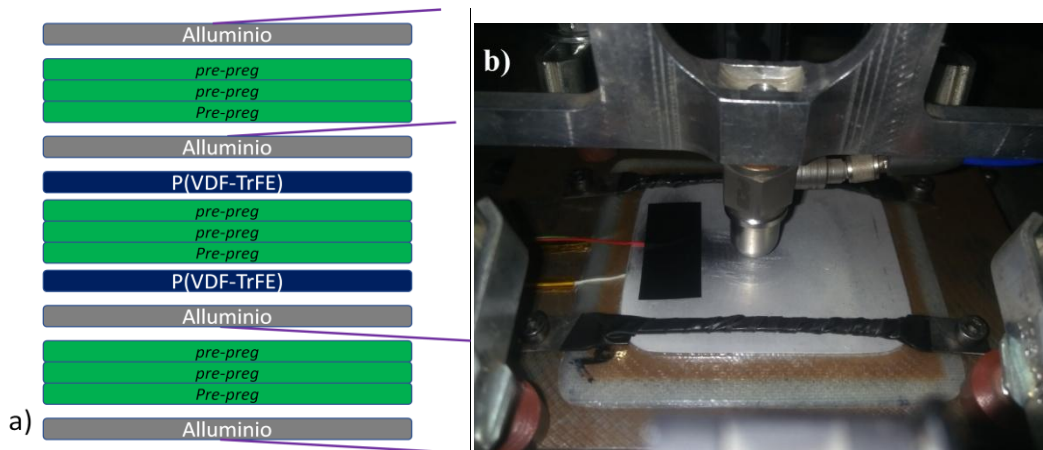


Figura 3.22 a) geometria del GLARE sensorizzato con le piastre esterne comprese di collegamenti; b) campione prodotto mediante **L3** con la successiva applicazione dei collegamenti esterni durante un test alla Drop-weight Testing Machine.

Nella **Figura 3.23.b** si può apprezzare il campione montato sul supporto sviluppato per eseguire i test mediante la *Drop-weight Testing Machine*. Questa tecnica, come precedentemente accennato, ci consente di generare impatti di forza controllata in base all'altezza da cui si fa cadere il peso; tramite una cella di carico i dati relativi alla forza applicata vengono registrati in continuo. Dall'elaborazione del segnale si è osservato che è possibile ottenere un segnale che segua linearmente la sollecitazione impartita dalla cella di carico (**Grafico 3.4.a**). A questo punto, una volta che è stato ottenuto un buon segnale è stato osservato che la risposta piezoelettrica segue linearmente il carico applicato, ed è stato dunque possibile determinare un fattore che legasse proprio la forza applicata al voltaggio generato dal sensore piezoelettrico, che solitamente è compreso tra i 5 e i 10 mV. L'operazione di *fitting* viene rappresentata nel **Grafico 3.4.b**, e conferma quanto osservato sopra: l'impulso piezoelettrico è legato alla forza applicata tramite una dipendenza lineare. Il raggiungimento di questi risultati conferma la solidità del processo di produzione ormai ottimizzato, che è stato utilizzato per tutte le laminazioni successive.

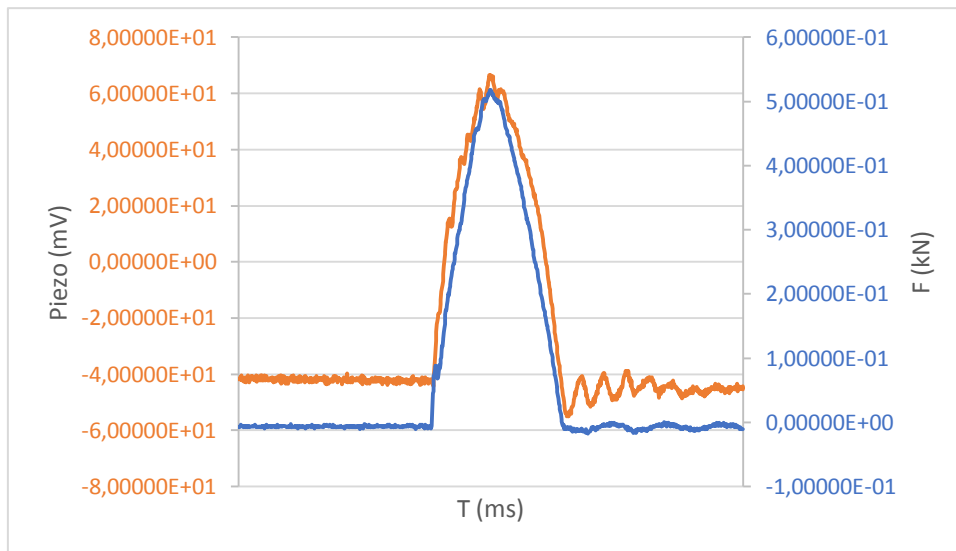


Grafico 3.4.a Prova eseguita con un impatto da 1 cm di altezza: in rosso viene rappresentata l'impulso di natura piezoelettrica e in blu la forza applicata durante l'impatto derivante dalla cella di carico

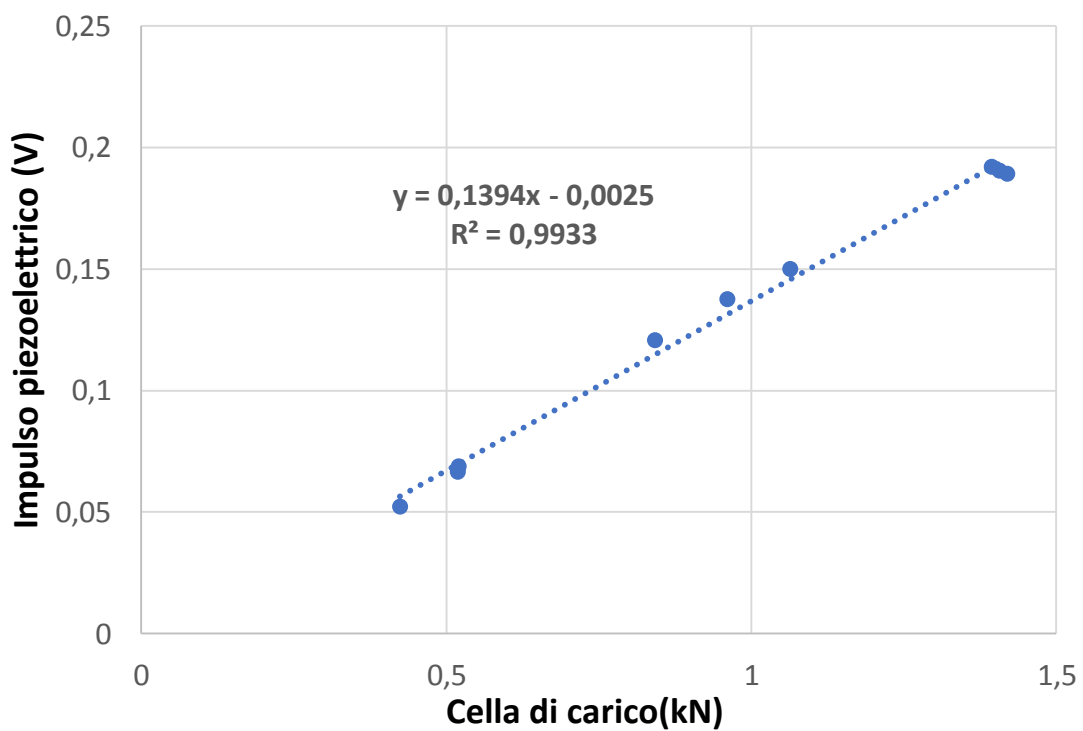


Grafico 3.4.b Operazione di fitting eseguita sui risultati di 9 impatti con forze differenti

3.5 Geometria del sensore ed effetti sulle proprietà meccaniche del Glare

Tutti i campioni di GLARE sensorizzato sono stati prodotti con i processi ottimizzati **L3, F2, P2**; tuttavia in alcuni casi hanno subito delle leggere modifiche al fine di valutare proprietà specifiche. In particolare in questo paragrafo l'obiettivo è quello di osservare come i vari costituenti del FML ne influenzano le proprietà meccaniche.

3.5.1 Etching

Come accennato nel **Paragrafo 3.4** alcuni campioni sono stati prodotti effettuando un trattamento di *etching* sulla superficie delle lamine di alluminio prima del processo di laminazione. I campioni in esame hanno subito un impatto da un metro di altezza: l'obiettivo di tale sollecitazione era quello di rompere il campione. Non ci si aspetta rottura fragile, quindi che il campione si spezzi in modo netto, ma una rottura per delaminazione. L'effetto del processo di *etching* è stato valutato proprio andando ad osservare l'entità della delaminazione una volta subito l'urto.



Figura 3.24 Osservazione della delaminazione causata dal forte impatto. **a)** Micrografia di un campione con le lamine di alluminio trattate con processo di etching **b)** fotografia di un campione con le lamine di alluminio non trattate.

Rispettivamente nella **Figura 3.24.a** viene mostrata la micrografia effettuata mediante un microscopio ottico del GLARE con le lamine di alluminio trattate mentre in **Figura 3.24.b** una semplice fotografia di un campione analogo con le lamine di alluminio non trattate. Non viene mostrata la micrografia di quest'ultimo per problemi relativi alle difficoltà nel maneggiare il campione in quanto le lamine esterne risultano completamente staccate. In particolare nella micrografia riportata si vede come la parte costituita dal GFRP presenti numerosi vuoti (parti più scure), infatti oltre ad una leggera delaminazione si vedono le cricche interne proprio al GFRP: questo significa che l'adesione tra la matrice epossidica e l'alluminio ha una forza di coesione confrontabile con quella interna del GFRP. A questo punto occorre però precisare che i difetti rappresentati dai vuoti diminuiscono significativamente le proprietà meccaniche del GFRP, e devono quindi essere rimossi. Infine dal confronto tra le due immagini si nota come il processo di *etching* risulti determinante al fine di massimizzare la coesione tra la matrice epossidica e l'alluminio. Si può quindi concludere che al fine di valutare le proprietà meccaniche di un FML l'esecuzione di tale trattamento risulta fondamentale.

3.5.2 Processo di cura in autoclave A1 per rimuovere i vuoti

Come mostrato in **Figura 3.24.a** i campioni prodotti mediante **L3** e **F2** presentano numerosi difetti, rappresentati dai vuoti al suo interno. Questi però non sono dovuti ad un grado di reticolazione troppo basso ma probabilmente ad un'insufficienza legata alla pressione applicata sui campioni durante il ciclo di cura. La strumentazione di cui siamo in possesso non ci permette di raggiungere la pressione applicata che viene indicata nel *data sheet*³³. Per verificare questa ipotesi è stato effettuata una prova del ciclo di cura in autoclave, dove si può applicare una pressione di 6 bar con facilità. Tale ciclo di cura, denominato **A1** si può osservare nel **Grafico 3.5**. Una volta curati i campioni sono state effettuate delle micrografie per osservarne i risultati (**Figura 3.25**). Come ci si aspettava i vuoti osservati dal campione curato con **F2** sono scomparsi del tutto.

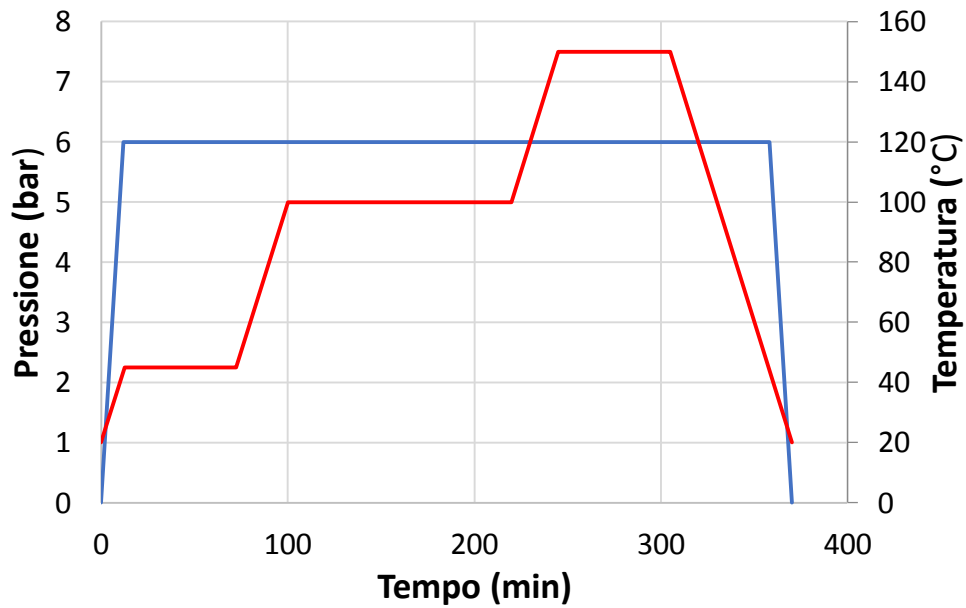


Grafico 3.5 Rappresentazione del ciclo di cura svolto in autoclave(A1)

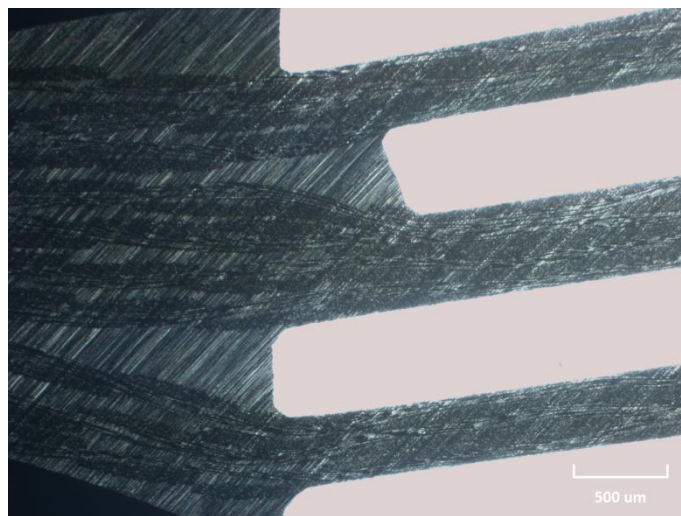


Figura 3.25 Micrografia del campione curato in autoclave (A1)

A questo punto data la somiglianza per quanto riguarda tempi e temperature tra **F2** e **A1** è evidente come la pressione rappresenti un parametro determinante per permettere alla resina epossidica, una volta fluidificata di bagnare in modo uniforme tutta la parte relativa al rinforzo integrato ed espellere l'aria in esso contenuta.

3.5.3 P(VDF-TrFE) nanofibre/film

Fin dall'inizio è stato scelto di inserire il P(VDF-TrFE) all'interno del GLARE sotto forma di nanofibre piuttosto che sotto forma di *film*, dato che generalmente quest'ultimo favorisce la delaminazione. Per verificare sperimentalmente quest'affermazione sono stati eseguiti dei test DCB (*Double Cantilever Beam*) che hanno l'obiettivo di valutare la tenacità a frattura interlaminare in modo I. In realtà trattandosi di un test preliminare ci si è limitati a considerare le forze necessarie alla propagazione della cricca, tralasciando il successivo calcolo dell'energia (G_I) necessaria all'avanzamento di cricca. Nella **Figura 3.26** seguente si può osservare come il campione, fissato ad una estremità, estremità viene delaminato durante il test: è importante precisare che i campioni di questo test presentano una cricca indotta in fase di laminazione dalla presenza di una linguetta di teflon, in modo da essere in grado di guidare la formazione iniziale della cricca stessa in un punto ben definito, e da permetterne quindi un più semplice monitoraggio..

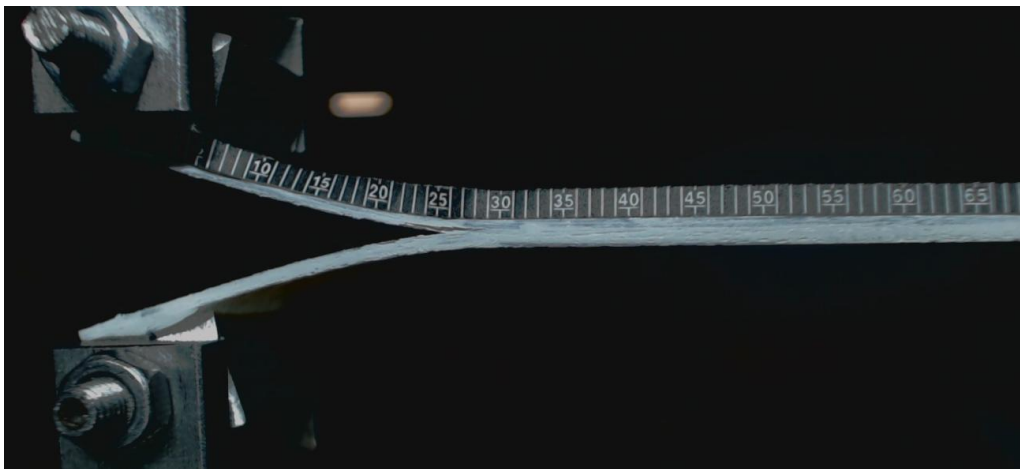


Figura 3.26 Fotogramma catturato durante il test DCB.

Infatti la cricca di delaminazione parte proprio dove sono fissati gli strati di P(VDF-TrFE), che è esattamente lo strato che siamo interessati a valutare, o nel campione di riferimento (vergine) a metà esatta dei fogli di *pre-pregs* applicati. In questo modo si ottengono dati relativi alla forza necessaria per iniziare e far proseguire la propagazione della cricca di delaminazione, rappresentata graficamente dall'avanzare dell'area delaminata lungo il righello applicato al lato del provino nel **Grafico 3.6**. In particolare si può osservare come il campione contenente il film necessita di una forza nettamente

inferiore rispetto agli altri due, tra i quali spicca il campione contenente la membrana nanofibrosa, che mostra addirittura i valori più alti. Nonostante questo sia un test preliminare, ci fornisce informazioni interessanti sull'integrazione della membrana nanofibrosa considerando la forte affinità con la matrice epossidica dimostrata in questo test.

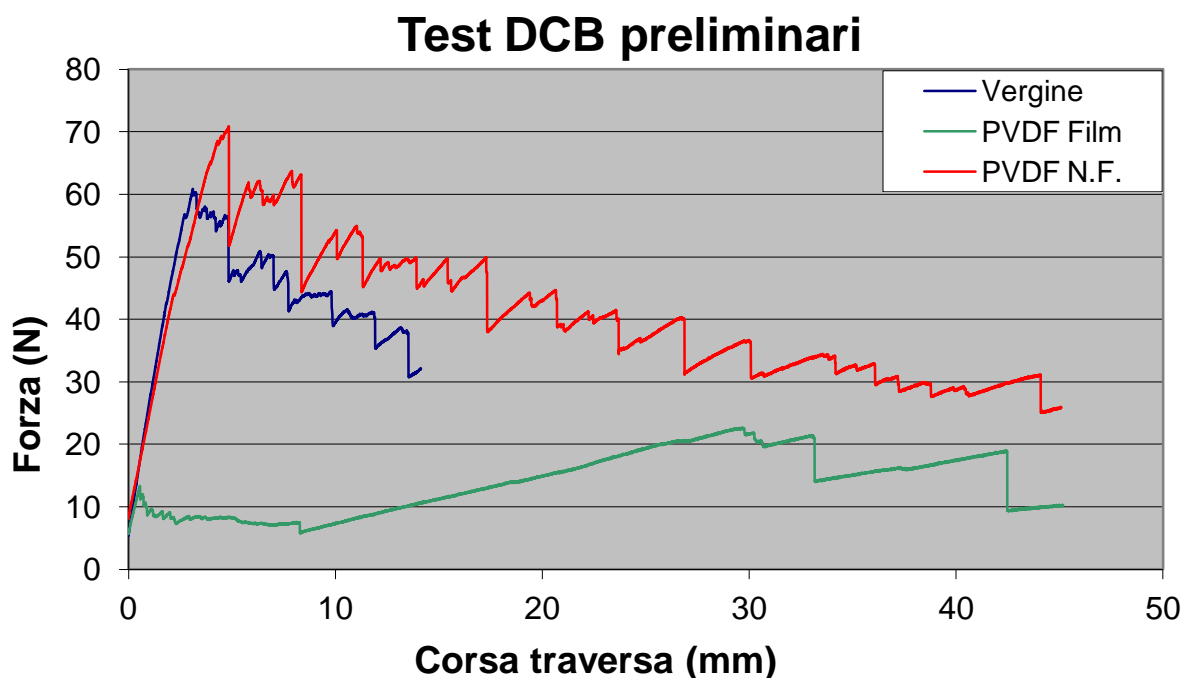


Grafico 3.6 Risultati relativi al test DCB per: il campione vergine composto soltanto da GFRP (blu), il campione composto da strati di GFRP e film di P(VDF-TrFE) nel mezzo (verde), il campione composto da strati di GFRP e membrana nanofibrosa di P(VDF-TrFE) nel mezzo (rosso)

3.5.4 Considerazioni sulla geometria del sensore

Dai risultati relativi ai test DCB sopra riportati si vede come la membrana nanofibrosa aumenti la tenacità a frattura se inserita fra due fogli di *pre-preg*. Nella geometria di riferimento, secondo la quale è stata realizzata la maggioranza dei campioni, la membrana nanofibrosa si trova tra un foglio di *pre-preg* e una lamina di alluminio. Quindi, alla luce dell'incremento della resistenza a delaminazione del GLARE 4/3 con sensore integrato è necessario prendere in considerazione una geometria che preveda la membrana nanofibrosa integrata tra due fogli di *pre-preg*. Una geometria che presenta questa caratteristica è già stata sperimentata nel processo ed è illustrata in **Figura 3.21**

al **Paragrafo 3.3.1**. A questo punto è sufficiente inserire questa geometria nello strato centrale del GLARE 4/3, originando la geometria rappresentata in **Figura 3.27**. In precedenza era stata già osservata una piccola riduzione del segnale piezoelettrico probabilmente dovuta al dimezzamento delle membrane nanofibrose e dall'aumento della distanza con gli elettrodi. Al fine di comprenderne appieno il comportamento piezoelettrico, campioni con questa geometria saranno oggetto di studi futuri considerando la possibilità che la trasformazione del GLARE in uno *smart material* potrebbe anche aumentarne le proprietà meccaniche, già notevoli.

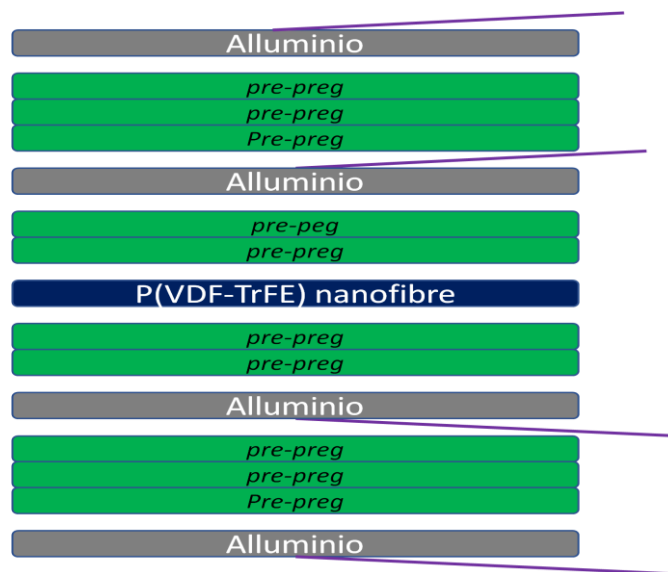


Figura 3.26 Nuova geometria Glare 4/3 con sensore integrato

Capitolo 4 - Conclusioni

Nel presente elaborato di tesi è stato condotto uno studio volto ad ottimizzare l'integrazione di una membrana nanofibrosa di copolimero P(VDF-TrFE) nel GLARE (*Glass Laminate Aluminium Reinforced Epoxy*) al fine di sensorizzarlo. In particolare, nelle fasi iniziali si è studiata la possibilità di produrre un sensore piezoelettrico integrato in GFRP (*Glass Fiber Reinforced Polymers*) a matrice epossidica. Si sono presentati dei problemi relativi al processo di polarizzazione (formazione di scariche elettriche) e, in fase di test, rilevamento di segnale piezoelettrico fortemente disturbato da segnale di natura triboelettrica, ovvero non associata alla sollecitazione meccanica subita. Il primo problema è stato risolto in modo definitivo grazie al passaggio dal copolimero P(VDF-TrFE) 75/25 al copolimero 70/30 che, grazie ad una temperatura di Curie (T_C) inferiore, permette di condurre la polarizzazione ad una temperatura minore, allontanandosi dalla temperatura di transizione vetrosa (T_g), in prossimità della quale è più probabile avere problemi di “scarica”, oltre a poter impiegare un campo elettrico minore in fase di polarizzazione. Successivamente è stata affrontata la problematica del segnale triboelettrico, che è stato risolto collegando alla terra elettrica del sistema d'acquisizione le piastre metalliche esterne del GLARE. Una volta superati questi problemi è divenuto possibile produrre GLARE sensorizzato che, una volta polarizzato, è in grado di generare un segnale pulito e linearmente proporzionale alla sollecitazione meccanica ricevuta. Mediante un approfondimento sullo studio del segnale si è potuto osservare che la sua intensità dipende anche dallo stato d'integrità del materiale; tuttavia sono necessari supplementi d'indagine in tal senso. Dato il buon funzionamento del sensore si è passati ad una valutazione dell'effetto che ha l'integrazione della membrana nanofibrosa di P(VDF-TrFE) sulle proprietà meccaniche del GLARE all'impatto. I primi test eseguiti su una piattaforma *Drop-weight Test Machine*, fino a rottura dei campioni, sono stati completati dall'acquisizione di micrografie relative alla zona d'impatto dove si è osservata una preoccupante quantità di vuoti. Si è risolto, quindi, eseguendo il ciclo di cura in autoclave, che grazie all'applicazione di pressione esterna è capace di rimuovere i vuoti. Per valutare l'adesione tra la matrice epossidica e la membrana nanofibrosa sono stati eseguiti dei test DCB (*Double Cantilever Beam*) “preliminari”, effettuati su

laminati compositi GFRP curati in forno. L'uso di P(VDF-TrFE) in forma nanofibrosa non determina un calo di adesione interlaminare, come avviene nel caso dell'uso di film, dimostrando la non influenza negativa sulle proprietà del GLARE. In conclusione si può affermare di essere riusciti nell'intento di creare un processo di produzione solido e ripetibile che garantisce la produzione di GLARE sensorizzato, adatto allo *Structural Health Manufacturing* (SHM). Saranno tuttavia necessari ulteriori studi riguardanti l'elaborazione del segnale per poter sviluppare appieno le potenzialità del presente sistema multicomposito.

Capitolo 5 - Parte sperimentale

5.1 Materiali e reagenti

I copolimeri 75/25 e 70/30 sono entrambi copolimeri del P(VDF-TrFE) che si differenziano per la percentuale molare dei monomeri presenti nella macromolecola (75%mol e 70%mol di VDF, rispettivamente). Entrambi i copolimeri sono stati gentilmente forniti da SOLVAY, Bollate (MI).

Il tessuto di fibra di vetro pre-impregnato con matrice epossidica (*pre-preg*) usato per la produzione dei campioni in laminato composito è il VV192T-IMP503Z (tessuto twill, resina Impregnatex).

I vari materiali utilizzati per la costruzione degli elettrodi si distinguono in lamina di alluminio, cavi resistenti ad alte temperature e *tape* di rame. La lamina di alluminio ha uno spessore controllato di 0,5 mm, i cavi resistenti ad alta temperatura presentano invece soltanto una guaina specifica per questo tipo di utilizzo. Si tratta comunque di materiali di uso comune e quindi facili da reperire.

I solventi utilizzati in elettrofilatura quindi acetone e dimetilformammide(DMF) sono stati acquistati dalla Sigma Aldrich e sono stati utilizzati entrambi senza ulteriori purificazioni.

5.2 Metodi e strumenti

5.2.1 Laminazione

I campioni non sono stati prodotti tutti mediante lo stesso processo di laminazione in quanto si è dovuto adattare tale processo alle varie problematiche emerse relative alle varie produzioni. I processi di laminazione si possono distinguere in **L1**, **L2** e **L3** dove L1 rappresenta il processo di integrazione preliminare e diventa progressivamente più evoluto fino ad arrivare ad **L3**. Tutti questi processi prevedono l'utilizzo della tecnica

del sacco a vuoto che necessita di un sacco realizzato in materiale polimerico resistente ad alte temperature e una pompa da vuoto. Il tubo, collegato alla pompa viene inserito nel sacco e sigillato con una pasta incollante, in grado di garantire una chiusura ermetica. Una volta messa in funzione la pompa il sistema è pronto per il ciclo di cura.

- **Laminazione preliminare L1**

Si portano a dimensione due fogli di *pre-preg* (6x6cm) e due di membrana nanofibrosa (2x2cm). Si sovrappongono i due fogli di *pre-preg* al fine di ottenere un laminato doppio su cui applicare i due fogli di membrana nanofibrosa esattamente al centro di ognuna delle due facce. A questo punto si appoggia il composito su una piastra di alluminio rivestita in Teflon per far sì che la rimozione del campione dopo il ciclo di cura risulti agevole; si ricopre poi la parte superiore dei campioni con lo stesso materiale per far sì che non si attacchi alla superficie del sacco, quindi il campione viene curato secondo il ciclo **F1**(vedere **Grafico 3.1** presente al **paragrafo 3.1.2** del **capitolo 3**) e polarizzato secondo il processo **P1**(vedere **Paragrafo 5.2.2** del presente Capitolo). Infine si preparano gli elettrodi saldando due cavi su due pezzi di *tape* di rame 4x4 cm; si applicano quindi tali elettrodi su ognuna delle due facce del campione in modo che risultino anch'essi centrati.

- **Laminazione L2**

Si preparano gli elettrodi ritagliando due pezzi di *tape* di rame, uno di dimensioni 5x5 cm e l'altro di 4x4 cm, facendo attenzione ad effettuare dei raccordi sugli angoli (smussature). Sulla superficie dei due fogli di rame così formati si fissano due cavi resistenti alle alte temperature mediante saldature allo stagno. Una volta pronti gli elettrodi si portano a dimensione due fogli di *pre-preg* (7x7 cm) e due di membrana nanofibrosa (5x5 cm). Si sovrappongono due fogli di *pre-preg* al fine di ottenere un laminato doppio su cui applicare i due fogli di membrana nanofibrosa esattamente al centro di ognuna delle due facce. Si sovrappongono poi gli elettrodi su entrambe le membrane nanofibrose in modo che siano anch'essi centrati, infine si ricoprono entrambi gli elettrodi con un foglio di *pre-preg*. Si appoggia quindi il FML su una piastra di alluminio rivestita in Teflon in modo che l'elettrodo più grande sia rivolto verso tale piastra, si ricopre poi la parte superiore dei campioni con lo stesso

materiale e si applica la tecnica del sacco a vuoto. Il campione viene poi curato secondo il ciclo **F2**(vedere **Grafico 3.3** presente al **paragrafo 3.2.1.4** del **capitolo 3**) e polarizzato mediante il processo **P2**(vedere **Paragrafo 5.2.2** del presente **Capitolo**).

• Laminazione **L3**

Si preparano gli elettrodi tagliando quattro lamine di alluminio 6x7 cm, facendo attenzione ad effettuare dei raccordi sugli angoli al fine di evitare geometrie spigolose (a questo punto si effettua il processo di *etching*, se previsto). Sulla superficie di due delle quattro lamine di alluminio così formate si fissano due cavi resistenti alle alte temperature mediante saldature specifiche per l'alluminio. Una volta pronti gli elettrodi si portano a dimensione otto fogli di *pre-preg* (8x9 cm) e due di membrana nanofibrosa (7x8 cm). Si sovrappongono i vari fogli di *pre-preg* che sono previsti adiacenti dalla geometria finale in modo da formare tre laminati di cui due dovranno contenere tre fogli di *pre-preg* e l'altro soltanto due. A questo punto si effettua la laminazione sovrapponendo dal basso verso l'alto: lamina di alluminio, laminato con tre fogli di *pre-preg*, lamina di alluminio con cavo saldato, membrana nanofibrosa, laminato con due fogli di *pre-preg*, membrana nanofibrosa, lamina di alluminio con cavo saldato, laminato con due fogli di *pre-preg*, lamina di alluminio. Si appoggia quindi il FML su una piastra di alluminio rivestita in Teflon, si ricopre poi la parte superiore dei campioni con lo stesso materiale e si applica la tecnica del sacco a vuoto. Il campione viene poi curato secondo il ciclo **F2** (vedere **Grafico 3.3** presente al **paragrafo 3.2.1.4** del **capitolo 3**) e polarizzato mediante il processo **P2** (vedere **Paragrafo 5.2.2** del presente **Capitolo**).

5.2.1.1 Etching

Al fine di effettuare il processo di corrosione controllata tipico dell'*etching* è stata preparata una soluzione composta per il 48%(w/w) da H₂O, 37%(w/w) da H₂SO₄, 15%(w/w) da FeSO₄⁸. Le lamine di alluminio sono state tenute immerse nella soluzione per circa 10 min a 60 °C, successivamente si effettua un lavaggio con acqua fredda e

una volta asciugata la lamina è pronta per l'utilizzo.

5.2.2 Polarizzazione

Il processo di polarizzazione è stato effettuato applicando un opportuno campo elettrostatico mediante un generatore di alta tensione, contemporaneamente mantenendo il campione in forno alla temperatura operativa richiesta. Sono stati effettuati due processi di polarizzazione: il primo, denominato P1, di tipo preliminare; il secondo, denominato P2, ottimizzato sulla base dei risultati ottenuti in P1 .

- Polarizzazione **P1**

Una volta che il forno ha raggiunto la temperatura operativa di 120°C si inserisce il campione e il relativo *setup* (**Figura 3.7.a** presente al **paragrafo 3.1.5** del **capitolo 3**), caratterizzato da un cilindro di ottone collegato al generatore e poggiato al centro del campione, che a sua volta è poggiato su una piastra metallica collegata a terra.

Dopo un'attesa di 30 minuti per essere sicuri che il campione giunga all'equilibrio termico, il voltaggio applicato viene lentamente portato al valore di 20kV/mm. A questo punto si attendono 10 minuti, e si raffredda con l'ausilio di una pistola ad aria compressa per 20 minuti mantenendo il voltaggio applicato. Si può ora azzerare il voltaggio applicato sul campione, ormai giunto ad una temperatura prossima a quella ambiente(**Grafico 5.1**).

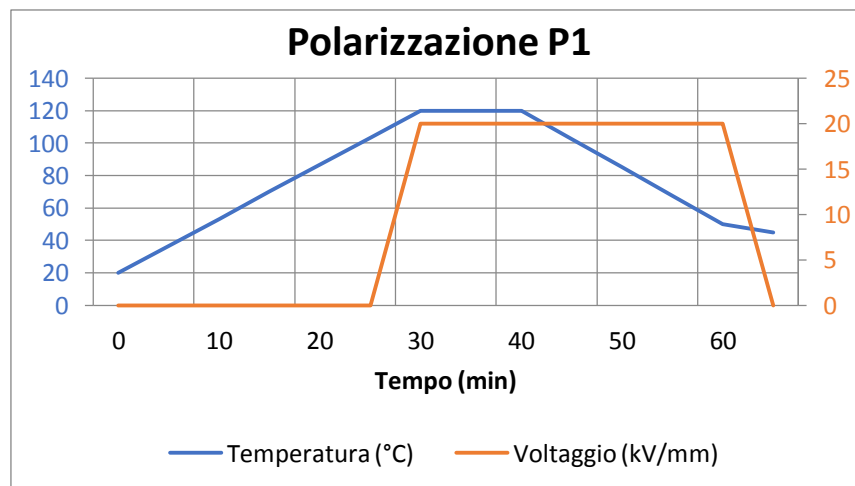


Grafico 5.1 Rappresentazione del voltaggio e della temperatura applicati nel processo di polarizzazione **P1**

- Polarizzazione **P2**

Una volta che il forno ha raggiunto la temperatura operativa di 110°C si inserisce il campione e il relativo *setup* (Figura 3.19 presente al paragrafo 3.3 del capitolo 3), caratterizzato da un sostegno in Teflon compreso di morsetti, a cui vengono collegati i cavi uscenti dal campione relativi allo strato contenente il nano-tessuto; i due morsetti vengono collegati a loro volta, uno alla terra elettrica del sistema e uno al generatore. Dopo un'attesa di 30 minuti per essere sicuri che il campione giunga all'equilibrio termico, il voltaggio applicato viene lentamente portato al valore di 10-15kV/mm. A questo punto si attendono 10 minuti, e si raffredda con l'ausilio di una pistola ad aria compressa per 20 minuti mantenendo il voltaggio applicato. Si può ora azzerare il voltaggio applicato sul campione, ormai giunto ad una temperatura prossima a quella ambiente (Grafico 5.2).

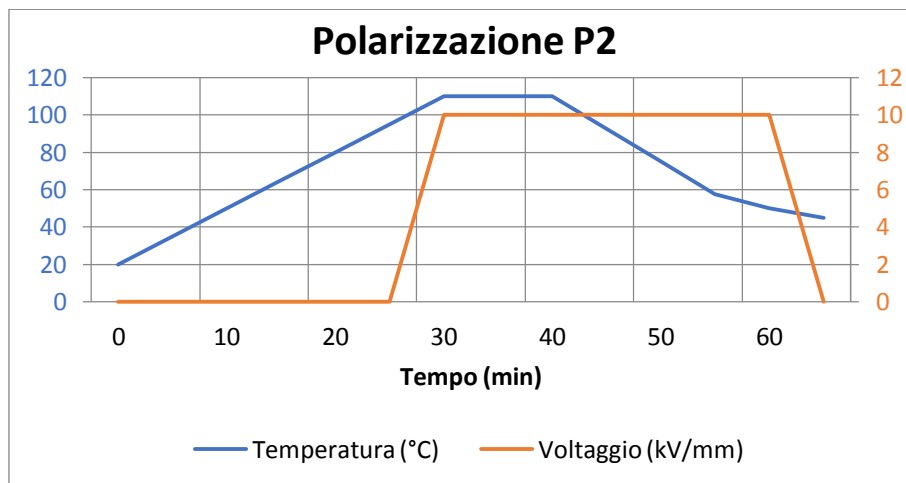


Grafico 5.2 Rappresentazione del voltaggio e della temperatura applicati nel processo di polarizzazione **P2**

5.2.3 Soluzione polimerica ed elettrofilatura

La macchina impiegata per la produzione della membrana nanofibrosa è una Lab Unit, prodotta dalla Spinbow, con testa traslante multi-ago e collettore costituito da un rullo rotante rivestito con carta da forno. La soluzione elettrofilata è composta da P(VDF-TrFE) per il 20% (w/w), acetone per il 44%(w/w) e dimetilformammide (DMF) per il 36% (w/w). I parametri di elettrofilatura sono riportati in **Tabella 3.1** del **Paragrafo 3.1.3, Capitolo 3**.

5.2.4 Analisi e test

Il copolimero P(VDF-TrFE) 70/30 in granuli è stato sottoposto ad analisi ATR (riflettanza totale attenuata), modello Alpha della Bruker.

La membrana nanofibrosa prodotta è stata caratterizzata morfologicamente mediante microscopia elettronica (SEM, modello Pro X della Phenom).

Lo studio relativo al comportamento termico del P(VDF-TrFE) e l'ottimizzazione del ciclo di cura del *pre-preg* sono stati effettuati mediante analisi DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), strumento DSC Q2000 della TA *Instruments*.

I test d'impatto sono stati effettuati mediante una piattaforma *drop-weight* che permette di generare urti di forza controllata su un campione fissato sulla base. Tali urti vengono regolati con l'altezza da cui si lascia cadere la zavorra, dotata di una punta stondata,, sul campione in esame. In questo modo si generano impatti con forze nell'ordine dei kN rilevati dalla cella di carico collegata alla zavorra responsabile dell'impatto.

Le sezioni dei provini impattati sono state osservate mediante microscopio ottico Zeiss, previa lappatura delle superfici.

I test DCB (*Double Cantilever Beam*) sono stati eseguiti utilizzando una macchina INSTRON 8033, dotata di cella di carico da 1 kN, pre-carico di 5 N, velocità 3 mm/min. La propagazione della cricca è stata filmata mediante videocamera Logitech.

Capitolo 6 - Bibliografia

1. Fan, H. B. & Yuen, M. M. F. Material properties of the cross-linked epoxy resin compound predicted by molecular dynamics simulation. **48**, 2174–2178 (2007).
2. Castanedo, C. I. *et al.* Delamination detection and impact damage assessment of GLARE by active thermography. *Int. J. Mater. Prod. Technol.* **41**, 5 (2011).
3. Maria, M. Advanced composite materials of the future in aerospace industry. *Incas Bull.* **5**, 139–150 (2013).
4. Wu, G. & Yang, J. M. The mechanical behavior of GLARE laminates for aircraft structures. *Jom* **57**, 72–79 (2005).
5. Ou, Y. *et al.* Mechanical characterization of the tensile properties of glass fiber and its reinforced polymer (GFRP) composite under varying strain rates and temperatures. *Polymers (Basel)*. **8**, (2016).
6. Veljić, D. M. *et al.* Experimental and numerical thermo - mechanical analysis of friction stir welding of high - strength aluminium alloy. *Therm. Sci.* **18**, S29–S38 (2014).
7. Lesuer, D. R. Experimental investigations of material models for Ti-6Al-4V and 2024-T3. *Faa DOT/FAA/AR*, 1–36 (1999).
8. Prolongo, S. G. Ñ. & Uren, A. Effect of surface pre-treatment on the adhesive strength of epoxy – aluminium joints. **29**, 23–31 (2009).
9. Gatea, S., Ou, H., Lu, B. & McCartney, G. Modelling of ductile fracture in single point incremental forming using a modified GTN model. *Eng. Fract. Mech.* **186**, 59–79 (2017).
10. Roemer, J., Pieczonka, L., Szwedo, M., Uhl, T. & Staszewski, W. J. Thermography of Metallic and Composite Structures-review of applications. *NDT.net* **18**, (2013).
11. Lau, K. T., Yuan, L., Zhou, L. M., Wu, J. & Woo, C. H. Strain monitoring in FRP laminates and concrete beams using FBG sensors. *Compos. Struct.* **51**, 9–20 (2001).
12. [Http://www.com-sens.eu/fbg-sensing-principle](http://www.com-sens.eu/fbg-sensing-principle). Sensing Principle.
13. Rao, M., Bhat, M. & Murthy, C. Structural Health Monitoring (SHM) Using Strain Gauges, PVDF Film. *Proc. Natl. Semin. Non-*

- Destructive Eval.* 333–337 (2006).
14. Zhou, Z. L. *et al.* Experimental study on the location of an acoustic emission source considering refraction in different media. *Sci. Rep.* **7**, 1–13 (2017).
 15. Moreno-Gomez, A. *et al.* Sensors Used in Structural Health Monitoring. *Arch. Comput. Methods Eng.* **25**, 901–918 (2018).
 16. Ohno, K. & Ohtsu, M. Crack classification in concrete based on acoustic emission. *Constr. Build. Mater.* **24**, 2339–2346 (2010).
 17. Vijaya, M. S. *Piezoelectric materials and devices.* (2009). doi:10.1016/B978-1-85617-745-0.00001-2
 18. American Piezo. Pooling. at <<https://www.americanpiezo.com/piezo-theory/piezoelectricity.html>>
 19. Lionetto, F., Licciulli, A., Montagna, F. & Maffezzoli, A. Piezoceramici: Guida introduttiva al loro utilizzo. *C e Ca* **34**, 107–127 (2004).
 20. Contents, S. & Class, P. *Polymer Data Handbook.* (1999). doi:10.1021/ja907879q
 21. Treccani. Definizione polimeri fluorurati. at <<http://www.treccani.it/enciclopedia/polimeri-fluorurati/>>
 22. Guiot, J., Ameduri, B. & Boutevin, B. Radical homopolymerization of vinylidene fluoride initiated by tert-butyl peroxyvalate. Investigation of the microstructure by ¹⁹F and ¹H NMR spectroscopies and mechanisms. *Macromolecules* **35**, 8694–8707 (2002).
 23. Oliveira, F. *et al.* Process influences on the structure, piezoelectric, and gas-barrier properties of PVDF-TrFE copolymer. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **52**, 496–506 (2014).
 24. Ruan, L. *et al.* Properties and applications of the β phase poly(vinylidene fluoride). *Polymers (Basel)*. **10**, 1–27 (2018).
 25. Nunes, J. S. *et al.* Piezoelectric and optical response of uniaxially stretched (VDF/TrFE) (75/25) copolymer films. *Adv. Mater. Forum Iii, Pts 1 2* **514–516**, 945–949 (2006).
 26. Maccaferri, E. Studio di membrane nanofibrose ottenute da elettrofilatura di Poliarammidi per il rinforzo di materiali compositi. (2015).
-

27. Bhardwaj, N. & Kundu, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol. Adv.* **28**, 325–347 (2010).
28. Ziabari, M., Mottaghitalab, V. & Haghi, A. K. Evaluation of electrospun nanofiber pore structure parameters. *Korean J. Chem. Eng.* **25**, 923–932 (2008).
29. 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).
30. Wikipedia. electrospinning spiral. at <<https://en.wikipedia.org/wiki/Electrospinning>>
31. Wang, X., Lin, T. & Wang, X. Scaling up the production rate of nanofibers by needleless electrospinning from multiple ring. *Fibers Polym.* **15**, 961–965 (2014).
32. Zarei, H. *et al.* Low velocity impact damage assessment of GLARE fiber-metal laminates interleaved by Nylon 6 , 6 nanofiber mats. *Compos. Struct.* **167**, 123–131 (2017).
33. Impregnatex. Imp503Z Imp503Z. **120**, 6 (2015).
34. Wang, H. *et al.* Mechanical and tribological characteristics of carbon nanotube-reinforced polyvinylidene fluoride (PVDF)/epoxy composites. *RSC Adv.* **6**, 45636–45644 (2016).
35. MAFEL. Scheda tecnica MAFEL-LASVG. 315072
36. Martins, P., Lopes, A. C. & Lanceros-Mendez, S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Prog. Polym. Sci.* **39**, 683–706 (2014).