

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 tessuti nanofibrosi in
Nylon 66 con migliorata capacità di
contrasto della delaminazione**

Tesi di laurea sperimentale

Candidato

Matteo Dalle Donne

Relatore

Prof.ssa Laura Mazzocchetti

Correlatori

Dott. Emanuele Maccaferri

Prof. Loris Giorgini

Prof. Andrea Zucchelli

Anno Accademico 2019-2020

INDICE

Capitolo 1-INTRODUZIONE

1.1 Materiali compositi	1
1.1.1 Compositi laminati	5
1.1.2 Vantaggi e svantaggi dei CFRP laminati	6
1.2 Delaminazione	7
1.2.1 Meccanismi e soluzioni per contrastare la delaminazione	8
1.3 Elettrofilatura	16
1.3.1 Parametri che influenzano l'elettrofilatura	18
1.4 Blend Polimeriche	20
1.5 Compatibilizzanti per migliorare l'adesione rinforzo-matrice	21
1.6 Proprietà di NBR e Nylon 66	23
1.6.1 Proprietà NBR	23
1.6.2 Proprietà Nylon 66	24

Capitolo 2-SCOPO

Capitolo 3-Risultati e discussioni

3.1 Preparazione delle soluzioni di partenza	27
3.2 Produzione delle membrane mediante elettrofilatura	28
3.3 Impregnazione e lavaggi delle membrane nanofibrose prima dell'integrazione	31
3.4 Preparazione dei provini DCB	33
3.5 Prove meccaniche: Test DCB	35

Capitolo 4-CONCLUSIONI

Capitolo 5-PARTE SPERIMENTALE

5.1 Reagenti e materiali	52
---------------------------------	----

5.2 Metodi e strumenti	52
5.2.1 Preparazione delle soluzioni	52
5.2.2 Elettrofilatura delle membrane e loro caratterizzazione	53
5.2.3 Impregnazione delle membrane	53
5.2.4 Preparazione dei provini per test DCB	53
5.2.5 Test DCB	54
Capitolo 6-BIBLIOGRAFIA	55

Introduzione

1.1 Materiali compositi

Si definisce materiale composito un sistema costituito dall'unione di due o più componenti eterogenee, chiamate fasi, le cui proprietà e prestazioni sono progettate in modo tale da essere superiori a quelle dei materiali costituenti, singolarmente considerati.

Una delle due fasi, la matrice, costituente la cosiddetta fase continua, ha lo scopo di distribuire lo sforzo sostenuto dal composito e di trasmetterlo al rinforzo, in modo che solo un'esigua frazione del carico sia sostenuta dalla matrice, meno resistente rispetto al rinforzo.

Inoltre, la matrice protegge il rinforzo da danneggiamenti superficiali dovuti ad abrasioni meccaniche o degradazione chimica, mantiene separate le fibre tra loro in modo da evitare la propagazione di cricche tra fibra e fibra.

La seconda fase, in forma discontinua, più rigida e resistente della matrice, si chiama rinforzo; questo deve essere scelto attentamente, perché dovrà sopportare la maggior parte delle sollecitazioni meccaniche subite dal composito, andando a migliorarne la resistenza meccanica. Inoltre, è necessario che il rinforzo possa accoppiarsi in maniera ottimale con la matrice, in modo da evitare la formazione di vuoti e difetti, che comprometterebbero la resistenza del composito.

Le proprietà di un materiale composito dipendono dalle proprietà dei costituenti, dalla geometria e dalla distribuzione delle fasi. Relativamente alla fase dispersa utilizzata, si possono distinguere rinforzi di tipo particellare o di tipo fibroso; questi ultimi grazie alla loro spiccata anisotropia sono preferiti in applicazioni che richiedono elevate prestazioni meccaniche.

Si possono trovare diverse tipologie di materiali compositi, distinguibili in base ai materiali costituenti, principalmente classificabili a seconda della natura della matrice utilizzata:

- Materiali compositi a matrice metallica;
- Materiali compositi a matrice ceramica;
- Materiali compositi a matrice polimerica.

Le matrici polimeriche possono poi essere distinte in:

- Matrice termoplastica;
- Matrice termoindurente.

Matrice termoplastica: Si definiscono termoplastici quei materiali che, per riscaldamento, rammolliscono fino a diventare fluidi viscosi a cui può essere facilmente impartita una forma anche complessa, che poi si consolida per raffreddamento. Ne consegue che un manufatto in materiale termoplastico può essere raccolto, macinato e ri-riscaldato fino allo stato liquido viscoso, rimodellato in una qualsivoglia forma e consolidato per raffreddamento, ottenendo un nuovo manufatto, ovvero può essere riciclato. Tali matrici sono caratterizzate da una bassa viscosità allo stato fluido e quindi da una relativa facilità di impregnazione delle fibre.

Matrice termoindurente: un materiale termoindurente viene in genere formato mentre avviene il processo di polimerizzazione (o il suo completamento) e se dopo formatura lo si sottopone ad un riscaldamento progressivo, il materiale non raggiunge mai la condizione di fluido viscoso rimodellabile, ma a temperature molto elevate inizia a carbonizzare.

Tra le resine termoindurenti più utilizzate a uso civile ci sono quelle epossidiche.

Le resine epossidiche sono le matrici più utilizzate per i compositi in applicazioni dove sono richieste alte prestazioni. Esse sono caratterizzate da elevata resistenza agli agenti chimici, insensibilità alla corrosione e bassa sensibilità all'umidità. Quest'ultima caratteristica le distingue dalle altre matrici comunemente utilizzate per la produzione di materiali compositi che sono sensibili all'umidità, in quanto questa viene assorbita dalla resina e indebolisce i legami interfacciali matrice-fibra; si può osservare inoltre un effetto di tipo plasticizzante alle alte temperature, alle quali altre resine tendono a perdere in rigidità. [1]

Le resine epossidiche possiedono inoltre buone proprietà meccaniche e termiche e una discreta versatilità, che rende possibile lavorarle in diverse condizioni; inoltre, la facilità con cui i gruppi epossidici reagiscono con una certa varietà di gruppi funzionali rende queste resine compatibili con diversi materiali di rinforzo.

Le formulazioni relative alle resine epossidiche prevedono dei reagenti organici a basso peso molecolare, tipicamente con scheletro alifatico o aromatico e contenenti gli anelli epossidici.

I reagenti vengono poi sintetizzati con composti amminici e acidi di bisfenolo A.

Una delle resine epossidiche più comuni e utilizzate in condizioni di temperatura di esercizio moderata è quella a base di diglicidil etero del bisfenolo A (DGEBA), sintetizzato partendo dal bisfenolo A e da un eccesso di epichloridrina.

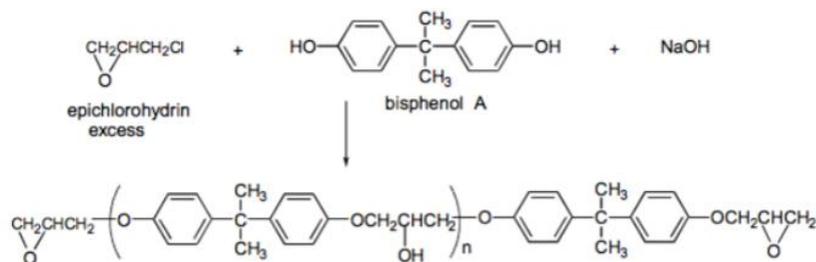


Figura 1.1 Reazione di sintesi del DGEBA

Diverse composizioni chimiche del prepolimero permettono di ottenere resine, le cui proprietà fisiche e meccaniche risultano ottimali per una determinata applicazione. Per esempio, aumentando il rapporto molare tra bisfenolo A ed epicloridrina, aumenta il peso molecolare del prepolimero e si ottengono migliori proprietà meccaniche.

Diversamente, utilizzando come base di partenza una molecola aromatica glicidilica amminica multifunzionale come il tetraglicidil-4-4'-diamminofenilmetano (TGDDM), si ottiene una resina con eccellenti proprietà meccaniche e chimiche alle temperature più elevate.

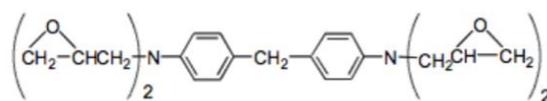


Figura 1.2 Formula chimica del TGDDM

Generalmente le resine epossidiche hanno un comportamento fragile e sensibile agli intagli; per questo motivo, per le applicazioni più estreme, le matrici epossidiche vengono modificate per aumentare la tenacità a frattura. [2]

Un'opzione può essere la diminuzione della densità di reticolazione, che si ottiene aumentando il peso molecolare del prepolimero, che avrà quindi una catena più lunga e flessibile. Per ottenere risultati migliori, si preferisce optare per un'incorporazione di particelle di gomma all'interno della matrice, le quali fungono da agente tenacizzante. [3]

Le fibre, come accennato precedentemente, sono i componenti che determinano, in modo prevalente, le proprietà meccaniche e la resistenza del composito. L'elevato rapporto tra lunghezza e diametro permette un ottimale trasferimento delle sollecitazioni alla matrice.

Quando sono sottoposte a trazione, le fibre generalmente tendono a presentare un comportamento elastico fino a rottura, presentando elevati valori di resistenza e modulo elastico, quest'ultimo confrontabile con quello dell'acciaio.

Le fibre più comunemente utilizzate per la produzione di materiali compositi sono quelle di vetro, di carbonio e aramidiche; in base alla fibra scelta possiamo classificare gli FRP (Fiber

Reinforced Polymers) in:

- GFRP (Glass Fiber Reinforce Polymers) se il rinforzo utilizzato sono le fibre di vetro;
- AFRP (Aramidic Fiber Reinforced Polymers) se il rinforzo utilizzato sono le fibre aramidiche;
- CFRP (Carbon Fiber Reinforced Polymers) se il rinforzo utilizzato sono le fibre di carbonio

Fibre di Vetro

Per quanto riguarda le fibre di vetro ne esistono di diversi tipi (E, C, D, R/S), che si differenziano principalmente a seconda del quantitativo di silice che contengono al loro interno, che va da un 55% per quelle E, a un massimo di 75% per quelle D.

I principali vantaggi dati dall'utilizzo di queste fibre sono il loro basso costo, un'elevata resistenza a trazione, agli agenti chimici e agli impatti; presentano una resistenza all'abrasione relativamente modesta, il che implica una certa cautela durante le procedure di manipolazione prima dell'impregnazione; inoltre, presentano una modesta resistenza alla fatica [4].

Fibre Aramidiche

Le fibre aramidiche sono caratterizzate da un'elevata tenacità e resistenza alle operazioni di manipolazione. La loro resistenza a compressione è di norma pari a circa 1/8 di quella a trazione; a causa dell'anisotropia della struttura della fibra, i carichi di compressione favoriscono lo snervamento localizzato, con conseguente instabilità e formazione di piegature. Le fibre aramidiche risultano sensibili all'umidità e risentono fortemente dell'esposizione alla luce, infatti un'esposizione prolungata può degradarle, con perdita della resistenza a trazione fino al 50%. La resistenza sotto carico a lungo termine è simile a quella delle fibre di vetro, ma la resistenza a trazione è più elevata, mentre la deformazione a lungo termine (rilassamento) è molto più marcata e progressiva nel tempo. Anche la resistenza a fatica flessionale è più elevata di quella delle fibre di vetro [4].

Fibre di Carbonio

Sono le fibre utilizzate per la fabbricazione di compositi ad elevate prestazioni e si distinguono per l'alto modulo di elasticità e l'elevata resistenza. Esibiscono un comportamento a rottura intrinsecamente fragile, con un assorbimento di energia relativamente modesto, anche se i carichi di rottura sono elevati.

A confronto con le fibre di vetro e con quelle aramidiche, le fibre di carbonio risultano le meno sensibili ai fenomeni di scorrimento viscoso (creep) e di fatica e sono contraddistinte da una modesta riduzione della resistenza a lungo termine.

Le fibre di carbonio sono caratterizzate da una densità relativamente bassa, ottima resistenza alla corrosione, inerzia chimica e buona conducibilità elettrica e termica. [5]

Le fibre di carbonio sono anisotrope, ovvero le proprietà del materiale variano al variare della direzione in cui sono misurate. L'anisotropia è determinata dalla struttura esagonale della grafite, alla base delle fibre di carbonio; le celle cristalline sono di tipo esagonale, con gli atomi di carbonio organizzati in strutture essenzialmente planari e disposte su diversi piani paralleli. Gli atomi di carbonio planari sono uniti da legami covalenti, di gran lunga più resistenti rispetto alle interazioni deboli di tipo Van der Waals, che si instaurano tra i diversi piani. Per tale motivo il loro modulo di elasticità e la loro resistenza sono estremamente elevati nelle direzioni contenute nei suddetti piani, mentre risultano notevolmente inferiori nella direzione trasversale. Le fibre di carbonio vengono prodotte per pirolisi di vari precursori organici a base carboniosa, come le fibre di poliacrilonitrile (PAN) o di rayon. Tramite questo processo la percentuale di carbonio viene aumentata fino ad arrivare ad oltre il 90% della composizione totale.

Per impartire un'orientazione preferenziale delle fibre lungo la direzione di applicazione del carico e accentuare l'anisotropia, le fibre di PAN subiscono un prestiro ad alta temperatura (200°C- 240°C) per 24 ore, in aria. Il reticolo cristallino ha così il tempo di assestarsi, per favorire lo sviluppo della struttura grafite orientata. Dopo quest'operazione le fibre di PAN vengono carbonizzate in atmosfera inerte, a temperature intorno ai 1500°C. La carbonizzazione elimina la maggior parte degli elementi del precursore diversi dal carbonio [4].

1.1.1 Compositi laminati

Il composito laminato consiste in un materiale multistrato, costituito da strati sovrapposti chiamati lamine, o in gergo "pelli".

Una lamina è il risultato dell'accoppiamento fibra-matrice, in cui le fibre possono essere o unidirezionali o intrecciate a formare un tessuto. [6]

La prima tipologia è altamente anisotropa, ovvero l'azione di rinforzo è localizzata solo lungo la direzione della fibra; per questa caratteristica, se si vuole ridurre l'anisotropia nel piano della lamina, si possono disporre le lamine con diversi angoli di orientazione, ottenendo così un materiale con migliori proprietà meccaniche.

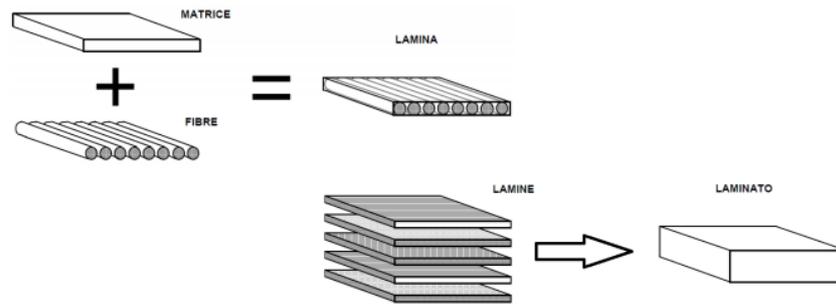


Figura 1.3 Schema struttura lamina e laminato

Il tessuto è invece ottenuto dall'intreccio regolare di fasci di fibre disposte a 0° e 90° tra loro (trama e ordito); questa soluzione permette di ottenere un rinforzo circa ortotropo. Con questa opzione si otterrà un'azione di rinforzo localizzata sul piano, mentre non sarà ottimale in direzione ortogonale.

L'anisotropia dei compositi laminati è una proprietà molto importante, che si ripercuote sulla fase di progettazione del componente e risulta cruciale poiché, attraverso un'attenta sequenza di laminazione, si possono ottenere materiali con proprietà approssimativamente isotrope, o comunque ottimizzate lungo le direzioni in cui si concentreranno le maggiori sollecitazioni.

Gli elementi che costituiscono la struttura del composito sono, in gergo, chiamati laminati, ovvero tessuti di fibre di carbonio pre-impregnati di resina parzialmente reticolata, avvolti in appositi film plastici per evitare danni o attaccamento gli uni con gli altri prima della laminazione.

Come era già stato detto precedentemente, con la sigla FRP (Fiber Reinforced Polymer) si intendono tutti quei compositi formati da una matrice polimerica abbinata a un rinforzo di tipo fibroso. I CFRPs (Carbon Fiber Reinforced Polymers), sono costituiti da una matrice polimerica generalmente termoindurente (la più utilizzata è quella epossidica per le eccellenti proprietà che sono state descritte precedentemente) e da fibre di carbonio come rinforzo.

1.1.2 Vantaggi e svantaggi dei CFRP laminati

I vantaggi connessi all'utilizzo dei CFRP rispetto ai metalli e altri tipi di FRP sono molteplici: possiedono ottime proprietà meccaniche (alto modulo elastico, elevata resistenza a trazione), sono estremamente leggeri, facili da trasportare, si possono lavorare facilmente, senza l'ausilio di particolari attrezzature e macchinari e sono esenti dalla corrosione. Inoltre, i CFRP hanno un basso coefficiente di espansione termica, sono chimicamente stabili e presentano una buona resistenza a fatica. [7]

Questi compositi però presentano anche degli svantaggi, che possono andare a minare l'affidabilità e il corretto funzionamento del materiale; questi sono rappresentati in particolare dalla delaminazione e dal damping.

Per quanto concerne il primo problema, si tratta di uno dei più probabili fenomeni di cedimento nei compositi laminati, che si presenta principalmente nelle zone interlaminari, quelle più deboli del manufatto, poiché le proprietà meccaniche sono date esclusivamente dalle caratteristiche della matrice.

Il damping invece è un fenomeno intrinseco del materiale composito, che deriva dalla sua elevata rigidità; si basa sulla capacità di un materiale di smorzare le vibrazioni, che possono andare a intaccare la vita utile di un manufatto. Infatti, tali vibrazioni si possono propagare all'interno del materiale e rappresentano una possibile fonte di danneggiamento del componente per fatica, con formazione di microdifetti (microcricche), che possono svilupparsi originando delle cricche, le quali facilitano il processo di danneggiamento per delaminazione. Sia per la delaminazione, sia per il damping esistono tuttavia diverse soluzioni, per riuscire a contrastare o a ridurre tali problematiche, che relativamente alla delaminazione verranno citate nel Paragrafo 1.2.

1.2 Delaminazione

La problematica principale connessa ai compositi laminati è la delaminazione, ovvero il distaccamento delle lamine che costituiscono il materiale, provocando un drastico calo della resistenza meccanica del composito, che si riflette in scarsa affidabilità e problemi di sicurezza e può portare al fallimento strutturale del manufatto.

Le cause della delaminazione possono essere molteplici: dalle zone soggette ad eccessive concentrazioni degli sforzi, alle microcricche che si formano all'interno della matrice, fino alla disomogeneità della superficie di contatto tra fibra e matrice. [8]

Il cedimento interlaminare può avvenire anche a seguito dell'applicazione di carichi relativamente bassi, ma ciclici nel tempo.[9] Si è stimato che un materiale composito delaminato possa perdere fino al 60% della sua rigidità, rimanendo visivamente inalterato [10]; ciò rende il fenomeno della delaminazione pericoloso e difficilmente controllabile, compromettendo l'affidabilità del manufatto.

Il comportamento del composito alla delaminazione dipende principalmente dalla facilità con la quale si può verificare l'innescò della cricca e la sua conseguente propagazione.

La presenza di difetti, poiché in prossimità di questi si concentrano le tensioni applicate, facilita l'innescò della cricca; questi difetti possono essere presenti nella matrice, in forma di micro-

vuoti derivanti dal processo di formatura, nelle fibre o anche all'interfaccia fibra matrice, nel caso vi siano dei problemi di adesione tra i due componenti. Per quest'ultimo caso si parla del fenomeno di frattura di tipo adesivo, che si manifesta con il distacco della fibra dalla matrice. Se questi difetti non sono presenti o sono limitati, l'innesco della cricca e il conseguente distacco delle lamine può avvenire dove si concentrano gli sforzi, cioè su spigoli, bordi, angoli e zone di giunzione del manufatto; oppure in corrispondenza di aree che hanno subito lavorazioni meccaniche, come taglio o foratura.

I test utilizzati per studiare il fenomeno della delaminazione si differenziano in base a come vengono applicati gli sforzi: si parla di test DCB (Double Cantilever Beam), se viene studiata la delaminazione in Modo I e viene cioè applicato uno sforzo perpendicolare alla cricca; oppure di test ENF (End Notched Flexure), se viene studiata la delaminazione in Modo II e viene cioè applicato uno sforzo parallelo alla cricca, che genera uno scorrimento tra le lamine.

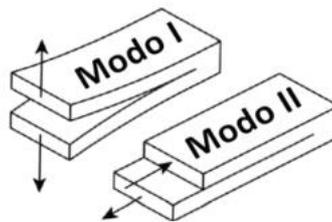


Figura 1.4 Modello di delaminazione in modo I e II

1.2.1 Meccanismi e soluzioni adottate per contrastare la delaminazione

Il problema della delaminazione, principale causa di fallimento nell'applicazione dei materiali compositi, è stato ampiamente studiato per comprenderne meccanismi e soluzioni.

Poiché la matrice è la zona meno rigida di un materiale composito e attraverso di essa la delaminazione si propaga maggiormente, molte ricerche si sono focalizzate sulla tenacizzazione della resina, ovvero sulla capacità del materiale di assorbire energia e di deformarsi, così da ritardare e ostacolare la successiva propagazione della delaminazione.

La migliore opzione è realizzare un sistema eterofasico, impiegando materiali gommosi o con un buon grado di cristallinità. [11] La scelta del miglior tenacizzante tiene conto sia della sua "resistenza" alla temperatura, sia della sua compatibilità con la matrice: queste caratteristiche, infatti, influiscono sul tipo di frattura che si verifica, come visibile in figura 1.5.

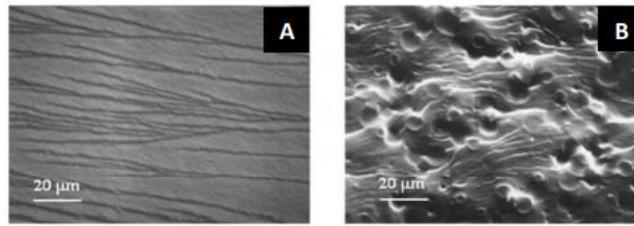


Figura 1.5 Superficie di frattura della matrice tal quale (A) e della matrice tenacizzata (B)

Nella resina pura la frattura avviene in maniera fragile, con superficie di frattura liscia, mentre, dopo la tenacizzazione, sulla superficie di rottura sono chiaramente visibili fenomeni di snervamento localizzati (frattura duttile), che ne rallentano il processo con conseguente aumento della tenacità.

È stata studiata l'aggiunta di gomma liquida, come il CTBN (acrilonitrile-butadiene carbossi-funzionalizzato) [12], o di un polimero termoplastico, come il PPO (polifenilenossido) [13], direttamente nella resina prima della fase di cura. In tal modo, durante il ciclo di cura, si assiste alla separazione di fase, con particelle di gomma o di polimero termoplastico dispersi nella matrice [14], che ne incrementano la tenacità. Lo svantaggio di questa metodica riguarda la diminuzione, anche rilevante, delle proprietà meccaniche del manufatto; nello specifico abbassa la temperatura di transizione vetrosa (T_g) ed il modulo elastico del materiale.

La tenacizzazione della resina può passare anche attraverso il processo di cura della matrice; uno studio sperimentale [15] del comportamento a delaminazione in Modo I di laminati CFRP a resina epossidica, evidenzia come variando il processo di cura (cura termica o mediante radiazioni), gli agenti di cura (ammine o anidridi nella cura termica e PES per i sistemi irradiati) sia stato possibile controllare e modificare sia il grado di adesione fibra-matrice, sia il grado di fragilità della matrice.

Per aumentare la resistenza a delaminazione di un laminato non vi è solo la tenacizzazione della matrice; un metodo alternativo è quello dello stitching. Questo si basa sostanzialmente su una "cucitura verticale", che si effettua unendo tra loro le pelli del composito prima della fase di cura e che conferisce al manufatto un aumento nella resistenza alla delaminazione. Per effettuare la cucitura si possono utilizzare diversi materiali come vetro, Kevlar e carbonio. [16] Una diversa strategia proposta è quella di utilizzare dei rinforzi a forma di U, applicati ai bordi dei compositi. Il caso è stato studiato sia analiticamente che sperimentalmente e si è potuto notare come, in un CFRP a matrice epossidica costituito da 22 strati simmetrici, un singolo rinforzo in kevlar ha comportato un aumento di resistenza del 130-140%, rispetto ai laminati vergini. [17]

Un altro metodo prevede l'utilizzo di spinotti di rinforzo, collocati perpendicolarmente lungo tutto lo spessore del laminato. [18] Lo studio di questa metodica è stato testato su provini CFRP unidirezionali a matrice epossidica spessi 3mm, sia vergini, sia con l'aggiunta degli spinotti. I test sono stati eseguiti applicando sollecitazioni sia in Modo I che in Modo II, riscontrando non solo miglioramenti per quanto concerne la resistenza alla delaminazione, ma anche la resistenza ai danni da impatto e la tolleranza ai danni post impatto del manufatto. [19]



Figura 1.6 Esempio di propagazione della cricca in laminati rinforzati con spinotti

Un'importante soluzione strutturale, soprattutto per il campo aeronautico e aerospaziale, si basa sull'utilizzo di compositi a base di resina epossidica e fibra di carbonio intrecciata tridimensionalmente. Lo studio delle proprietà meccaniche ha mostrato come queste variano considerevolmente in base ai parametri di intrecciamento; infatti, andando a variare l'angolo di intrecciamento, aumentano sia il modulo elastico che il carico a rottura. [20]

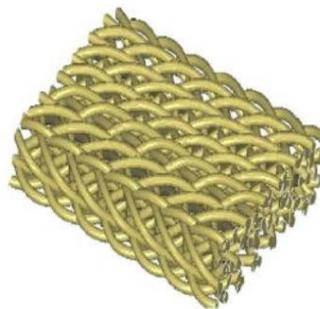


Figura 1.7 Struttura di composito intrecciato tridimensionalmente

Una tecnologia sperimentale è rappresentata dal tufting, che si basa sul rinforzo localizzato di compositi laminati, principalmente costituiti da una matrice termoindurente e un tessuto a fibra lunga. Il rinforzo viene inserito lungo l'asse z rispetto al piano e consiste in un filato generalmente di vetro o di carbonio, ottenendo una migliore resistenza del composito al taglio e soprattutto alla delaminazione. [21][22] Il tufting riprende molto i principi e le apparecchiature utilizzate nella cucitura, metodologia vista precedentemente, ma, a differenza di quest'ultima, il rinforzo viene aggiunto al composito da un solo lato.

Sfortunatamente questa tecnica è attualmente limitata a laminati prodotti mediante la tecnica VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding), una metodologia molto utilizzata per la produzione di compositi, e non può ancora essere impiegata in laminati preimpregati.

Wang e al. [23] nel loro studio hanno potuto constatare come l'inserimento, mediante tecnologia spray, di whiskers di carburo di silicio lungo l'interfaccia dei laminati compositi durante il processo di laminazione, riesca ad aumentare la tenacità alla delaminazione, fino a un 20%, sia in Modo I che in Modo II.

Un recente lavoro ha investigato come l'utilizzo del grafene possa migliorare la resistenza alla delaminazione. Questo studio [24] si fonda sulla tecnologia LIG (Laser Induced Graphene), che si basa sulla creazione di strati di grafene allineati verticalmente mediante induzione laser.

Questa fitta disposizione di strati viene trasferita da substrati di poliammide alla superficie dei preimpregnati in fibra di carbonio, per poter mantenere l'allineamento verticale, che risulterebbe molto più difficoltoso se dovessero essere disposti subito all'interno del composito. Il LIG trasferito è quindi incorporato nella regione interlaminare del composito in fibra di carbonio, andando a formare uno strato intermedio nanostrutturato. Dai test effettuati sui provini, si può notare come vi sia un aumento della resistenza alla delaminazione del 41% registrato in Modo I e del 69% nel Modo II.

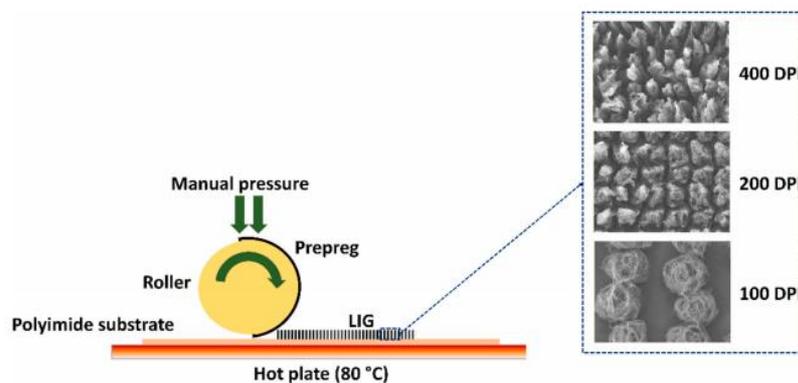


Figura 1.8 Schema del trasferimento del LIG dal substrato di poliammide al prepreg.

Un altro studio ha dimostrato l'aumento della resistenza alla delaminazione attraverso la sostituzione della matrice. Friederich et al. [25], utilizzando una matrice termoplastica a base di Polietere etere chetone (PEEK) al posto della più utilizzata resina epossidica, hanno osservato un incremento della resistenza alla frattura del 900 %, sia in Modo I che in Modo II. Tuttavia, l'utilizzo di questa matrice presenta svantaggi, quali gli alti costi di processo e

produzione e il rischio di deformazione e fusione alle alte temperature, che ne riducono l'utilizzo in determinate applicazioni industriali e commerciali.

In alternativa alla tenacizzazione della matrice, altre metodologie utilizzano l'intercalazione di particelle, film o nanofibre polimeriche, per contrastare la delaminazione nei CFRP.

L'intercalazione è di fatto una tecnica versatile e semplice, che permette sia di scegliere e combinare diversi polimeri, sia di rinforzare selettivamente le zone più deboli del composito, con la deposizione degli strati tra i prepregs nella sequenza di laminazione.

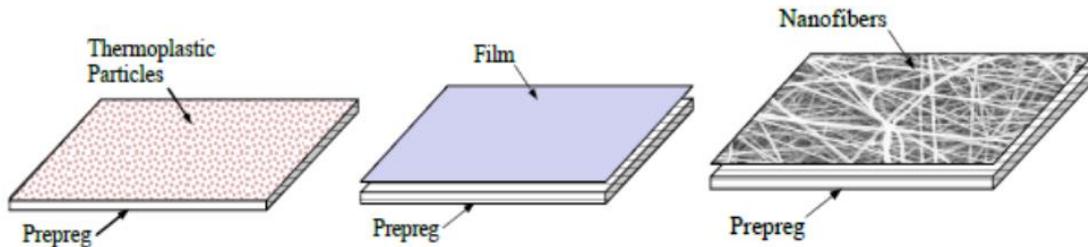


Figura 1.9 Diverse forme di materiali intercalati: particelle, film, tessuti nanofibrosi

Matsuda e al. [26], studiando la tenacizzazione indotta da un film di polietilene sulla resistenza alla frattura interlaminare in Modo I, hanno osservato che, all'aumentare dello spessore del film applicato tra gli strati del composito, aumentava anche la resistenza alla frattura.

Si può vedere come l'utilizzo di particelle di polisolfone (PSF) in CFRP a resina epossidica aumenti la resistenza alla frattura della matrice fino al 220%, rispetto alla resina vergine, [27] e come la sostituzione del PSF in forma particellare con un film del medesimo polimero abbia migliorato il rinforzo della matrice. [28] Il PSF è uno dei materiali termoplastici più conosciuti e utilizzati per il rinforzo delle resine epossidiche; durante il processo di reticolazione rimane separato dalla resina causando una separazione di fase; quando utilizzato in forma particellare, rimane sparso in tutta la matrice sotto forma di piccole sfere. [29]

L'aumento della resistenza alla frattura si deve proprio a questa separazione di fase, in quanto le concentrazioni degli sforzi causate dalle sfere di PSF originano deformazioni plastiche, assorbendo maggiore energia durante l'applicazione del carico. [30]

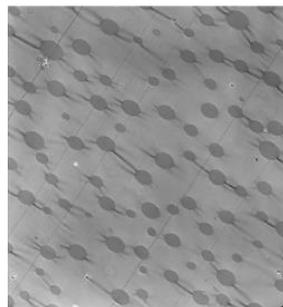


Figura 1.10 Morfologia della matrice epossidica con rinforzo particellare di PSF

Nello studio di Li et al. [31] viene confrontato l'effetto tenacizzante del film composto da PSF con quello delle nanofibre del medesimo polimero. Dai risultati è emerso un significativo aumento della resistenza a delaminazione fino al 281% per i laminati contenenti nanofibre al 5% in peso, contro l'aumento fino al 140% in quelli contenenti il film.

Le nanofibre presentano infatti caratteristiche più interessanti rispetto ad altre forme dello stesso materiale e sono al momento il maggiore oggetto di studio nella tecnica di intercalazione. Possiedono un maggior rapporto superficie/volume, elevata porosità, maggiore flessibilità e resistenza ed influiscono in maniera trascurabile sullo spessore e sul peso del composito. A differenza del film, queste caratteristiche favoriscono una migliore impregnazione del tappetino da parte della resina e quindi una migliore integrazione tra nanofibra e resina durante il ciclo di cura. Tale integrazione si traduce in una maggiore resistenza alla delaminazione tramite l'effetto bridging, ossia il rallentamento della propagazione della cricca, quando incontra e attraversa la membrana nanofibrosa.

Le nanofibre, infatti, forzano la cricca a passare attraverso diverse interfacce, con un movimento a zig-zag, che causa un aumento dell'energia necessaria alla sua propagazione.

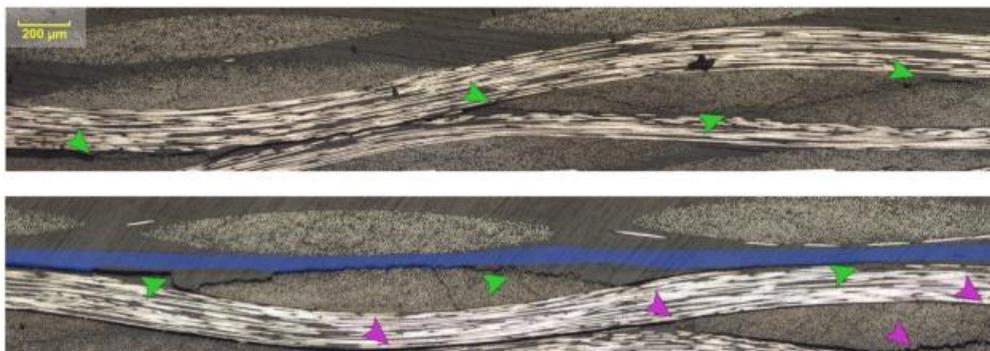


Figura 1.11 Micrografie mostranti la propagazione della cricca in provino vergine (foto sopra) e rinforzato (foto sotto) con un tappetino di nanofibre (evidenziato in blu).

Per ottenere l'effetto bridging è necessario che il polimero utilizzato presenti una temperatura di transizione vetrosa (T_g) o una temperatura di fusione (T_f), per polimeri semicristallini, superiore alla temperatura di cura applicata.

I primi a proporre l'utilizzo delle nanofibre sono stati Dzenis e Reneker, che nel loro brevetto del 2001, hanno osservato che l'integrazione di tappetini nanofibrosi, ottenuti tramite elettrofilatura, migliorava la resistenza alla delaminazione. [32] (Il processo di elettrofilatura verrà discusso dettagliatamente nel paragrafo 1.3.).

Nello studio di Fotouhi et al. [33] sono state utilizzate nanofibre di PVDF (Polivinilidene fluoruro) all'interno di un composito laminato in fibra di carbonio; è risultato un aumento della tenacità a frattura in Modo I, sia per l'inizio che per la propagazione della delaminazione, rispettivamente del 98% e del 73%.

Le proprietà di nanofibre di policaprolattone (PCL) sono state studiate da Zhang et al. [34] tramite il DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis). Una membrana ottenuta a partire da una soluzione al 15% in peso di PCL ha portato ad un aumento della resistenza alla delaminazione del composito del 92 %, rispetto al vergine.

Un'altra metodica utilizza strati di nanofibre aramidiche (ANF), che vengono depositate sulla superficie del tessuto di carbonio intrecciato, utilizzando una tecnica di rivestimento a spruzzo; si evita in tal modo l'agglomerazione e si migliorano le proprietà interlaminari dei compositi in fibra di carbonio, con un aumento della tenacità alla frattura in Modo I dell'81,6 %. Ciò è legato alla transizione della rottura interlaminare da adesiva a coesiva, grazie al rinforzo ANF.[35]

Wong et al. [36] hanno utilizzato fibre fenossidiche solubili (materiale termoplastico) per tenacizzare la matrice. Con il processo di polimerizzazione, tali fibre si mischiano alla resina epossidica e alla fine del processo si ottiene una separazione di fase. I ricercatori hanno potuto constatare che l'aggiunta di appena il 10% in peso di fibre fenossidiche ha decuplicato la resistenza alla frattura interlaminare di Modo I, senza influenzare negativamente il modulo di Young e la resistenza alla trazione.

L'aggiunta di fibre fusibili è stata studiata anche nel lavoro di Zheng et al. [37], in cui si è utilizzato il polietere solfone (PES) come tenacizzante per l'area interlaminare nei compositi CFRP a matrice epossidica. La fibra termoplastica di PES si è miscelata nella resina epossidica quando è stata polimerizzata ad alta temperatura, con la formazione di una morfologia a fasi separate, con una fase secondaria ricca di PES. Le fibre sono state aggiunte nel composito attraverso la tecnica RFI (Resin Film Infusion). I risultati sperimentali hanno dimostrato che l'aggiunta in 10% in peso di PES ha quintuplicato la tenacità alla frattura in modo I, senza alterare la stabilità termica, il modulo di Young e la resistenza alla trazione.

Meireman et al. [38] presentano un innovativo metodo per superare i principali ostacoli incontrati industrialmente nella produzione di nanofibre, utilizzate per contrastare la delaminazione. Questi fattori includono una limitata stabilità termica, una mancanza di aumento simultaneo nella resistenza alla delaminazione in Modo I e in Modo II e il difficile upscaling del sistema di elettrofilatura. Si è utilizzata una nuova classe di nanofibre a base di Poliammide 11 di origine biologica e i suoi copolimeri PEBA (Polyether block amide), disciolti in nuovo solvente più ecologico a base di acido formico e anisolo, la cui combinazione migliora

la solubilità per le poliammidi a lunga catena. La morfologia delle nanofibre ottenute varia da un diametro minimo di 50 nm a una larghezza massima di 4 µm, al variare della concentrazione del polimero. La metodica descritta ha permesso di aumentare la resistenza a delaminazione, rispettivamente del 51% in Modo I e del 96% in Modo II.

Nello studio di Saghafi et al. [39] è stato proposto l'utilizzo di soluzioni polimeriche a base di PVDF e Polisolfone (PSF). Sono stati prodotti tre tappetini utilizzando in un caso solo PVDF, in un altro solo PSF e nel terzo una combinazione di entrambi.

I test DCB, condotti sul campione vergine e su quelli nanomodificati, hanno mostrato che il singolo rinforzo nanofibroso in PVDF e in PSF ha aumentato la resistenza a delaminazione rispettivamente del 66% e del 51% in Modo I, mentre l'utilizzo combinato delle due soluzioni polimeriche ha portato ad un incremento del 78%. Gli stessi risultati si sono ottenuti anche durante i test effettuati in Modo II.

Brugo et al. [40] hanno investigato l'efficacia dell'uso di nanofibre di Nylon 6,6 come rinforzante, andando ad analizzare la resistenza a frattura in Modo I di CFRP a matrice epossidica rinforzata. Utilizzando uno strato nanofibroso di Nylon 6,6 spesso 40 µm intercalato al CFRP, sono state eseguite prove DCB per determinare rispettivamente l'inizio della crescita della delaminazione e la velocità di propagazione della cricca, rispetto alla velocità massima di rilascio dell'energia. I campioni nanomodificati hanno mostrato una migliore resistenza alla delaminazione durante entrambi i test: la tenacità a delaminazione è aumentata del 130% e le cricche si sono propagate 36-27 volte più lentamente, rispetto ai campioni vergini.

L'utilizzo di nanofibre di Nylon 6,6 è stato studiato anche nel lavoro di Mohammadi et al. [41] dove l'utilizzo di un tappetino nanofibroso di Nylon 6,6 da 50 µm ha migliorato del 161% la tenacità alla frattura in Modo II, nel test di carico quasi statico, con una propagazione della cricca nel test a fatica 27-14 volte più lenta.

In uno studio recentissimo di Maccaferri et al. [42] è stata utilizzata una blend polimerica di nanofibre di gomma nitrilica (NBR) e policaprolattone (PCL), per creare un tappetino gommoso elettrofilato, da intercalare all'interno di un CFRP a matrice epossidica. La miscela NBR/PCL ha migliorato in maniera significativa la tenacità a frattura interlaminare di compositi CFRP, con un aumento del tasso di energia di rilascio in Modo I, sia nella fase di inizio che di propagazione, rispettivamente del 480% e 340%. I test in Modo II hanno invece mostrato un aumento limitato a un massimo del 34%.

Inoltre, i tappetini gommosi, che si miscelano completamente con la matrice durante il processo di cura, hanno favorito un significativo miglioramento della capacità di smorzamento del composito. Con l'aumentare del contenuto di NBR aumenta infatti il damping, ma si

decrementano le proprietà termiche del materiale, in particolare si riscontra una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa (T_g).

1.3 Elettrofilatura

L'elettrofilatura o electrospinning è un'interessante e semplice tecnica che consente di ottenere, a partire da soluzioni o fusi polimerici, fibre aventi diametri di dimensioni sub micrometriche o, addirittura, di poche decine di nanometri. Nonostante fosse già conosciuta dagli anni Trenta del secolo scorso, tale tecnica è stata perfezionata e applicata con maggiore interesse solo a partire da gli ultimi due decenni del Novecento.

Il processo si basa sull'applicazione di un intenso campo elettrostatico che induce una certa polarità alla soluzione polimerica, tale da generare un getto di materiale che viene progressivamente stirato fino a ottenere fibre, poi raccolte su un collettore collegato alla terra elettrica del sistema.

Pur esistendo diversi apparati per il processo di elettrofilatura, escludendo dalla trattazione sistemi needleless, sono sempre presenti i seguenti elementi fondamentali:

- un generatore di alta tensione;
- una pompa da infusione;
- una siringa per la soluzione polimerica;
- un ago metallico;
- un collettore per la deposizione delle fibre (a rullo rotante o piatto).

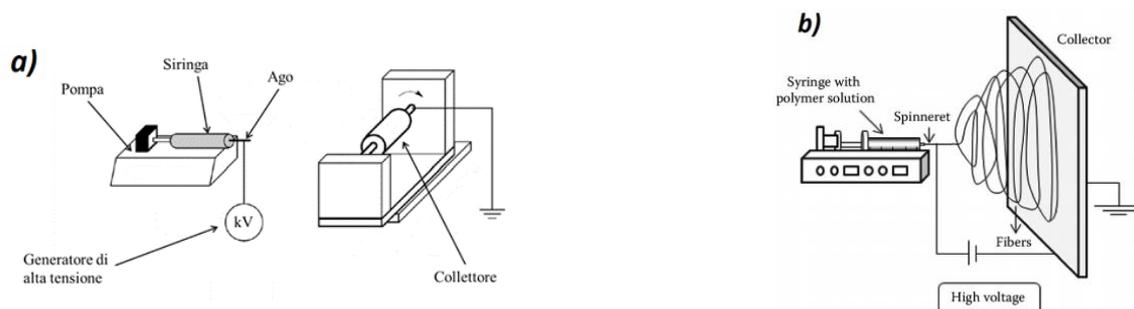


Figura 1.12 Setup macchina elettrofilatura con collettore a rullo rotante (a) e piatto (b)

La soluzione polimerica, contenuta nella siringa e spinta verso l'estremità dell'ago, origina una goccia che si mantiene sferica grazie all'equilibrio tra la tensione superficiale e le forze di coesione tra le molecole che la costituiscono. Applicando il voltaggio, la goccia si carica e inizia a deformarsi, anche se permane ancora una condizione di equilibrio tra le forze repulsive elettrostatiche e quelle di coesione della tensione superficiale. Aumentando il voltaggio la

goccia si deforma sempre di più passando da una forma sferica a una conica, fino a quando, giunti a un valore di voltaggio critico (specifico per ogni soluzione polimerica), le forze elettriche repulsive prevalgono su quelle di tensione superficiale, dando luogo alla formazione del cono di Taylor [43] e generando un getto poi catturato dal collettore.

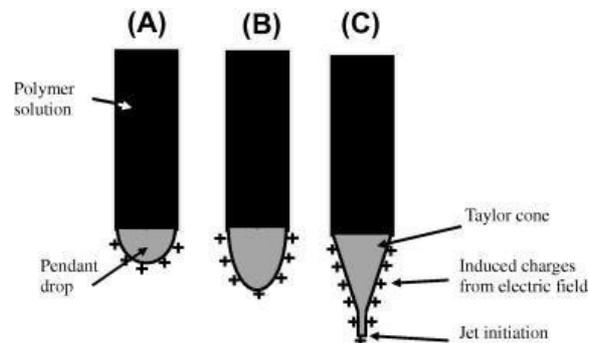


Figura 1.13 Illustrazione schematica della formazione del cono di Taylor. A) goccia debolmente “caricata”; B) distorsione conica della goccia prima di raggiungere il voltaggio critico; C) formazione del cono di Taylor e generazione del getto polimerico

Inizialmente il getto segue una traiettoria lineare lungo la quale viene stirato longitudinalmente, causando un progressivo assottigliamento del diametro man mano che ci si allontana dalla punta dell’ago. Nel percorso tra ago e collettore i rilassamenti visco-elastici della soluzione diminuiscono gli sforzi agenti su di essa e diviene prevalente l’interazione repulsiva delle cariche elettrostatiche superficiali, causando un’instabilità del getto. [44] Tale fenomeno, denominato bending o whipping è il fattore chiave che consente di ottenere fibre con diametri nanometrici. Tale instabilità fa assumere al getto un andamento dapprima ondulatorio e poi a spirale. Le spire, che si sviluppano all’interno di una superficie limite, il cosiddetto envelope cone, si allargano progressivamente man mano che si avvicinano al collettore, mentre il diametro del filamento diminuisce progressivamente sia per l’azione di stiraggio del campo elettrostatico, sia per l’aumento della propria area superficiale, che favorisce la completa evaporazione del solvente. Si ottengono in tal modo nanofibre totalmente asciutte.

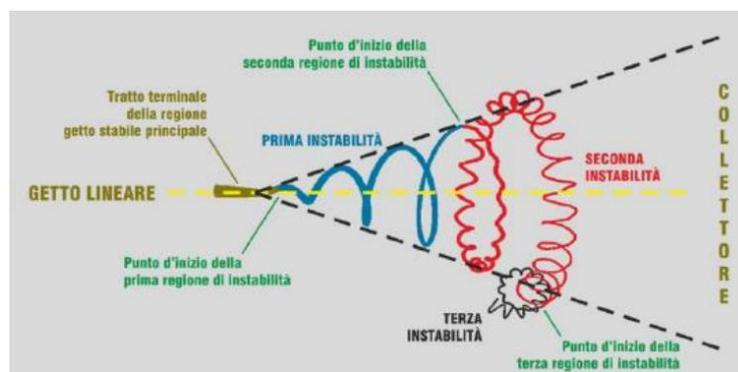


Figura 1.14 Traiettoria del getto dall’ago al collettore

1.3.1 Parametri che influenzano l'elettrofilatura

I parametri che influenzano il processo di elettrofilatura e la morfologia delle fibre sono numerosi e classificabili nelle seguenti categorie:

- **Parametri della soluzione**

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

In una soluzione polimerica la viscosità è correlata alla concentrazione e al peso molecolare del polimero; un suo valore ottimale permette di avere una filatura stabile e di ottenere fibre continue. Viceversa, viscosità troppo basse possono portare alla rottura del getto, con conseguente produzione di fibre corte dalle scarse proprietà meccaniche o addirittura formazione di nano-gocce (elettronebulizzazione o electrospray). Parimenti anche viscosità troppo elevate possono alterare il processo di elettrofilatura, addirittura interrompendolo a causa della solidificazione della soluzione nella siringa e nell'ago. [45]

In ogni caso, la viscosità della soluzione polimerica dipende strettamente dalla concentrazione e dal peso molecolare del polimero.

Per ogni sistema polimero-solvente, a parità di peso molecolare, esiste una concentrazione critica minima (C_{min}), al di sotto della quale non si può ottenere un getto stabile; si assiste in questo caso al processo di electrospray, cioè deposizione sul collettore di particelle, anziché di fibre. A concentrazioni basse, ma comunque superiori a C_{min} , i concatenamenti tra le catene macromolecolari del polimero (entanglements) sono presenti in quantità sufficiente per ottenere dal processo fibre continue che presentano spesso difetti di forma, chiamati beads, dall'aspetto di perline allungate lungo l'asse della fibra. Aumentando ulteriormente la concentrazione è possibile eliminare tale difetto; anche l'aumento del peso molecolare, al pari della concentrazione, comporta l'aumento della viscosità.

Il solvente influisce sulla viscosità della soluzione, poiché riduce gli entanglements del polimero e incide sul processo tramite la sua conducibilità e volatilità. Poiché i polimeri sono isolanti, la scelta del solvente più opportuno consente di ottenere maggiore densità di carica superficiale sul getto, con stiramenti maggiori che consentono di ottenere fibre con diametri inferiori e prive di beads.

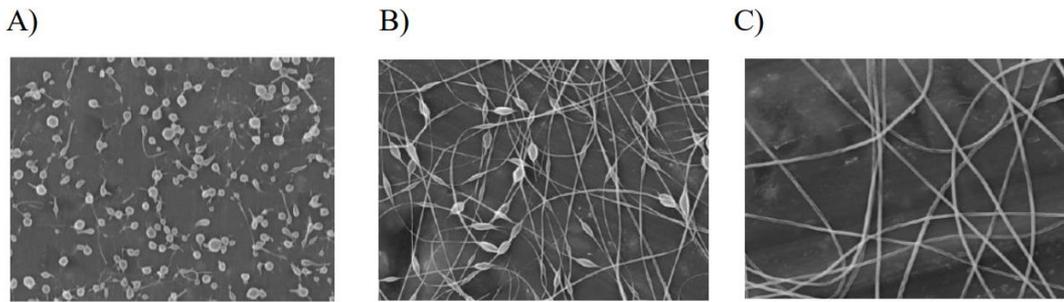


Figura 1.15 Effetto della concentrazione (in ordine crescente) sull'elettrofilatura

A) electrospay; B) nanofibre con beads; C) nanofibre continue senza beads

Sono utilizzati solventi sia altobollenti che bassobollenti. Mentre i solventi eccessivamente bassobollenti non consentono uno stiramento completo del getto a causa dell'evaporazione troppo rapida del solvente, anche quelli troppo altobollenti, a causa di una loro parziale evaporazione durante il processo, inducono la deposizione di fibre non totalmente asciutte e la loro conseguente filmazione sul collettore.

- **Parametri di processo**

I parametri di processo più importanti nell'electrospinning sono la portata volumetrica di alimentazione della soluzione polimerica, la distanza ago-collettore, il voltaggio applicato e, in alcuni casi, il diametro dell'ago.

La portata volumetrica influisce sul rinnovo della goccia sulla punta dell'ago: una portata molto alta crea un accumulo di soluzione sulla punta dell'ago con formazione di gocce che, risentendo fortemente della differenza di potenziale, si distaccano dall'ago andando a impattare sul collettore e provocando dei fori sul tappetino nanofibroso. Al contrario con portate troppo basse si può avere una insufficiente alimentazione alla punta dell'ago, con conseguente arretramento del cono di Taylor, fino alla sua scomparsa e all'interruzione del getto e quindi del processo di elettrofilatura. [46]

La distanza ago-collettore influenza sia il diametro delle fibre che la loro morfologia.

Quando la distanza è troppo breve e quindi il tempo di volo non consente la completa evaporazione del solvente, si ottiene la deposizione di fibre non completamente asciutte; quando invece la distanza è troppo grande le fibre possono presentare i difetti dei beads. [47]

È pertanto necessario trovare sperimentalmente la distanza ottimale, per ottenere tappetini nanofibrosi di buona qualità.

Il voltaggio applicato carica elettrostaticamente la goccia di soluzione polimerica, permette la formazione del cono di Taylor, sottoponendo poi il getto ad un energico stiramento. Un valore troppo basso può portare al gocciolamento della soluzione dagli aghi; a un aumento del voltaggio corrisponde un'accelerazione del getto, con diminuzione del tempo di volo e conseguente produzione di fibre con diametri maggiori. [48] Altri studi invece hanno evidenziato che aumentando la tensione applicata avviene uno stiramento più intenso, con generazione di fibre dal diametro più piccolo. [49]

Il diametro dell'ago influisce proporzionalmente sul diametro del cono di Taylor e quindi anche sul diametro delle fibre. [48] Non conviene utilizzare aghi con diametro molto piccolo poiché, a causa della viscosità della soluzione, l'ago può con maggiore probabilità otturarsi.

- **Parametri Ambientali**

I parametri ambientali più rilevanti sono temperatura e umidità relativa (RH).

Alla temperatura sono legate la viscosità della soluzione e la velocità di evaporazione del solvente. Con temperature più elevate si favorisce la formazione di fibre più sottili, poiché cala la viscosità e aumenta l'evaporazione del solvente; mentre un aumento anche dell'umidità, riducendo l'evaporazione del solvente, influisce in maniera differente sulla morfologia delle fibre. [50]

1.4 Blend Polimeriche

Per blend polimeriche si intendono miscele di due o più polimeri sviluppate per ottenere nuovi materiali con proprietà meccaniche e chimiche migliorate rispetto ai materiali costituenti.

Le proprietà delle blend, a seconda degli utilizzi, possono essere modificate attraverso la scelta di diversi componenti polimerici, tenendo presente le loro proprietà termodinamiche e reologiche, i loro rapporti e le condizioni di flusso e di sforzo a cui sono sottoposte durante la lavorazione.

Per ottenere queste miscele si possono combinare tra loro diversi tipi di polimeri, ottenendo così diverse tipologie di blend: termoplastico-termoplastico, termoplastico-gomma, termoplastico-termoindurente e termoindurente-gomma.

La classificazione delle blend polimeriche si articola in:

- blend miscibili, ovvero una miscela di polimeri in grado di formare una singola fase (omogeneità a livello molecolare) all'interno di certi livelli di temperatura, pressione e composizione.
- blend immiscibili, in cui le sostanze componenti il blend presentano adesione interfacciale, ma si trovano in due fasi distinte.

La maggior parte delle blend è immiscibile e questo comporta che il componente minoritario tende a formare una fase dispersa (dominio) all'interno della componente principale, che funge da matrice. La miscibilità polimero/polimero è governata dalle leggi della termodinamica e dipende dal valore ΔG_{mix} , ovvero l'energia libera di Gibbs di mescolamento:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

dove ΔH_{mix} e ΔS_{mix} rappresentano rispettivamente la variazione di entalpia e di entropia dovuta al mescolamento.

Per valori di $\Delta G_{mix} < 0$ il sistema è miscibile, per valori prossimi a zero si ha un sistema parzialmente miscibile, mentre per $\Delta G_{mix} > 0$ il sistema è immiscibile.

Solitamente per distinguere blend miscibili da immiscibili si utilizza l'analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC) che, nel caso di blend miscibili, presenta un'unica T_g intermedia tra le T_g dei componenti puri, a conferma della loro omogeneità molecolare. Al contrario le blend immiscibili presentano le due T_g relative ai componenti puri della miscela.

1.5 Compatibilizzanti per migliorare l'adesione rinforzo-matrice

Come già precedentemente indicato nelle problematiche connesse alla delaminazione (vedi paragrafo 1.2), l'innesco della cricca può verificarsi all'interfaccia fibra-matrice, col rischio di vanificare quanto fatto per tenacizzare il composito.

A questo proposito molti studi si sono concentrati sul miglioramento dell'adesione tra fibra e matrice, allo scopo di ostacolare ulteriormente la propagazione della frattura interlaminare.

Downey e Drzal [51] hanno studiato due metodiche per migliorare l'adesione fibra-matrice: nella prima hanno trattato la superficie della fibra di carbonio simultaneamente con ossigeno atomico e ozono, in presenza di luce ultravioletta a bassa lunghezza d'onda (tecnica UVO). Con questa procedura si rimuove parte della superficie, con successivo innesto dei gruppi ossigeno, che si legano chimicamente ad essa aumentando l'adesione fibra-matrice e riducendo i difetti sulla superficie. Si è constatato che l'adesione aumenta proporzionalmente all'aumento della

concentrazione dei gruppi ossigeno. Nella seconda metodica hanno operato un sizing sulle fibre di carbonio, utilizzando sottili strati epossidici aromatici (DGEBA) e alifatici (PDGE).

Successivamente questa procedura è stata integrata con la tecnica UVO per migliorare ulteriormente l'adesione fibra-matrice e la resistenza a frattura interlaminare in Modo I, che ha mostrato per il solo trattamento UVO un aumento del 23% contro il 50% e 84% di aumento, rispettivamente per la combinazione UVO + sizing con aromatici e UVO + sizing con alifatici. Yuan et al. [52] hanno modificato le fibre attraverso un sizing con un'emulsione di poliacrilato modificato, che ha aumentato del 14,2% la resistenza al taglio interlaminare (ILSS) del composito, migliorando anche l'interazione chimica e l'assorbimento dello sforzo.

Nanocristalli di cellulosa (CNC) sono stati funzionalizzati con 3-amminopropiltrirossisilano (APTES) per il sizing delle fibre di carbonio, nel lavoro di Reale Batista e Drzal [53]. Un composito CFRP a matrice epossidica è stato modificato con APTES-CNC dopo aver identificato la concentrazione ottimale, allo scopo di rafforzare l'adesione fibra matrice e rinforzare il composito. Una concentrazione di sizing dell'1% in peso ha prodotto un aumento dell'81% della resistenza al taglio interfacciale (IFSS) rispetto al composito vergine, rappresentando un potenziale approccio per lo sviluppo di materiali compositi ecologici e leggeri.

L'APTES, come funzionalizzante, è stato utilizzato anche nel lavoro di Qin et al. [54]; nanoparticelle di SiO₂ funzionalizzate con 3-amminopropiltrirossisilano sono state aggiunte all'interfaccia fibra-matrice, per migliorarne l'adesione in CFRP a matrice epossidica. Con una concentrazione relativa di SiO₂ dell'1,3% in peso nel sizing, è stato ottenuto un aumento dell'IFSS del 44% rispetto alle fibre non trattate; quest'opzione si è rivelata un metodo semplice, scalabile ed economico per aumentare le proprietà meccaniche interfacciali nei compositi CFRP a matrice epossidica.

Nello studio di Wu et al. [55] sono stati utilizzati GO e ZrO₂ come agenti dimensionanti per compositi CFRP a matrice epossidica. La ricerca ha utilizzato due metodiche per il sizing delle fibre di carbonio: nella prima queste sono state immerse in una soluzione combinata di ZrO₂ e GO (CF/ZrO₂-GO) mentre, nella seconda, la ricopertura è avvenuta in due step distinti e successivi, immergendo le fibre prima in ZrO₂ e successivamente in GO (CF/ZrO₂/GO). La seconda opzione è risultata la migliore, poiché ha comportato un aumento nell' IFSS del 41,6% rispetto alla fibra vergine e del 18,1% rispetto alle fibre trattate (CF/ZrO₂-GO). Il miglioramento è attribuito alla struttura omogenea del sizing, strutturato con ZrO₂ all'interno e GO all'esterno, che risulta più efficace per deviare il percorso delle crepe e dissipare l'energia.

La compatibilizzazione tra fibra e matrice può avvenire anche tramite l'utilizzo di nanofibre o nanotubi di carbonio.

Strati di nanofibre di poliaramide (già citate nel paragrafo 1.2.1) hanno mostrato una eccellente compatibilità con la resina epossidica, consentendo una migliore interazione chimica e meccanica tra fibra e matrice [35].

Nello studio di Qin et al. [56] è stata analizzata la crescita uniforme di nanotubi di carbonio (CNT) mediante deposizione chimica da vapore (CVD), sulla superficie delle fibre di carbonio, nei CFRP. Fondamentale per una omogenea crescita dei CNT è stata l'ossidazione superficiale delle fibre mediante H₂O₂, che ha favorito l'aumento dei gruppi funzionali contenenti ossigeno e migliorato la bagnabilità della fibra. Dopo l'inserimento dei nanotubi, la resistenza al taglio interlaminare (ILSS) è aumentata del 6,28%, con incremento della resistenza e della tenacità a frattura del materiale.

Yao et al [57] hanno rinforzato l'interfaccia fibra matrice utilizzando nanotubi di carbonio funzionalizzati con gruppi carbossilici e ossido di grafene, distribuiti separatamente sulle fibre tramite deposizione elettroforetica. L'aggiunta dei nanotubi nel composito ne ha migliorato la resistenza allo sforzo interfacciale e allo sforzo interlaminare, rispettivamente dell'89,4% e 58,6%, rispetto al composito non modificato. Mentre l'ossido di grafene, che non ha alterato particolarmente le proprietà meccaniche, ha diminuito l'assorbimento di umidità del 63,6%

1.6 Proprietà di NBR e Nylon 6,6

1.6.1 Proprietà NBR

La gomma nitrilica (NBR) è un copolimero ottenuto dalla co-polimerizzazione dei monomeri butadiene e acrilonitrile.

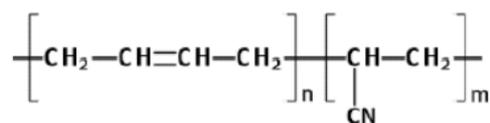


Figura 1.16 Struttura molecolare della gomma nitrilica

Normalmente all'interno del copolimero NBR si può avere una percentuale del monomero acrilonitrile che oscilla tra il 15 e il 45%. Aumentando la percentuale di acrilonitrile si possono migliorare alcune proprietà, come una maggiore resistenza agli olii e agli idrocarburi, una maggiore resistenza all'abrasione, al calore e all'invecchiamento. Si ha anche una minore

permeabilità ai gas, ma questi miglioramenti sono accompagnati da una minore flessibilità del materiale. L'aumento della percentuale di acrilonitrile, nello specifico sopra il 40%, comporta anche un aumento della temperatura di transizione vetrosa (T_g), che porta la gomma NBR allo stato vetroso già alla temperatura ambiente, con conseguente perdita delle proprietà elastomeriche del materiale. Normalmente la gomma nitrilica può essere adoperata in un ampio intervallo di temperature, compreso tra i -30° e i 100°C .

1.6.2 Proprietà Nylon

Il Nylon 6,6 fa parte della famiglia delle poliammidi e si ottiene per policondensazione di acido adipico ed esametildiammina:

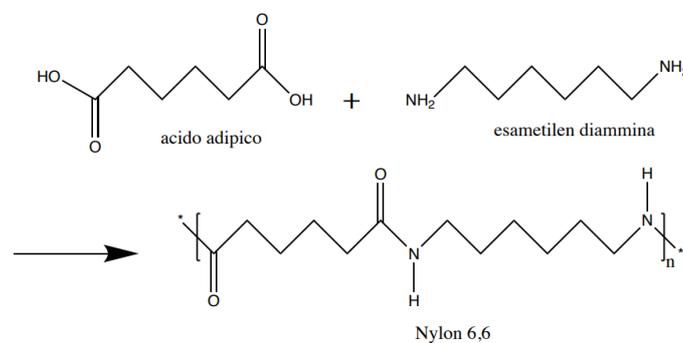


Figura 1.17 Sintesi del Nylon 6,6

Il Nylon 6,6 presenta regolarità, simmetria e flessibilità della catena, in quanto non ha gruppi aromatici o con gran ingombro sterico, e gruppi funzionali in grado di dare legami deboli intermolecolari. Tali fattori conferiscono a questa poliammide una buona facilità a cristallizzare già dopo la formatura, garantendole ottime proprietà meccaniche, quali elevato modulo elastico, durezza e resistenza all'abrasione. La temperatura di fusione è piuttosto elevata ($262/264^\circ\text{C}$) e la temperatura di transizione vetrosa (T_g) è intorno ai 50°C .

I gruppi ammidici sono polari e rendono le molecole piuttosto igroscopiche e questo migliora la resistenza all'urto del materiale, poiché le molecole d'acqua fungono da plastificante, aumentando la tenacità del polimero. Il Nylon 66 presenta una buona resistenza agli alcali e alla maggior parte dei solventi, ma non ad agenti ossidanti o acidi forti.

Scopo della Tesi

I materiali compositi in fibra di carbonio a matrice polimerica (CFRP) possiedono eccellenti proprietà meccaniche, in certi casi addirittura superiori a quelle dei materiali metallici, presentandosi come manufatti estremamente leggeri, grazie alla loro densità contenuta. Tali caratteristiche rendono i CFRPs molto apprezzati in diversi settori in cui il contenimento del peso è un fattore chiave come quello aerospaziale, dell'automotive e sportivo. A fronte degli innumerevoli vantaggi offerti, i compositi laminati presentano due principali criticità, che possono limitare il loro impiego o compromettere l'affidabilità dei manufatti durante la loro vita d'uso: la delaminazione e il basso damping. Il primo fenomeno è altamente dannoso, poiché comporta il distacco delle lamine costituenti il composito, portando al cedimento strutturale del manufatto, generalmente senza preavviso. Il damping rappresenta, invece, la capacità di un materiale di smorzare le vibrazioni indotte da sollecitazioni esterne. Questa caratteristica è ridotta nei CFRPs, con conseguenti effetti non solo sul confort acustico, ma anche nello sviluppo di microcricche durante la vita d'uso del materiale, che nel tempo possono condurre al suo cedimento per fatica.

Lo scopo del presente lavoro di tesi è di produrre, mediante elettrofilatura, membrane nanofibrose di Nylon 66 impregnate con gomma nitrilica (NBR), al fine di integrarle in CFRP laminati a matrice epossidica per contrastare la delaminazione.

Le membrane nanofibrose in Nylon sono già ampiamente utilizzate per sfavorire la delaminazione in questa tipologia di materiali. [58] Recentemente il gruppo di ricerca in cui è stato svolto il presente lavoro di tesi, ha sviluppato, per la prima volta, membrane elastomeriche in grado sia di contrastare efficacemente la delaminazione, sia promuovere il damping. Gli importanti risultati ottenuti sono da attribuirsi alla presenza di precursori di gomma non reticolata, che permettono di tenacizzare la resina epossidica, la quale per sua natura risulterebbe altrimenti essere rigida e fragile.

Nel presente studio, si vuole quindi combinare l'azione di rinforzo delle "classiche" membrane nanofibrose in Nylon 66 con i benefici apportati dalla gomma nitrilica. Per fare ciò si è scelto inizialmente di partire da sistemi elettrofilati in nylon, che verranno successivamente impregnati con la gomma. In alternativa, sono stati prodotti anche materiali che prevedessero la contemporanea elettrofilatura di Nylon e gomma.

Innanzitutto, sono stati ottimizzati i parametri della soluzione (maggiormente il sistema solvente) e delle condizioni di filatura (voltaggio, portata volumetrica, distanza ago collettore). Poi sono state effettuate diverse prove di impregnazione della gomma sui nanotessuti per determinare quali percentuali di NBR nella soluzione impregnante fornivano i migliori risultati. Tutti i tessuti nanofibrosi prodotti sono stati caratterizzati morfologicamente (analisi SEM) e quindi integrati in laminati CFRP a matrice epossidica in fase di laminazione. I compositi nano-modificati sono stati infine sottoposti a test DCB (Double Cantilever Beam), per valutarne la tenacità a frattura interlaminare in Modo I.

Risultati e Discussione

3.1 Preparazione delle soluzioni di partenza

Per elettrofilare un polimero da soluzione è necessario che questo sia completamente solubilizzato in un solvente che deve essere, per ovvie ragioni, compatibile col processo di elettrofilatura: per questo è indispensabile la ricerca di un opportuno sistema solvente. I sistemi solvente maggiormente adatti allo scopo sono stati scelti sulla base di prove di solubilizzazioni e di elettrofilatura condotte in precedenza.

Per solubilizzare la gomma nitrilica (NBR) è stato utilizzato acetone e una miscela acetone/DMAc (*N,N*-dimetilacetammide), mentre per sciogliere il Nylon 66 è stata utilizzata una miscela acido formico/ CHCl_3 (cloroformio) 1:1 in peso e una miscela TFA (acido trifluoroacetico)/acido formico/ CHCl_3 11:55:34 wt.

Il sistema solvente, come descritto al paragrafo 1.3.1, deve essere adatto al processo di elettrofilatura, poiché le sue proprietà influiscono sia sull'esecuzione della prova che sulla qualità delle nanofibre prodotte. I solventi elencati possiedono le caratteristiche necessarie: sufficiente conducibilità elettrica, una volatilità abbastanza elevata ed una viscosità accettabile. La gomma nitrilica è largamente utilizzata nei compositi per migliorarne le proprietà smorzanti, il che la rende un'ottima opzione per il contrasto alla delaminazione e per il miglioramento del damping. L'NBR possiede una temperatura di transizione vetrosa (T_g) che è notevolmente inferiore alla temperatura ambiente; questo comporta che la struttura nanofibrosa, seppur ottenibile con un'accurata messa a punto dei parametri di processo dell'elettrofilatura, non si mantiene nel tempo. Le nanofibre, infatti, in mancanza di una reticolazione chimica, tendono a coalescere le une sulle altre, andando a formare in pochi minuti un film di gomma.[59]

Il problema potrebbe essere ovviato andando a produrre delle miscele (blend) tra la gomma nitrilica e il Nylon 66, similmente a quanto fatto precedentemente in uno studio condotto dal gruppo di ricerca.[59] Tuttavia, tale strada non risulta percorribile con l'attuale sistema polimerico a causa dell'immiscibilità degli stessi e per l'incompatibilità dei polimeri considerati con i solventi utilizzati per solubilizzare l'altro polimero (NBR e poliammide).

In tabella 3.1 sono riportate le soluzioni preparate, con le diverse percentuali in peso dei componenti costituenti ed i rispettivi sistemi solvente.

Tabella 3.1 Tabella riassuntiva delle soluzioni preparate

Soluzione	NBR (%wt)	Nylon 66 (%wt)	Sistema solvente
Nylon-10		10	Ac.formico/CHCl ₃ 1:1 wt
Nylon-13		13	TFA/Ac.formico/CHCl ₃ 11:55:34 wt
NBR-0.2	0,2		Acetone
NBR-0.5	0,5		Acetone
NBR-1.0	1,0		Acetone
NBR-2.0	2,0		Acetone
NBR-3.0	3,0		Acetone
NBR-4.0	4,0		Acetone
NBR-7.0	6,0		Acetone
NBR-10A	10		Acetone
NBR-10B	10		Acetone/DMAc 1:1 wt

3.2 Produzione delle membrane mediante elettrofilatura

Prima di affrontare la produzione vera e propria delle membrane necessarie, è stato condotto uno screening preliminare mediante un apparato per l'elettrofilatura ad ago singolo (Figura 3.1).

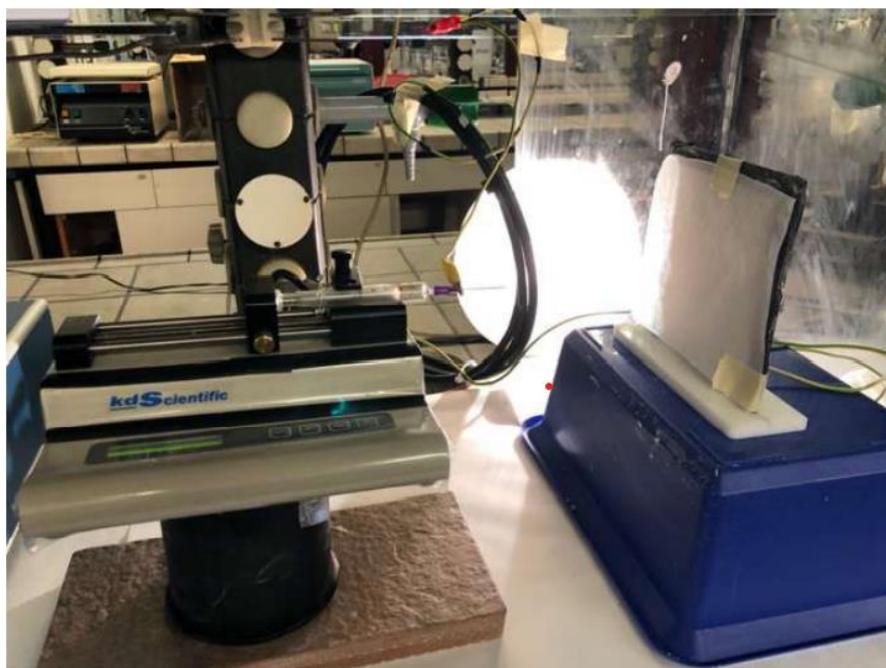


Figura 3.1 Apparato per elettrofilatura ad ago singolo

In questo modo si riescono a condurre rapidamente diversi test variando i principali parametri operativi, quali portata, potenziale, distanza ago-collettore, così da ottimizzare il processo. Tali parametri, come descritto precedentemente nel paragrafo 1.4, sono diversi e interconnessi tra

loro, perciò la possibilità di variare le condizioni di lavoro, con piccole correzioni, garantisce all'operatore la capacità di ottimizzare al meglio il processo.

Attraverso le analisi morfologiche ottenute al SEM si può investigare la qualità delle filature. In questo primo frangente viene data poca importanza allo spessore delle membrane, poiché servono solamente per determinare quale sia il migliore set-up dei parametri.

Una volta ottimizzato il processo alla macchina ad ago singolo, le soluzioni Nylon-10 e Nylon-13 (vedi tabella 3.1) sono state utilizzate per produrre alcune membrane nanofibrose di grandi dimensioni, di spessore pari a 10, 20 e 40 μm , mediante una macchina per elettrofilatura multiago.

Tuttavia, non è sempre vero che una buona filatura ottenuta con la strumentazione ad ago singolo risulti essere tale anche alla macchina a quattro aghi; talvolta sono necessarie variazioni più o meno importanti dei parametri di processo, in particolare il voltaggio applicato, la distanza ago-collettore e la portata.

La macchina per l'elettrofilatura a quattro aghi (Figura 3.2) consiste in una testa traslante che consente l'alloggiamento da 1 a 4 aghi, collegati con sottili tubi di Teflon alle rispettive siringhe, in cui sono contenute le soluzioni polimeriche da filare. Le siringhe a loro volta sono posizionate su una pompa, che fornisce una pressione tale da garantire la portata costante e controllata richiesta dal processo. Durante il processo, la testa traslando in orizzontale consente la deposizione omogenea delle nanofibre sul collettore, un rullo rotante rivestito da carta forno o carta politenata, ottenendo membrane di dimensioni pari ad un formato A3.



Figura 3.2 Macchina per elettrofilatura a 4 aghi

La scelta di un supporto piuttosto che l'altro dipende esclusivamente dalla necessità di ottenere una buona adesione della membrana elettrofilata ed un suo altrettanto facile distacco dal supporto stesso in fase di applicazione della membrana sul prepreg. Nello specifico, le nanofibre oggetto di questo lavoro sono state depositate su carta politenata, in quanto non presentano problemi di eccessiva adesione al supporto.

Tutta la macchina è posta all'interno di una teca dotata di aspirazione, al fine di evitare la dispersione nell'ambiente esterno dei solventi evaporati durante il processo.

In Tabella 3.2 sono riportate le membrane prodotte ed i parametri di processo utilizzati.

Tabella 3.2 Tabella riassuntiva membrane preparate e dei parametri di processo utilizzati.

Membrana	Soluzione	Portata (ml/h)	Potenziale (kV)	Distanza (cm)	C.E. (kV/cm)	Temp. (°C)	RH (%)	Spessore (µm)	N° aghi
NyAcF_40	Nylon-10	1,00	24,4	15	1,62	24,7	44	40	1
NyAcF_90	Nylon-10	1,00	24,4	15	1,62	28,9	38	90	1
NyAcF_10	Nylon-10	0,50	24,0	15	1,60	24,0	21	10	4
NyAcF_20	Nylon-10	0,50	24,0	15	1,60	23,4	28	20	4
NyAcF_40	Nylon-10	0,50	24,0	15	1,60	23,2	30	40	4
NyTFA_10	Nylon-13	0,80	23,0	11	2,09	23,8	25	10	4
NyTFA_20	Nylon-13	0,80	23,0	11	2,09	23,3	26	20	4
NyTFA_40	Nylon-13	0,80	23,0	11	2,09	24,1	26	40	4
NyAcF+NBR_10	Nylon-10/NBR-10B	0,50	24,0	15	1,60	24,1	24	10	4
NyAcF+NBR_40	Nylon-10/NBR-10B	0,50	24,0	15	1,60	24,7	23	40	4

La rotazione del rullo è stata impostata, per tutti i casi, a una velocità di 50 rpm per evitare di indurre un'orientazione lungo una direzione preferenziale: le fibre sono tanto più allineate quanto maggiore è la velocità di rotazione del rullo. Infatti, per un più efficace rinforzo dei CFRP laminati, è importante che la distribuzione delle nanofibre sia di tipo casuale. In questo modo la membrana, oltre a risultare più porosa e di conseguenza più facilmente impregnabile dalla resina, esplica la propria azione di rinforzo in maniera isotropa nel piano.

In Figura 3.3 sono mostrate le immagini SEM delle membrane NyAcF, NyTFA e NyAcF+NBR aventi 40 µm di spessore (i tessuti con differente spessore, non mostrati, hanno identica morfologia). Analizzando le membrane sono stati calcolati i diametri medi delle nanofibre: 171±33 nm per NyAcF, 370±36 nm per NyTFA, 161±30 nm per NyAcF+NBR.

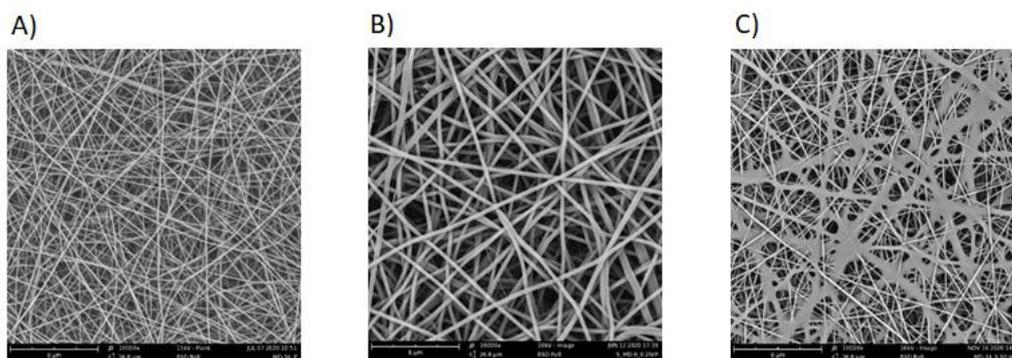


Figura 3.3 Immagini SEM delle membrane elettrofilate: A) NyAcF_40; B) NyTFA_40; C) NyAcF+NBR_40

In Figure 3.3C è possibile chiaramente identificare grossi depositi di gomma NBR, che tendono col tempo a perdere la morfologia nanofibrosa a causa della bassa Tg del polimero. Questo però dovrebbe in linea di principio provocare una deposizione della gomma non reticolata sulle adiacenti fibre di nylon, alla stregua di quanto avviene con il processo di impregnazione.

I parametri di processo, già precedentemente menzionati (portata, potenziale e distanza ago collettore) sono stati opportunamente scelti per garantire la formazione di fibre dal diametro micrometrico e in grado di permettere un processo stabile, che richieda minimi interventi da parte dell'operatore.

Nonostante sia possibile impostare ogni parametro in maniera indipendente dagli altri, l'effetto complessivo che hanno sia sul processo, sia sulla morfologia della fibra prodotta, mostra una forte interdipendenza tra loro. Infatti, potenziale e distanza ago-collettore determinano il campo elettrostatico, il cui effetto sulla morfologia nanofibrosa dipende anche dalla portata impostata. Quest'ultima, sebbene sia preferibile mantenerla ad un valore elevato per ottenere un'alta produttività, non è però innalzabile oltre una certa soglia senza portare a instabilità il processo, causando accumuli di soluzione dall'estremità dell'ago che, qualora si distacchino e vengano trascinati, provocano la formazione di buchi macroscopici sul tessuto nanofibroso, precedentemente elettrofilato, e/o l'aumento del diametro della nanofibra.

Per questi motivi le membrane prodotte durante questo lavoro sono state elettrofilate con portate relativamente elevate, comprese tra 0,5 e 1,0 ml/h, ma senza andare oltre.

3.3 Impregnazione e lavaggi delle membrane nanofibrose prima dell'integrazione

Prima di effettuare l'integrazione delle membrane nanofibrose all'interno dei compositi CFRP, si è proceduto con le impregnazioni di quest'ultime con soluzioni di gomma nitrilica a diversa

concentrazione. Questo passaggio, insieme alla scelta di utilizzare membrane con diverso spessore, è stato effettuato per valutare come ciò influenza la resistenza alla delaminazione dei laminati nano-modificati.

Per determinare quali fossero le concentrazioni migliori da integrare nel tappetino sono state svolte delle prove preliminari.

Dalle membrane nanofibrose precedentemente elettrofilate sono stati ricavate delle porzioni di 3x2 cm, poi impregnate manualmente con diverse soluzioni di NBR. Per rimuovere l'eccesso di gomma depositata si sono utilizzati fogli di carta da forno, più volte appoggiati e staccati dalla superficie della membrana, fino a che non risultassero asciutti dopo il contatto. Terminata questa procedura, le membrane sono state inserite all'interno di un essiccatore, per consentire l'evaporazione del sistema solvente della gomma nitrilica. A questo punto si è proceduto all'analisi morfologica dei campioni, utilizzando la microscopia elettronica a scansione (SEM). In Figura 3.4 sono riportate le immagini riferite alla sola membrana NyAcF_40, poiché un analogo comportamento è stato riscontrato sia per spessori diversi, sia per le membrane NyTFA. Sempre in Figura 3.4 sono indicate a fianco della sigla le diverse concentrazioni di soluzione impregnante utilizzata (NyAcF_40/x, dove x rappresenta la % di NBR nella soluzione usata).

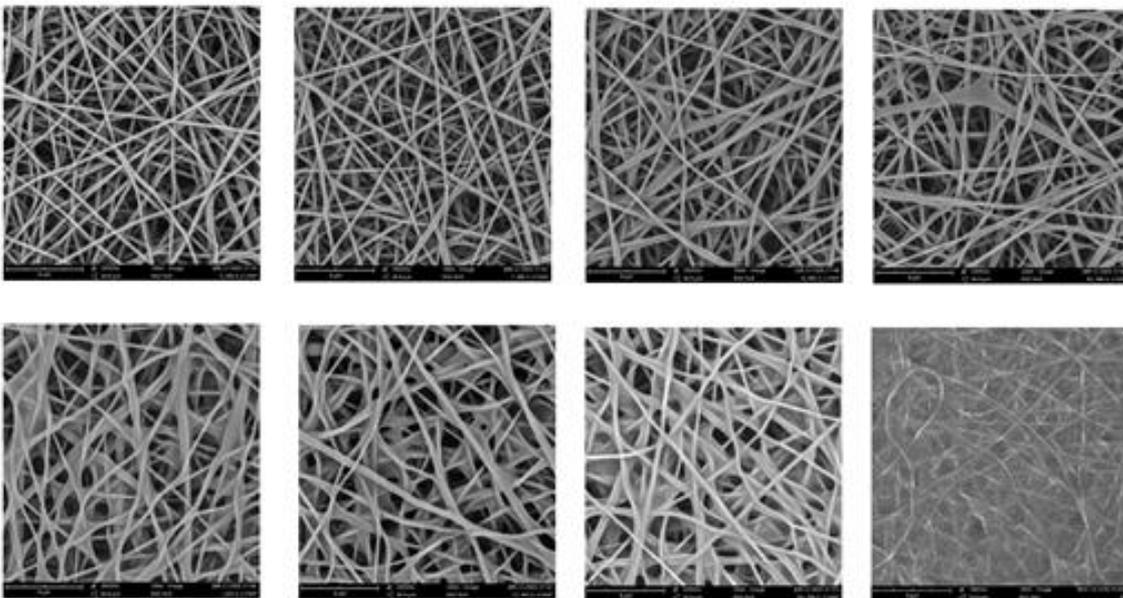


Figura 3.4 Immagini SEM delle membrane NyAcF_40 dopo impregnazione. Da sinistra a destra, dall'alto in basso: NyAcF_40/0.2; NyAcF_40/0.5; NyAcF_40/1.0; NyAcF_40/2.0; NyAcF_40/3.0; NyAcF_40/4.0; NyAcF_40/7.0; NyAcF_40/10

Dopo aver analizzato le immagini SEM si è deciso di procedere con dei test DCB preliminari, integrando membrane impregnate con 0,2% e 1,0% di gomma nitrilica, ovvero tessuti

nanofibrosi caratterizzati da un coating superficiale di modesta entità, tale da potersi considerare una sorta di “sizing” delle nanofibre.

In successive preparazioni sono state invece utilizzate soluzioni impregnanti aventi concentrazioni maggiori in NBR, pari al 3,0% e 7,0%. Il primo caso rappresenta il limite massimo di concentrazione di gomma con il quale è ancora visibile il sizing delle nanofibre; nel secondo caso, invece, pur avendo una quantità di gomma caricata visibilmente superiore, ciò non “compromette” la struttura della membrana, come accade con NBR al 10%, in cui la gomma, depositata mediante l’uso di una soluzione troppo viscosa, fa perdere all’intera struttura la porosità tipica delle membrane nanofibrose.

Per quanto riguarda le membrane ibride, queste non hanno avuto bisogno del processo di impregnazione, poiché sono state elettrofilate utilizzando contemporaneamente le soluzioni Nylon-10 e NBR-10B (vedi Tabella 3.1, Paragrafo 3.1).

3.4 Preparazione dei provini DCB

La produzione di laminati è cominciata con il taglio dei prepregs delle giuste dimensioni. La laminazione prevede la sovrapposizione di più pelli di pre-impregnato l’una sull’altra, previa rimozione del film distaccante, fino a comporre dei “blocchetti” costituiti da 7 pelli ciascuno.

A questo punto, su uno dei due blocchetti è stato applicato il tessuto nanofibroso e un foglio di Teflon, fondamentale per l’innesco della cricca nella posizione desiderata dal momento che inibisce l’adesione delle pelli nella zona in cui viene inserito. Il blocchetto appena realizzato, contenente la membrana e il foglio di Teflon, viene coperto con un secondo blocchetto costituito dalle altre 7 pelli; questi vengono pressati manualmente per favorirne l’adesione, tentando il più possibile di rimuovere i vuoti e le possibili inclusioni d’aria presenti.

Terminata la fase di laminazione, i laminati sono stati posizionati su una lastra di vetro, ricoperta da un film distaccante e successivamente avvolte da un ulteriore film distaccante e da un tessuto traspirante; quest’ultimo è utilizzato per rendere più semplice e uniforme la rimozione dell’aria presente all’interno. Il sistema è stato poi inserito in un sacco da vuoto, sigillato e con l’ausilio di una pompa, il tutto è stato portato sottovuoto.

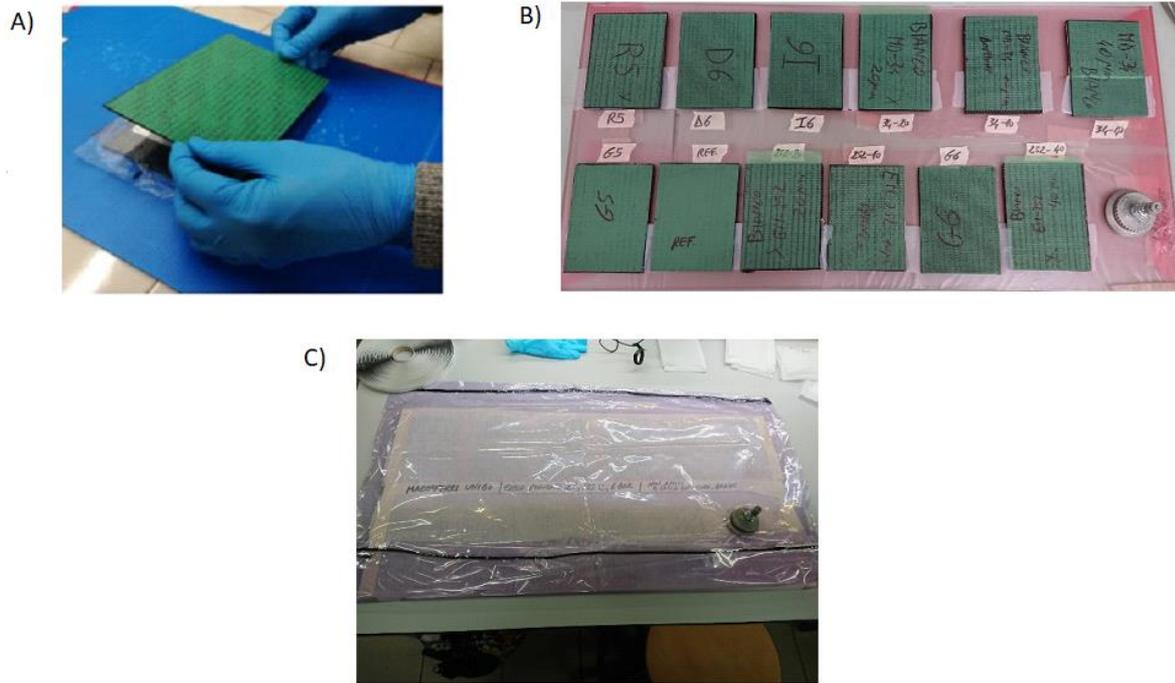


Figura 3.5 A) Chiusura delle lastre; B) Disposizione delle lastre sul supporto di vetro rivestito di film distaccante; C) Sacco da vuoto

Prima della fase di cura vera e propria, per rendere la resina meno viscosa e favorire così l'impregnazione dei tessuti nanofibrosi integrati, è stato eseguito un pre-trattamento di fluidificazione della resina sottovuoto in stufa, per 2 ore a 40 °C. Terminata questa fase, le lastre sono state curate in autoclave per 120 minuti a 135 °C e 6 bar di pressione per portare a completamento la reticolazione. Al termine del processo di cura, i laminati ottenuti sono stati tagliati nelle dimensioni opportune per le prove meccaniche (test DCB), come riportato dettagliatamente nel Paragrafo 5.2.4 e mostrato in Figura 3.6.

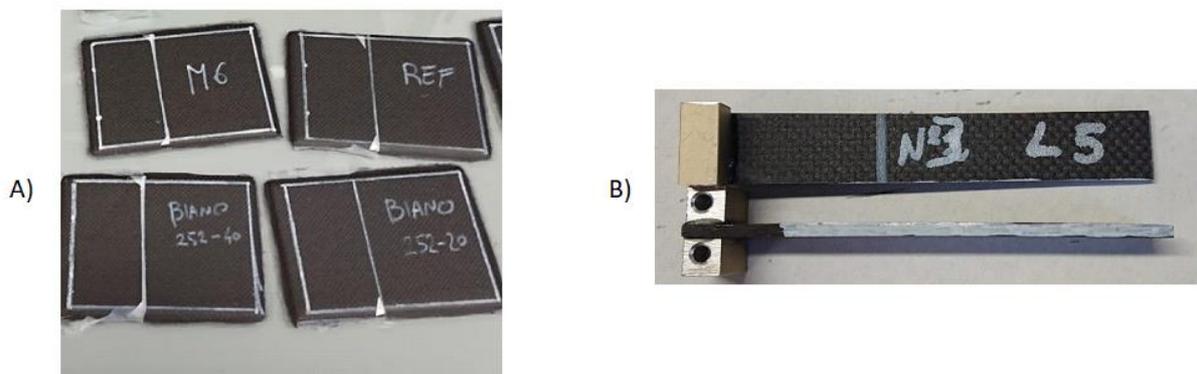


Figura 3.6 A) Laminati dopo il processo di cura in autoclave; B) Provino DCB

3.5 Prove meccaniche: Test DCB

Come precedentemente descritto nel Paragrafo 1.2, il test DCB (Double Cantilever Beam) consente di valutare la tenacità a frattura interlaminare in Modo I, ovvero applicando uno sforzo perpendicolare rispetto al piano di avanzamento della cricca, permettendo di valutare il comportamento dei laminati nei confronti del fenomeno della delaminazione.

L'esecuzione del test prevede che il provino venga aggraffato alla macchina di prova attraverso due blocchetti forati di alluminio; applicando poi una trazione, a velocità costante, perpendicolare al piano di laminazione del provino si determina l'apertura in Modo I.

L'intero test è ripreso mediante telecamera, per osservare l'avanzamento della cricca e valutarne la lunghezza. La prova permette, oltre alla misurazione della lunghezza della cricca, di registrare la forza che il provino oppone alla sua apertura, rendendo poi possibile il calcolo dell'energia (G) necessaria alla propagazione della cricca.

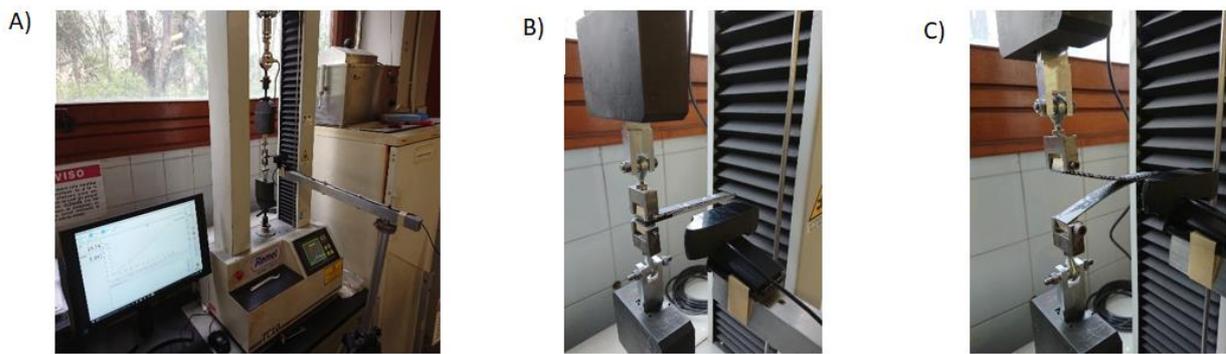


Figura 3.7 A) Macchina per l'esecuzione dei test DCB; B) Fase iniziale del test; C) Fase avanzata del test

Per ogni diversa combinazione di spessore/impregnazione sono stati testati 2 provini e di seguito sono riportati i risultati.

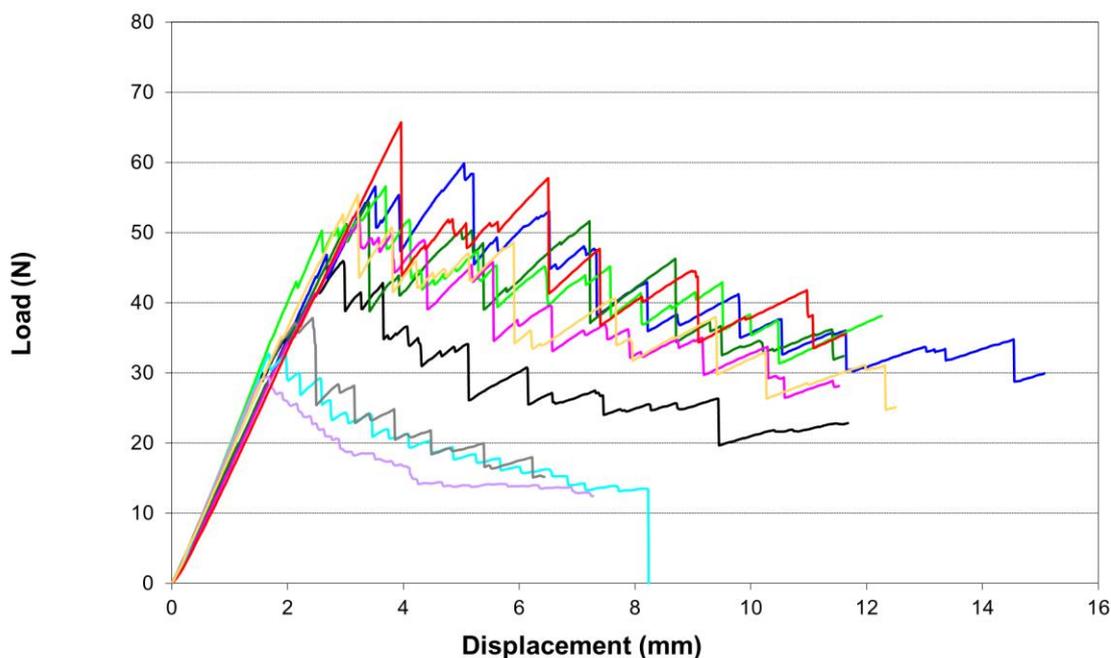


Figura 3.8 Andamenti forza-spostamento dei provini per test DCB; Vergine (nero), NyAcF_40 (verde chiaro), NyAcF_40/0.2 (verde scuro), NyAcF_40/1.0 (blu), NyAcF_90 (giallo), NyAcF_90/0.2 (magenta), NyAcF_90/1.0 (rosso), NyTFA_90 (grigio), NyTFA_90/0.2 (azzurro), NyTFA_90/1.0 (viola chiaro)

Il grafico in Figura 3.8 riporta una sola curva per ogni serie di campioni analizzati. Per tutti i campioni si può vedere come, dopo un primo tratto rettilineo, questi presentino un andamento a “zig-zag” dove i punti di massimo rappresentano la forza opposta dal provino prima della propagazione della cricca, a cui corrisponde un calo drastico della forza registrata.

Analizzando i risultati ottenuti in Figura 3.8 si può osservare come gli andamenti dei materiali nanomodificati e nanomodificati con membrane impregnate utilizzando il sistema solvente acido formico/cloroformio presentano valori di forza mediamente maggiori rispetto al provino vergine e pertanto dovrebbero avere un’azione di rinforzo migliore rispetto al vergine.

Per quanto concerne invece i provini DCB con membrane NyTFA si può notare come i valori di carico necessari a propagare la cricca siano relativamente bassi, nettamente inferiori rispetto al provino vergine o ai DCB con integrate membrane NyAcF. Ciò indica che le membrane in NyTFA di spessore 90 μm fungono alla stregua di un distaccante, piuttosto che da tenacizzante, per inibire la delaminazione, che al contrario viene invece favorita.

In termini di forza massima, l’istogramma che segue conferma quanto detto, mostrando numericamente i risultati ottenuti.

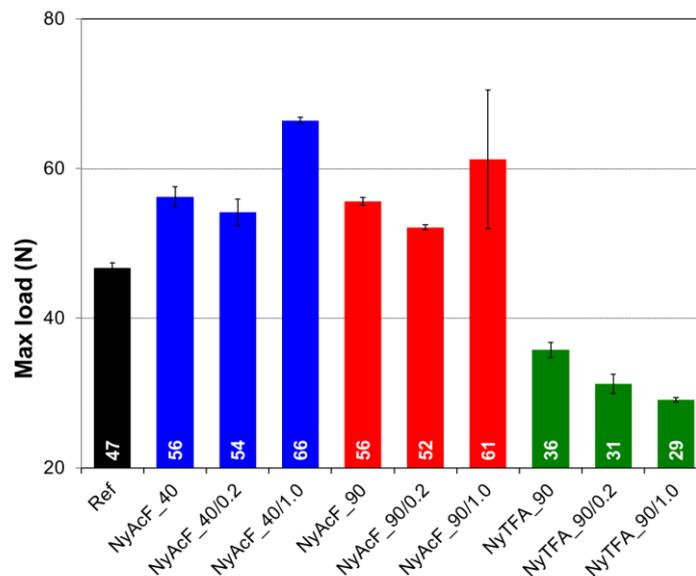


Figura 3.9 Confronto tra i valori di forza massima registrati nel test DCB

Tuttavia, i soli valori di forza non sono sufficienti per descrivere in maniera completa il comportamento dei provini nei confronti della delaminazione: per questo motivo è necessario ricorrere al calcolo del G_I , ovvero l'energia per unità di superficie (J/m^2) necessaria per far propagare la cricca. Questo valore si ottiene applicando la seguente equazione [60]:

$$G_I = \frac{3 P \delta}{2 b a}$$

Equazione 1 Calcolo del G_I

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

Attraverso l'analisi dei filmati dei test effettuati, è stato possibile correlare i valori di forza con quelli di lunghezza della cricca, quindi utilizzando l'Equazione 1 è stato quindi possibile ottenere i valori di G_I . Il grafico in Figura 3.10 riporta i valori di G_I in funzione della lunghezza della cricca per i diversi provini, uno per ciascuna serie di campioni.

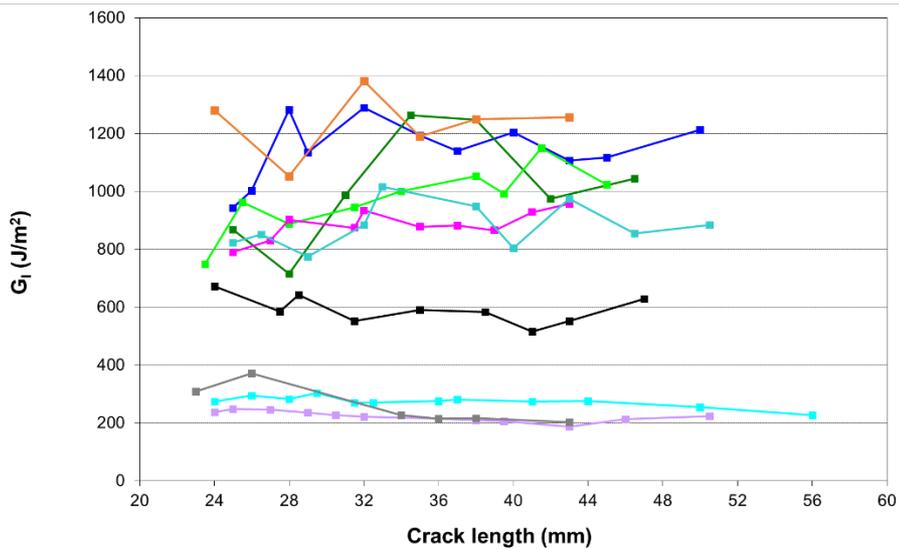


Figura 3.10 Andamenti G_I -lunghezza della cricca dei provini per test DCB; Vergine (nero), NyAcF_40 (verde chiaro), NyAcF_40/0.2 (verde scuro), NyAcF_40/1.0 (blu), NyAcF_90 (turchese scuro), NyAcF_90/0.2 (fucsia), NyAcF_90/1.0 (arancione), NyTFA_90 (grigio), NyTFA_90/0.2 (turchese), NyTFA_90/1.0 (viola chiaro)

È possibile osservare ciò che si era notato precedentemente in Figura 3.8, ovvero che la membrana nanofibrosa di Nylon 66 elettrofilata da sistema solvente contenente TFA agisce sostanzialmente da distaccante, mentre le membrane filate dal sistema acido formico/cloroformio mostrano un'azione di rinforzo nei confronti della delaminazione. Le membrane in TFA presentano questa problematicità probabilmente a causa della scarsa adesione che si ha tra le nanofibre e la matrice. In Figura 3.11 sono riportate le energie medie di G_I di inizio e di propagazione (con relativa deviazione standard) per ogni serie di campioni. Si vuole ricordare che per G_I di inizio si intende l'energia necessaria per far propagare la prima cricca, mentre con G_I di propagazione ci si riferisce all'energia necessaria per far propagare le cricche successive.

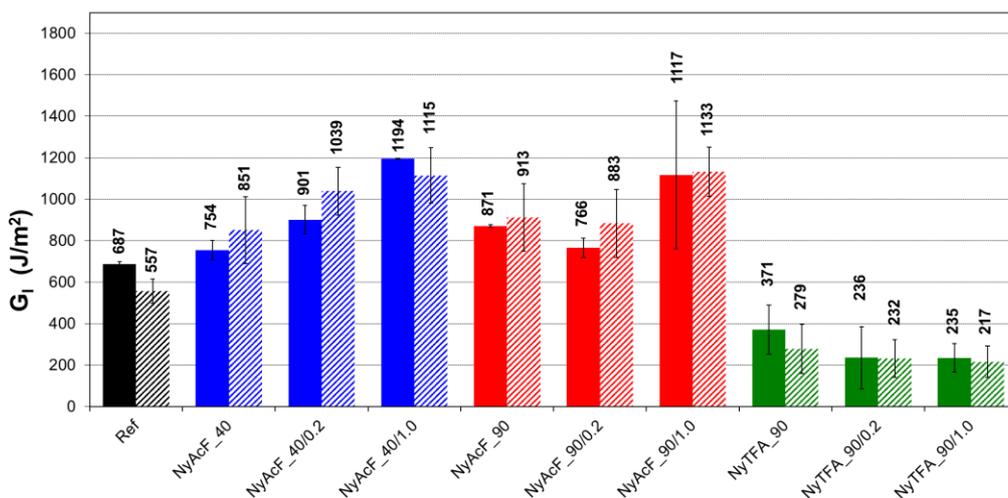


Figura 3.11 Valori di G_I di inizio (colonna piena) e di propagazione (colonna tratteggiata) dei provini testati

In Figura 3.12 sono riportati i fold change di G_I di inizio e di propagazione per i diversi provini rispetto al laminato composito vergine.

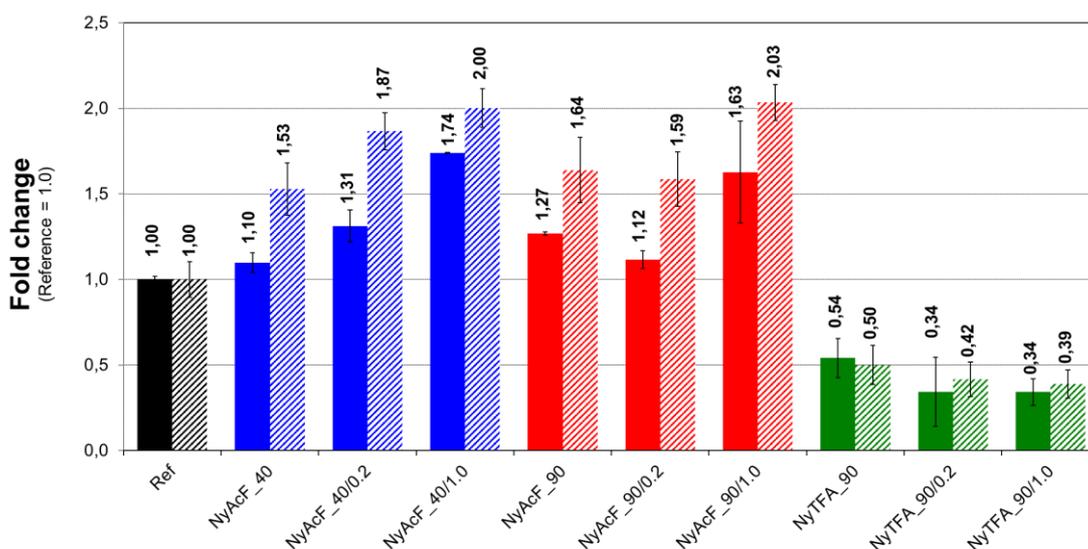


Figura 3.12 Fold change G_I di inizio e di propagazione dei provini testati rispetto al composito vergine

I compositi nanomodificati con la membrana elettrofilata con il sistema solvente TFA/Ac. formico/cloroformio presentano valori di G_I di inizio e di propagazione nettamente inferiori rispetto al composito vergine (fino a -66%). Inoltre, è interessante osservare come l'impregnazione delle membrane NyTFA con lo 0,2 % e l'1,0% di gomma nitrilica abbia ulteriormente indebolito il sistema.

Per quanto riguarda le membrane elettrofilate da Ac.formico/cloroformio (NyAcF) con spessore 40 e 90 μm , in entrambe le membrane tal quali si constata un discreto effetto rinforzante, con un miglioramento sia per il G_I di inizio che per quello di propagazione.

Le membrane impregnate con NBR mostrano dei miglioramenti rispetto alle membrane non impregnate, specialmente quelle impregnate con l'1% di gomma. Dalla Figura 3.12 è evidente come l'aumento di G_I di inizio nella serie di membrane da 40 μm sia quasi lineare, cosa che non è riscontrabile nel caso delle membrane da 90 μm . Per questo motivo, constatato che queste ultime membrane non presentano un evidente miglioramento rispetto a quelle di minor spessore, anzi talvolta i G_I sono leggermente inferiori, e che per realizzarle occorre un maggior numero di ore di elettrofilatura (essendo il tempo di filatura proporzionale allo spessore), si è deciso di non utilizzare lo spessore di 90 μm per i successivi test DCB.

Ipotizzando infatti che la peggiore performance dei provini NyAcF_90 possa dipendere dall'eccessivo spessore delle membrane, nelle indagini successive si è deciso di investigare il comportamento di membrane elettrofilate aventi spessore di 10, 20 e 40 μm . Constatando inoltre che, sempre per le membrane a 40 μm , si era osservato un aumento quasi lineare del G_I di inizio con le impregnazioni di NBR 0,2% e 1,0 %, successivamente si è scelto di aumentare le concentrazioni di gomma nitrilica delle soluzioni impregnanti ai valori di 3% e 7%.

Anche per i laminati modificati con membrane NyTFA_90, ipotizzando che il maggior spessore della membrana possa aver negativamente influenzato la resistenza a delaminazione dei campioni, si è deciso di proseguire la sperimentazione con membrane elettrofilate aventi spessore di 10, 20 e 40 μm .

Oltre alle membrane già descritte, per i test successivi si è deciso anche di produrre e testare delle membrane ibride, che non necessitano del processo di impregnazione con la gomma nitrilica, poiché sono state prodotte elettrofilando contemporaneamente le soluzioni Nylon-10 e NBR-10 (per dettagli vedere Tabella 3.1, Paragrafo 3.1).

Per i test successivi, per ogni combinazione di spessore/impregnazione sono stati testati 3 provini; nelle seguenti Figure 3.13 e 3.14 sono descritti gli andamenti forza-spostamento e G_I -lunghezza della cricca per i diversi provini, uno per ciascuna serie.

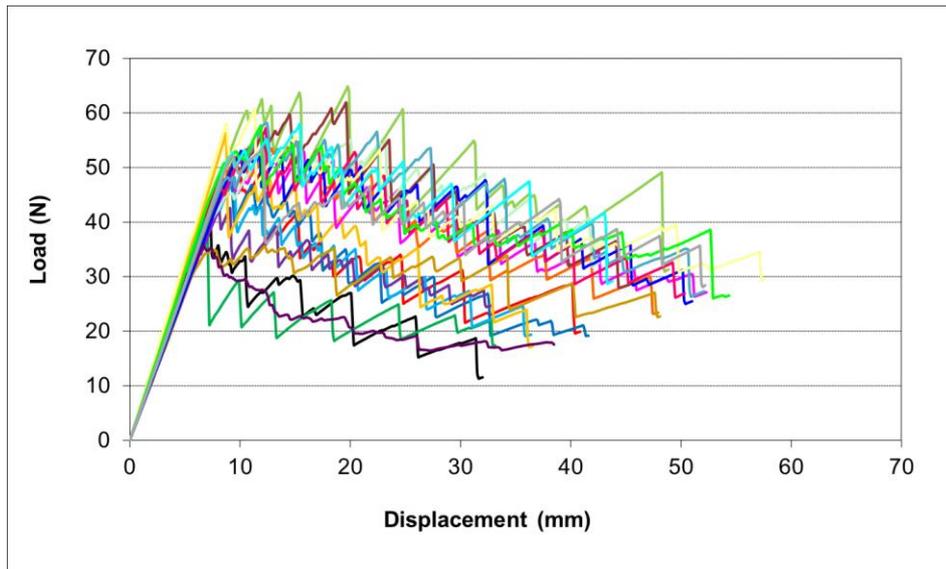


Figura 3.13 Andamenti forza-spostamento dei nuovi provini per test DCB

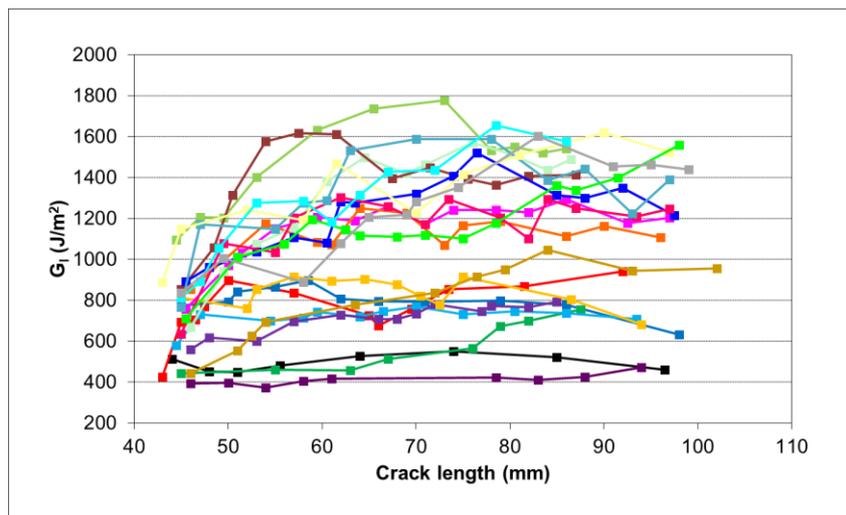


Figura 3.14 Andamenti G_I -lunghezza della cricca dei nuovi provini per test DCB

Dato l'elevato numero di campioni presi in esame, ben 22, per una migliore e più facile analisi dei dati, si è deciso di dividerli in tre gruppi principali; per primi verranno valutati gli andamenti dei campioni che contengono le membrane NyAcF, a seguire quelli NyTFA e per ultimi i dati relativi all'integrazione delle membrane ibride, che saranno affiancati ai migliori risultati NyAcF e NyTFA per confrontarli agevolmente.

1° gruppo: membrane NyAcF

In Figura 3.15 e 3.16 sono rappresentati gli andamenti forza-spostamento e G_I -lunghezza della cricca (entrambi riportano una sola curva rappresentativa di ciascuna serie di campioni).

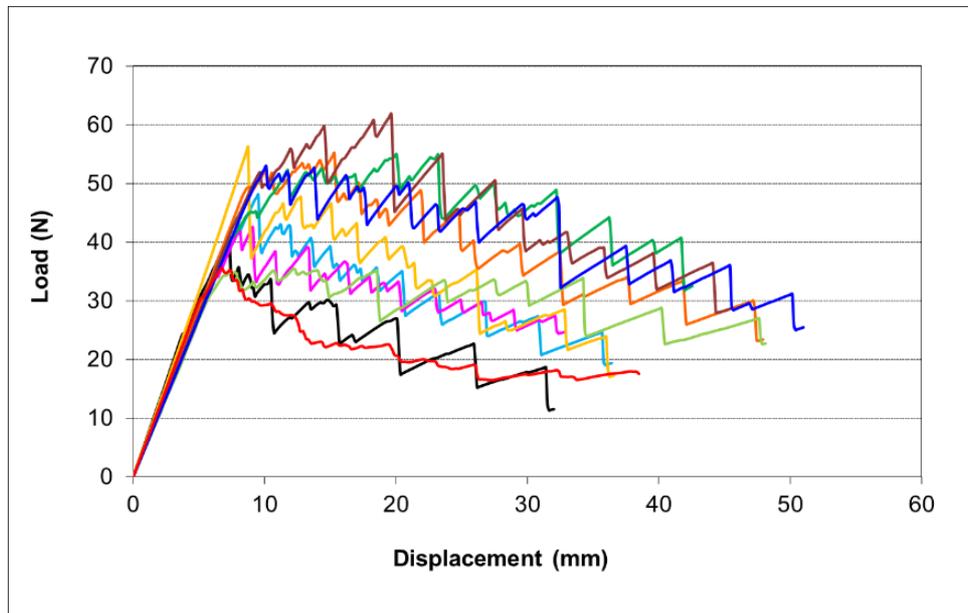


Figura 3.15 Andamenti forza-spostamento dei provini NyAcF per test DCB; Vergine (nero), NyAcF_10 (azzurro), NyAcF_20 (fucsia), NyAcF_40 (giallo), NyAcF_10/3.0 (arancione), NyAcF_10/7.0 (verde scuro), NyAcF_20/3.0 (marrone), NyAcF_20/7.0 (verde chiaro), NyAcF_40/3.0 (indaco), NyAcF_40/7.0 (rosso)

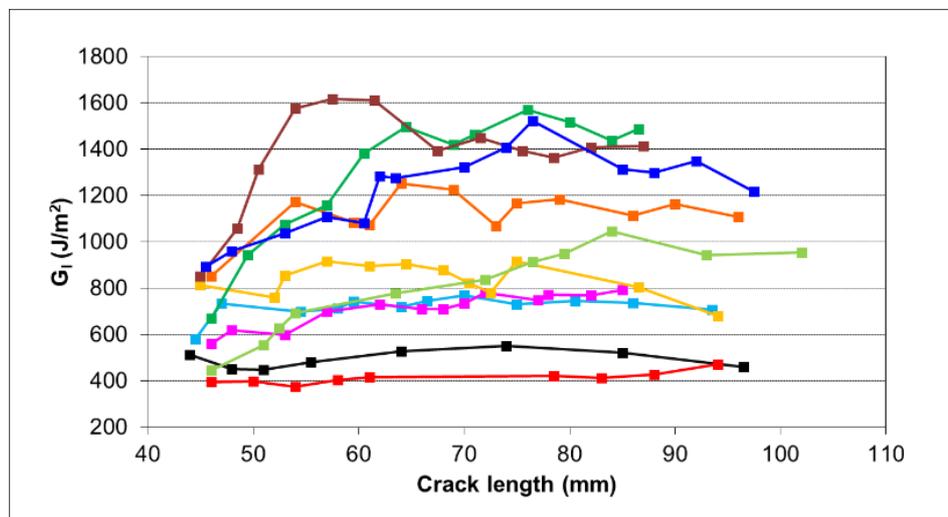


Figura 3.16 Andamenti G_I -lunghezza della cricca dei provini NyAcF per test DCB; Vergine (nero), NyAcF_10 (azzurro), NyAcF_20 (fucsia), NyAcF_40 (giallo), NyAcF_10/3.0 (arancione), NyAcF_10/7.0 (verde scuro), NyAcF_20/3.0 (marrone), NyAcF_20/7.0 (verde chiaro), NyAcF_40/3.0 (indaco), NyAcF_40/7.0 (rosso)

In Figura 3.17 sono riportati i fold change di G_I di inizio e di propagazione per i diversi provini rispetto al laminato composito vergine.

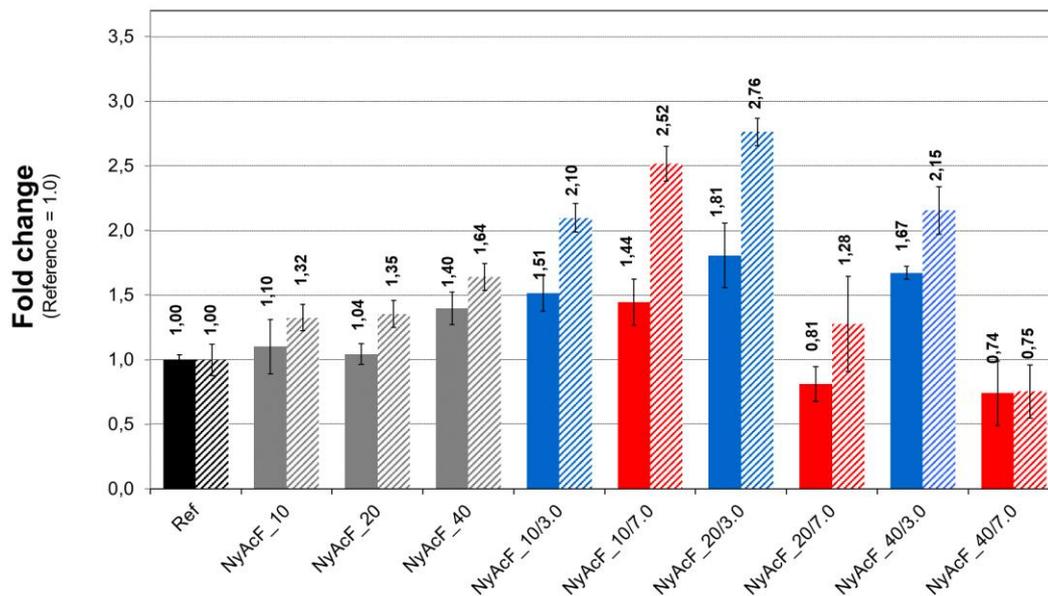


Figura 3.17 Fold change G_I di inizio e di propagazione dei provini testati rispetto al composito vergine

Si può notare come vi sia un leggero miglioramento nella resistenza alla delaminazione in tutti e tre i diversi spessori delle membrane tal quali (colonne in grigio). L'effetto più significativo è sicuramente quello del NyAcF_40 perché porta un miglioramento del 40% nel G_I di inizio e del 64% nel G_I di propagazione, mentre per quanto riguarda NyAcF_10 e NyAcF_20 i miglioramenti sono sostanzialmente identici, con un +10% e un +4% nel G_I di inizio. Sempre per il caso NyAcF_40 si può constatare che i miglioramenti in G_I di inizio e di propagazione si discostano da quelli che si erano ottenuti nei test preliminari precedenti (vedere Figura 3.12). Questa discrepanza, utilizzando membrane con lo stesso spessore e filate con la stessa soluzione, può essere riconducibile al fatto che le membrane per i test preliminari sono state elettrofilate con macchina ad ago singolo, mentre per questi test tutte le membrane sono state ottenute mediante filatura a quattro aghi, che permette di ottenere un tessuto con spessore certamente più omogeneo.

Confrontando i valori di NyAcF_90 (Figura 3.12) si nota come il valore del G_I di inizio sia sceso (+27% rispetto al +51% del suo omologo in NyAcF_40) e questo può indicare come la membrana da 40 μm sia quella che presenta la migliore opzione per il contrasto alla delaminazione, prendendo in esame soltanto le membrane NyAcF tal quali, ovvero senza aggiunta di gomma nitrilica.

Nel caso delle impregnate, si può vedere come l'impregnazione con soluzione al 3% in NBR comporti buoni miglioramenti, anche a bassi spessori, portando a un +51%, +81% e +67% nel G_I di propagazione per le membrane con spessore da 10, 20 e 40 μm , rispettivamente. Si può notare come i miglioramenti in G_I di inizio (+51%) e G_I di propagazione (+110%) di NyAcF_10/3.0 siano migliori rispetto a NyAcF_40 descritta precedentemente; questo è significativo, poiché implica che, per ottenere risultati migliori si può utilizzare uno spessore minore, andando a risparmiare molto tempo-macchina necessario alla elettrofilatura ed impattando meno sull'aumento di peso del composito modificato.

Per quanto riguarda le impregnazioni con soluzione al 7% in NBR si può notare come vi sia un miglioramento solo nel caso NyAcF_10/7.0 per quanto riguarda il G_I di inizio (+44%). Aumentando lo spessore, l'impregnazione con soluzione al 7% in NBR comporta un peggioramento significativo della resistenza alla delaminazione, rispettivamente -19% e -26% nel G_I di inizio per NyAcF_20/7.0 e NyAcF_40/7.0.

2° gruppo: membrane NyTFA

In Figura 3.18 e 3.19 sono rappresentati gli andamenti forza-spostamento e G_I -lunghezza della cricca (entrambi riportano una sola curva rappresentativa di ciascuna serie di campioni).

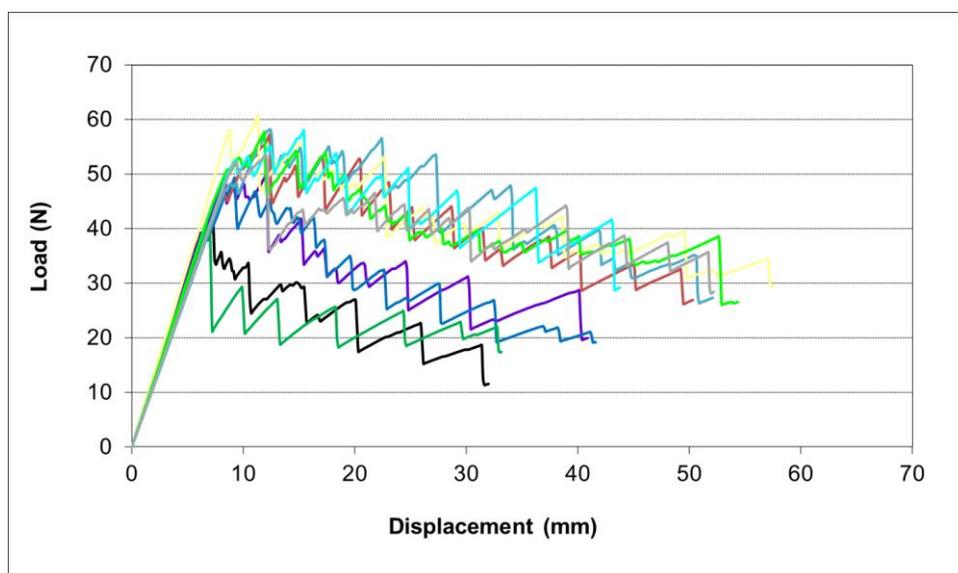


Figura 3.18 Andamenti forza-spostamento dei provini NyTFA per test DCB; Vergine (nero), NyTFA_10 (viola), NyTFA_20 (blu scuro), NyTFA_40 (verde prato), NyAcF_10/3.0 (rosso scuro), NyTFA_10/7.0 (turchese scuro), NyTFA_20/3.0 (giallo chiaro), NyTFA_20/7.0 (verde lime), NyTFA_40/3.0 (turchese), NyTFA_40/7.0 (grigio)

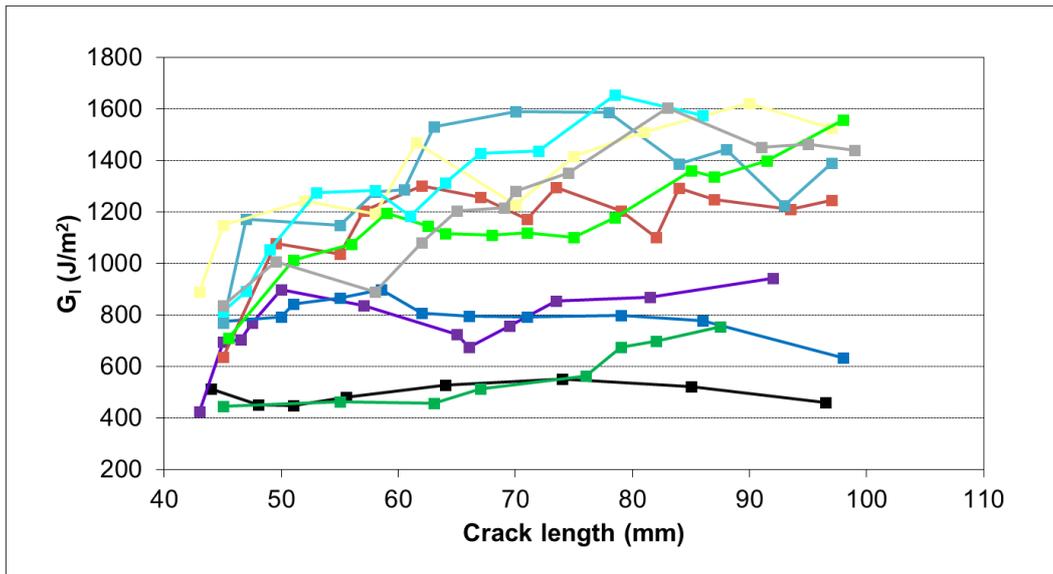


Figura 3.19 Andamenti G_I -lunghezza della cricca dei provini NyTFA per test DCB; Vergine (nero), NyTFA_10 (viola), NyTFA_20 (blu scuro), NyTFA_40 (verde prato), NyAcF_10/3.0 (vermiglio), NyTFA_10/7.0 (turchese scuro), NyTFA_20/3.0 (giallo chiaro), NyTFA_20/7.0 (verde lime), NyTFA_40/3.0 (turchese), NyTFA_40/7.0 (grigio)

In Figura 3.20 sono riportati i fold change di G_I di inizio e di propagazione per i diversi provini rispetto al laminato composito vergine.

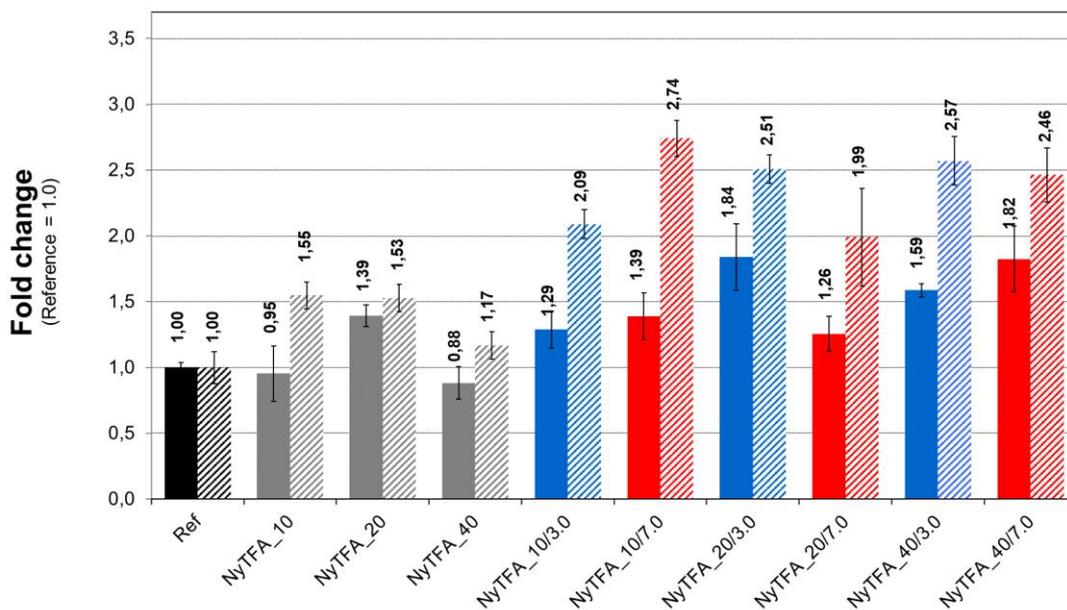


Figura 3.20 Fold change G_I di inizio e di propagazione dei provini testati rispetto al composito vergine

Gli istogrammi di Figura 3.20 mostrano come il comportamento di NyTFA_10 sia sostanzialmente confrontabile con il campione vergine di riferimento, per quanto concerne il G_I di inizio.

NyTFA_20 presenta un miglioramento delle proprietà sia nel G_I di inizio (+39%) che nel G_I di propagazione (+53%), e come effetto rinforzante è paragonabile a quello di NyAcF_40 (vedere Figura 3.17).

Aumentando ulteriormente lo spessore, si può notare come in NyTFA_40 le proprietà calano, arrivando al pari o sotto le performance del laminato non modificato. Quest'ultimo andamento è in linea con quanto si era visto nei test preliminari (vedere Figura 3.12). Infatti, nelle precedenti prove il NyTFA_90 peggiorava significativamente le proprietà con un -46% in G_I di inizio e -50% nel G_I di propagazione: il calo di proprietà registrato in NyTFA_40 dimostra come il NyTFA_20 sia la migliore opzione per il contrasto alla delaminazione, riferendosi alle sole membrane NyTFA tal quali.

In ultima analisi si può notare come le membrane impregnate con soluzioni al 3% e 7% in NBR presentino miglioramenti delle proprietà, sia rispetto alle omologhe tal quali che al campione non modificato.

3° gruppo: membrane ibride

In Figura 3.21 e 3.22 sono rappresentati gli andamenti forza-spostamento e G_I -lunghezza della cricca (entrambi riportano una sola curva rappresentativa di ciascuna serie di campioni).

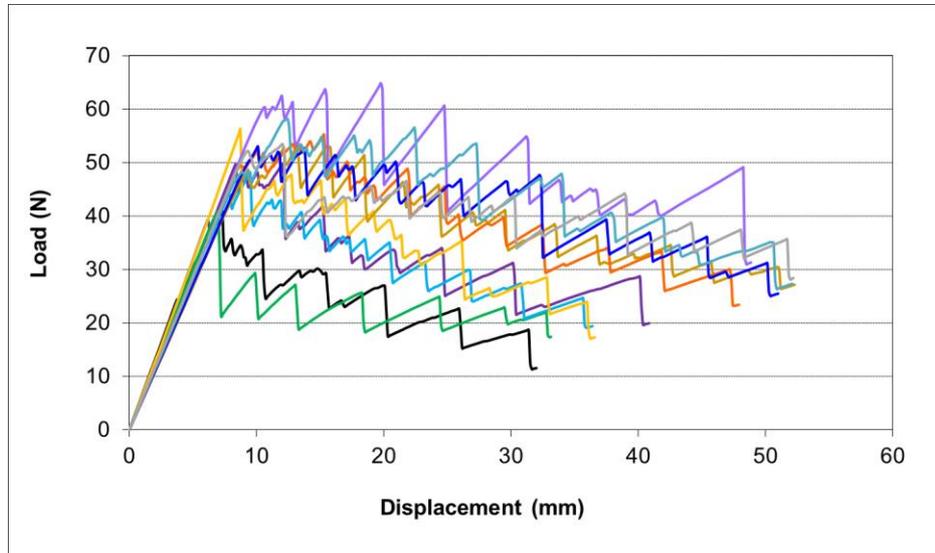


Figura 3.21 Andamenti forza-spostamento dei provini Ibridi, NyAcF e NyTFA per test DCB; Vergine (nero), NyAcF_10 (azzurro), NyAcF_40 (giallo), NyAcF_10/3.0 (arancione), NyAcF_40/3.0 (indaco), NyTFA_10 (viola), NyTFA_40 (verde prato), NyTFA_10/7.0 (turchese scuro), NyTFA_40/7.0 (grigio), Ibr_10 (oro), Ibr_40 (viola chiaro)

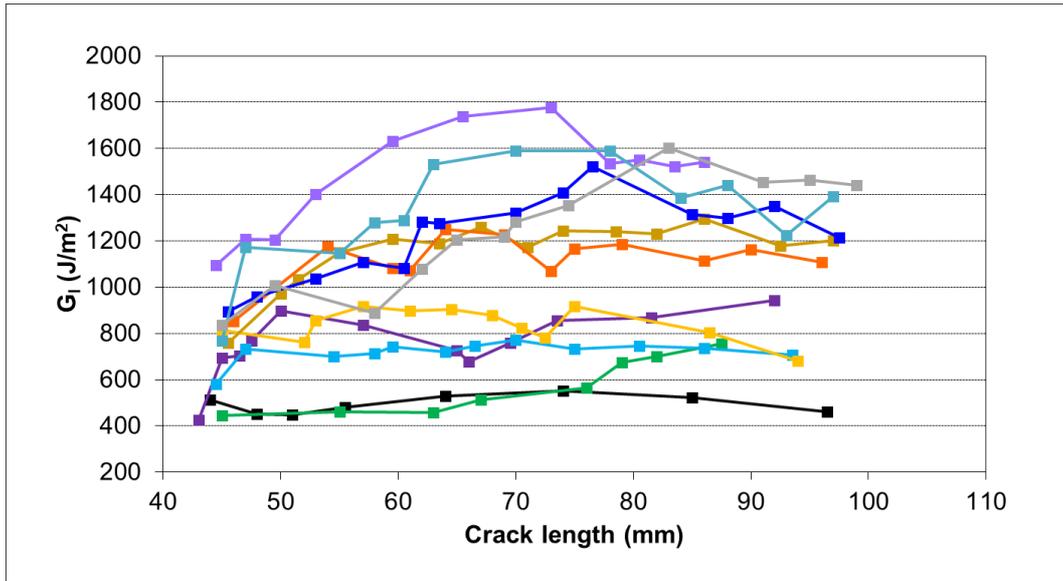


Figura 3.22 Andamenti G_I -lunghezza della cricca dei provini Ibridi, NyAcF e NyTFA per test DCB; Vergine (nero), NyAcF_10 (azzurro), NyAcF_40 (giallo), NyAcF_10/3.0 (arancione), NyAcF_40/3.0 (indaco), NyTFA_10 (viola), NyTFA_40 (verde prato), NyTFA_10/7.0 (turchese scuro), NyTFA_40/7.0 (grigio), Ibr_10 (oro), Ibr_40 (viola chiaro)

In Figura 3.23 sono riportati i fold change di G_I di inizio e di propagazione per i diversi provini rispetto al laminato composito vergine.

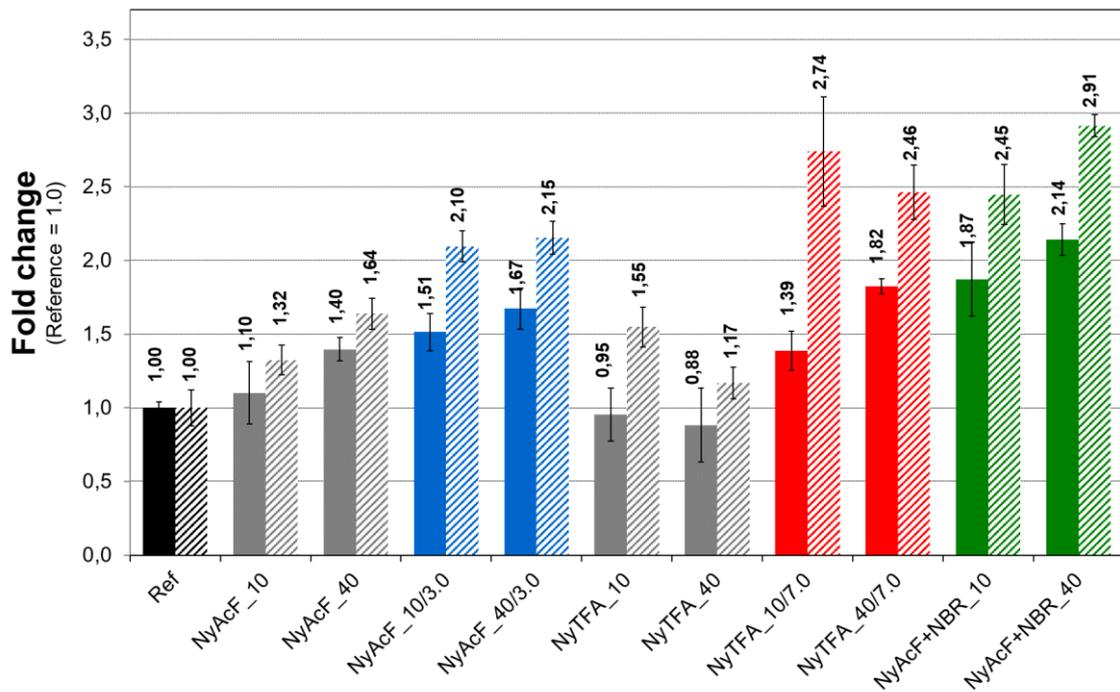


Figura 3.23 Fold change G_I di inizio e di propagazione dei provini testati rispetto al composito vergine

Gli istogrammi in Figura 3.23 mostrano come entrambe le membrane ibride presentino notevoli miglioramenti delle proprietà, con aumenti rispettivamente dell' 87% e del 145% nel G_I di inizio e di propagazione di NyAcF+NBR_10, e del +114% e +191% per NyAcF+NBR_40. Si può inoltre constatare come i campioni precedentemente descritti presentino le migliori proprietà rispetto a tutti i provini testati, già a partire da spessori molto bassi come i 10 μm . Questi dati sono molto interessanti, perché le membrane ibride rappresentano un ottimo compromesso per ottenere in maniera più agevole e conveniente tessuti nanofibrosi con spiccata capacità rinforzante. Inoltre, potendo elettrofilare assieme le soluzioni di Nylon 66 e gomma nitrilica si riducono le tempistiche della lavorazione, permettendo oltretutto una migliore riproducibilità dei materiali ottenuti.

In Tabella 3.3 sono riportate le grammature delle membrane prodotte e le percentuali di gomma nitrilica impregnata nei diversi casi. Come ci si poteva aspettare, aumentando lo spessore dei tessuti prodotti, aumenta la grammatura della membrana (g/m^2). A parità di spessore, i tre gruppi mostrano differenti valori di grammatura: utilizzando sistemi solvente diversi nel caso NyAcF e NyTFA, si ottengono diametri differenti che causano un grado di compattazione non uguale. Anche le membrane ibride, prodotte filando due soluzioni diverse (Nylon-10 e NBR-10B) evidenziano differenze in tal senso.

Nella colonna relativa alla “gomma impregnata”, si riporta la forbice di valori complessivamente misurati sia quando è stata usata come soluzione impregnante NBR al 3% wt, sia NBR al 7% wt. Le membrane impregnate con soluzione a concentrazione bassa (3% wt) hanno percentuali di gomma caricata vicino al limite inferiore, e viceversa. Scegliendo opportunamente la concentrazione di soluzione impregnante, ovvero variando la sua viscosità, è possibile modulare la quantità di gomma impregnata. Da notare che il rapporto tra la gomma caricata con la soluzione NBR al 7% wt e con quella al 3% wt si mantiene circa costante, indipendentemente dalla grammatura/tipo di membrana di partenza, mostrando un valore compreso tra 2 e 3.

Per quanto riguarda le membrane ibride, nelle condizioni di filatura adottate, si ottiene un caricamento di gomma di circa il 40%. I valori di grammature di quest'ultime membrane si discostano significativamente rispetto quelli mostrati dalle membrane del gruppo 1 e 2. Tuttavia, tali valori potrebbero derivare dalla mancanza di basi statistiche, trattandosi di prove “one-shot”.

È indubbio che l'opportuno trattamento di membrane di Nylon 66 con gomma nitrilica possano significativamente migliorare la tenacità a frattura in Modo I, anche in quei casi in cui per vari motivi (grammatura insufficiente, sistema solvente non adatto) l'effetto del solo tappetino in polimero termoplastico è modesto o addirittura peggiorativo.

L'uso di membrane ibride Nylon-NBR, evitando lo step di impregnazione da effettuarsi separatamente, è sicuramente pratico e, visti i risultati ottenuti, molto promettente.

Tabella 3.3 Tabella riassuntiva caratteristiche membrane impregnate (i tessuti tal quali hanno la stessa grammatura qui riportata)

Membrane 1° gruppo	Grammatura tappetino tal quale (g/m ²)	Gomma impregnata (%NBR)	rapporto 7%/3%
NyAcF_10	2.0-2.5	90 - 250	~3
NyAcF_20	4.0-5.0	80 - 160	~2
NyAcF_40	8.5-9.5	50 - 120	~2.5
Membrane 2° gruppo			
NyTFA_10	3.0-3.5	80 - 230	~3
NyTFA_20	6.5-7.5	55 - 150	~2.5
NyTFA_40	11.0-14.0	40 - 120	~3
Membrane 3° gruppo			
NyAcF+NBR_10	7.1	47	–
NyAcF+NBR_40	17.0	38	–

Conclusioni

Nel presente elaborato di tesi sperimentale è stato valutato l'effetto di membrane nanofibrose, ottenute mediante elettrofilatura, sulla tenacità a frattura interlaminare di CFRP laminati a matrice epossidica.

Innanzitutto, sono stati ottimizzati i parametri di filatura come voltaggio, portata volumetrica e distanza ago-collettore, in modo da ottenere un tessuto di nanofibre manipolabile, senza difetti micro- e macroscopici, caratterizzati da fibre aventi diametri nanometrici e prive di orientazione preferenziale.

Le membrane prodotte sono poi state anche impregnate con soluzioni a differente concentrazione in NBR (3,0% e 7,0%, oltre ad altre concentrazioni usate preliminarmente). I tessuti nanofibrosi sono stati quindi incorporati, in fase di laminazione, in compositi CFRP a matrice epossidica al fine di ottenere, dopo un opportuno pre-trattamento e ciclo di cura, i compositi nano-modificati.

La resistenza alla delaminazione in Modo I è stata valutata tramite test DCB (Double Cantilever Beam). I test hanno mostrato come tutte le membrane NyAcF tal quali, ovvero senza impregnazione di gomma, integrate nei compositi portino miglioramenti nelle proprietà dei provini. Tra tutte, la NyACF_40 ha mostrato le migliori proprietà per il contrasto alla delaminazione con +40% nel G_I di inizio e +64% nel G_I di propagazione. L'impregnazione con soluzioni allo 0,2%, 1,0% e 3,0 % in NBR comportano miglioramenti delle proprietà, anche in membrane con bassi spessori; l'uso della soluzione al 7% in gomma nitrilica migliora la resistenza alla delaminazione solo nel caso NyAcF_10, mentre in NyAcF_20 e NyAcF_40 si ha una diminuzione del G_I di inizio del 19% e 26%, rispettivamente. Significativo è il dato di NyAcF_10/3.0, che mostra un aumento del G_I di inizio (+51%) e G_I di propagazione (+110%), risultando migliore rispetto alla membrana tal quale NyAcF_40; questo indica che per ottenere migliori proprietà si può utilizzare uno spessore minore, risparmiando tempo-macchina necessario all'elettrofilatura e, allo stesso tempo, impattando meno sull'aumento di peso del composito nano-modificato.

Per le membrane in NyTFA gli andamenti sono nettamente diversi rispetto a quelli sopra descritti. Infatti, tranne per il caso NyTFA_20 che presenta un miglioramento nel G_I di inizio e di propagazione rispettivamente del 39% e 53%, NyTFA_10 è sostanzialmente confrontabile con il campione vergine, relativamente al G_I di inizio; NyTFA_40 e NyTFA_90, al contrario,

mostrano un peggioramento nella resistenza alla delaminazione, con un G_I di inizio rispettivamente di -12% e -46%. Si ipotizza che tale decremento sia imputabile a una non omogenea adesione tra nanofibra e matrice, che influenza le proprietà meccaniche del composito. Dai dati ottenuti risulta evidente come NyTFA_20 sia la migliore opzione per il contrasto alla delaminazione, relativamente alle sole membrane NyTFA tal quali.

Le impregnazioni effettuate con le soluzioni allo 0,2% e all' 1% in gomma nitrilica su NyTFA_90 hanno mostrato un ulteriore peggioramento delle proprietà del sistema (-66% nel G_I di inizio per entrambi i casi), mentre l'uso di soluzioni NBR al 3% e 7% sulle membrane NyTFA di spessore 10, 20 e 40 μm ha migliorato la resistenza dei compositi a delaminazione, sia rispetto al campione vergine che alle membrane omologhe tal quali.

Infine, l'integrazione di membrane ibride Nylon-NBR ha mostrato notevoli miglioramenti delle proprietà: +87% e +145% nel G_I di inizio e di propagazione per NyAcF+NBR_10 e +114% e +191% per NyAcF+NBR_40.

A differenza dei campioni precedentemente analizzati (NyAcF e NyTFA), le membrane ibride hanno significativamente migliorato le proprietà dei sistemi, già a partire da spessori molto bassi come i 10 μm . Si sono rivelate quindi un ottimo compromesso per ottenere in maniera più veloce, agevole e conveniente una struttura nanofibrosa con spiccata capacità rinforzante.

Per tutti i laminati nano-modificati si è valutata la resistenza alla delaminazione solamente in Modo I. Per tale motivo, ulteriori e successivi approfondimenti si rendono necessari per indagare anche il contrasto alla delaminazione in Modo II. Inoltre, potrebbe essere interessante anche valutare come tali compositi nano-modificati si comportino nei confronti del damping.

Parte Sperimentale

5.1 Reagenti e materiali

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

Il Nylon 66, Zytel E53 NC010, prodotto da DuPont, è stato usato senza trattamenti preliminari. I solventi *N,N*-dimetilacetammide (DMAc, 99%), cloroformio (CHCl_3 , 99,8%), acido 2,2,2-trifluoroacetico (TFA, 99%) ed acido formico (99%), Sigma-Aldrich, sono stati usati senza ulteriori purificazioni.

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

5.2 Metodi e strumenti

5.2.1 Preparazione delle soluzioni

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

Le soluzioni di NBR da NBR-0.2 a NBR-10A sono state preparate dissolvendo la gomma nitrilica in acetone, mentre per la soluzione NBR-10B la gomma è stata dissolta in una miscela 1:1 wt acetone/DMAc (dimetilacetammide).

La soluzione Nylon-10 è stata preparata dissolvendo i pellet di Nylon 66 in una miscela 1:1 wt acido formico/cloroformio.

Per la soluzione Nylon-13 è stata utilizzata la stessa procedura della precedente, utilizzando come sistema solvente una miscela 11:55:34 wt TFA/Ac.formico/ CHCl_3 .

Tutti i dettagli delle soluzioni sono riportati nella Tabella 3.1, Paragrafo 3.1.

5.2.2 Elettrofilatura delle membrane e loro caratterizzazione

La macchina impiegata per la produzione dei tessuti nanofibrosi è una Lab Unit, prodotta dalla Spinbow, con testa traslante multi-ago (quattro aghi, lunghezza 55 mm e diametro interno di 0,84 mm) e collettore costituito da un rullo rotante in alluminio rivestito con carta politenata.

Le condizioni di elettrofilatura dei tappetini nanofibrosi vengono mostrate in Tabella 3.2, Paragrafo 3.2.

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

5.2.3 Impregnazione delle membrane

Per effettuare le impregnazioni, le membrane (dimensioni 8x10cm) sono state poste su carta da forno e attraverso l'utilizzo di una pipetta Pasteur si è proceduto all'aggiunta della soluzione di gomma nitrilica (circa 2 ml).

Per il processo di impregnazione sono state utilizzate le seguenti soluzioni: NBR-0.2, NBR-0.5, NBR-1.0, NBR-2.0, NBR-3.0, NBR-4.0, NBR-7.0, NBR-10.

Terminata l'operazione, facendo attenzione che le membrane non si deformassero, queste sono state prima parzialmente asciugate con la carta da forno e successivamente inserite in un essiccatore per un paio di ore, dopodiché sono pronte per l'integrazione nei compositi

5.2.4 Preparazione dei provini per test DCB

I provini DCB sono costituiti da 14 pelli e hanno unicamente l'interfaccia centrale modificata con tessuto nanofibroso, ad esclusione dei provini vergini. Entrambe le tipologie di provini, vergini e nano-modificati, sono state ricavate da lastre di dimensioni 50 x 90 e 100 x 140 mm. Le lastre sono state curate in autoclave per 120 minuti a 135 °C a 6 bar di pressione, dopo aver effettuato un pretrattamento di fluidificazione sottovuoto per 2 ore a 40 °C.

Sui provini ottenuti, dal lato del Teflon, sono stati incollati, con l'ausilio di una colla epossidica curabile a temperatura ambiente, due blocchetti di alluminio, successivamente forati, necessari per l'aggraffaggio del provino alla macchina di prova.

Come ultimo passaggio, un lato lungo del provino è stato colorato di bianco con un pennarello, in modo da rendere più nitido e osservabile l'avanzamento della cricca ed è stato applicato un righello di carta, in modo da poter valutare in maniera numerica gli avanzamenti della cricca.

Per i test preliminari (macchina ad ago singolo) i provini DCB hanno le seguenti dimensioni finite: lunghezza 70 mm, larghezza 13 mm, innesco di cricca con teflon 30 mm, spessore 3,9 mm.

Per i test successivi (macchina a quattro aghi) le dimensioni sono state: lunghezza 120 mm, larghezza 20 mm, teflon di 50 mm e spessore di 3,9 mm.

5.2.5 Test DCB

I test DCB sono stati eseguiti mediante una macchina di prova universale (Remet TC-10), dotata di cella di carico da 1 kN.

La propagazione della cricca è stata filmata mediante videocamera Logitech.

I test sono stati eseguiti applicando un pre-carico di 1 N, velocità 2 mm/min nei test preliminari, mentre per i test successivi è stato applicato un pre-carico di 1 N e una velocità di 5 mm/min.

Le energie di propagazione sono state calcolate mediando i valori di G_I nell'intervallo tra i 30-55 mm di lunghezza delle cricche nei test preliminari, mentre per i test successivi si è considerato un intervallo tra i 50-90 mm.

Bibliografia

1. K.Schulte, W.W.Stinchcomb. Damage mechanisms, including edge effects, in carbon fiberreinforced composite materials. Application of fracture mechanics to composite materials. s.l. : K. Friedrich, Elsevier, 1989, 8, p. 273.
2. M.Ruby. A Review of the Epoxy Resin Toughening. 2003.
3. R. Bagheri, B.T. Marouf, R.A. Pearson, Rubber-toughened epoxies: a critical review, Polym. Rev. 49 (2009) 201–225
4. Chand, S. Carbon fibers for composites. J. Mater. Sci. 35, 1303–1313 (2000).
5. R.Frassine. Tecnologie e proprietà dei materiali compositi. 2008.
6. Jones, R. M. Mechanics of composite materials. (1999).
7. Miner, A. & Jones, S. Design , Testing , Analysis , and Material Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymers. (2016).
8. R. Melentiev, P. C. Priarone, M. Robiglio, and L. Settineri, “Effects of Tool Geometry and Process Parameters on Delamination in CFRP: An Overview,” in Procedia CIRP, vol. 45, pp. 31–34, 2016.
9. Wang SS. Fracture Mechanics for Delamination Problems in Composite Materials. J Compos Mater. 1983;17(3):210-223
10. Trendafilova, I., Palazzetti, R. & Zucchelli, A. European Journal of Mechanics A / Solids Damage assessment based on general signal correlation . Application for delamination diagnosis in composite structures. 49, 197–204 (2015).
11. E. Pedemonte, Fondamenti di struttura, proprietà e tecnologia dei polimeri- Vol 4. Nuova Cultura, 2011.
12. J.M. Scott, D. C. P. Carbon fibre composites with rubber toughened matrices. 10, (1975)
13. Pearson, R. A. & Yee, A. F. Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies : 1 . Modification using poly (phenylene oxide). (1992).
14. Sela, I. V & Ishai, O. Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials : a review. 20, (1989).
15. G. Pitarresi, S. Alessi, S. Cocilovo, D. Tumino, G. Spadaro, Delaminazione interlaminare di compositi CFRP al variare delle condizioni di cura della matrice, AIAS 2012-146.

16. Dransfield, K. et al. Improving the delamination resistance of CFRP by stitching - A Review. 50, 305–317 (2006).
17. W.E. Howard, T. Gossard, R.M. Jones, M.J. Robert, Reinforcement of composite laminate free edges with U-shaped caps, AIAA Paper, 1986
18. I.K. Partridge, D.D.R. Cartie, Delamination resistant laminates by ZFiber pinning: Part I manufacture and fracture performance, Composites A Applied Science and Manufacturing, Volume 36, Issue 1, 2005.
19. A.P. Mouritz, Review of z-pinned composite laminates, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 38 (2007) 2383–2397
20. G. Tang, Y. Yan, X. Chen, J. Zhang, B. Xu, Z. Feng, Dynamic damage and fracture mechanism of three-dimensional braided carbon fiber-epoxy resin composites, Materials & Design, Volume 22, Issue 1, 2001.
21. P. Deconinck, J. Capelle, V. Bouchart, P. Chevrier, F. Ravallier, Delamination propagation analysis in tufted carbon fibre-reinforced plastic composites subjected to high-velocity impact, J. Reinforc. Plast. Compos. 33 (2014) 1353–1363
22. Dell'Anno, Giuseppe et al., Exploring mechanical property balance in tufted carbon fabric/epoxy composites, in Composites Part A, novembre 2007
23. W.X. Wang, Y. Takao, T. Matsubara, H.S. Kim, Improvement of the interlaminar fracture toughness of composite laminates by whisker reinforced interlamination, Compos. Sci. Technol. 62 (2002) 767–774
24. J. Nasser, L. Zhang, H. Sodano, Laser induced graphene interlaminar reinforcement for tough carbon fiber/epoxy composites, Composites Science and Technology, Volume 201 (2020)
25. Friedrich K, Gogeva T, Fakirov S. Thermoplastic impregnated fiber bundles: manufacturing of laminates and fracture mechanics characterization. Compos Sci Technol 1988;33:97–120
26. S. Matsuda, M. Hojo, S. Ochiai, A. Murakami, H. Akimoto, M. Ando, Effect of ionomer thickness on mode I interlaminar fracture toughness for ionomer toughened CFRP, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 30, Issue 11, November 1999.
27. S. Matsuda, M. Hojo, S. Ochiai, A. Murakami, H. Akimoto, M. Ando, Effect of ionomer thickness on mode I interlaminar fracture toughness for ionomer toughened CFRP, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 30, Issue 11, November 1999.

28. N.G. Yun, Y. G. Won, S. C. Kim, Toughening of carbon fiber/epoxy composite by inserting polysulfone film to form morphology spectrum, *Polymer*, Volume 45, Issue 20, September 2004.
29. R.J. Varley, J.H. Hodgkin, D.G. Hawthorne, G.P. Simon, D. McCulloch, Toughening of a trifunctional epoxy system Part III. Kinetic and morphological study of the thermoplastic modified cure process, *Polymer*, Volume 41, Issue 9, April 2000.
30. A.C. Garg, Y.W. Mai, Failure prediction in toughened epoxy resins, *Composites Science and Technology*, Volume 31, Issue 3, 1988.
31. Li G, Li P, Zhang C, et al. Inhomogeneous toughening of carbon fiber/epoxy composite using electrospun polysulfone nanofibrous membranes by in situ phase separation. *Compos Sci Technol*. 2008;68(3-4):987-994.
32. Reneker, D. . & Dzenis, Y. . US 6265333. (2001).
33. Fotouhi, M., Saghafi, H., Brugo, T. & Minak, G. Effect of PVDF nanofibers on the fracture behavior of composite laminates for high-speed woodworking machines. 231, 31–43 (2017).
34. J. Zhang, T. Yang, T. Lin, and C. H. Wang, “Phase morphology of nanofibre interlayers: Critical factor for toughening carbon/epoxy composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 2, pp. 256–262, 2012.
35. J. Nasser, L. Zhang, H. Sodano, Aramid nanofiber interlayer for improved interlaminar properties of carbon fiber/epoxy composites, *Composites Part B* 197 (2020)
36. D.W.Y. Wong, L. Lin, P.T. McGrail, T. Peijs, P. J. Hogg, Improved fracture toughness of carbon fiber/epoxy composite laminates using dissolvable thermoplastic fibers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 41, Issue 6, June 2010.
37. W. Zheng, Z. Yao, H. Lin, J. Zhou, H. Cai, T. Qi, Improved fracture toughness of carbon fiber fabric/epoxy composite laminates using polyether sulfone fibers, *High Performance Polymers*, Volume 31, Issue 8, October 2019, Pages 996-1005.
38. T. Meireman, L. Daelemans, S. Rijckaert, H. Rahier, W. Van Paepegem, K. De Clerck, Delamination resistant composites by interleaving bio-based lon-chain polyamide nanofibers through optimal control of fiber diameter and fiber morphology, *Composites Science and Technology*, 193 (2020).
39. H. Saghafi, R. Palazzetti, H. Heidary, T. M. Brugo, A. Zucchelli, G. Minak, Toughening behavior of carbon/epoxy laminates interleaved by PSF/PVDF composite nanofiber, *Applied Sciences*, 13 August 2020.

40. T. Brugo, G. Minak, A. Zucchelli, X.T. Yan, J. Belcari, H. Saghafi, R. Palazzetti, "Study on Mode I fatigue behaviour of Nylon 6,6 nanoreinforced CFRP laminates," *Compos. Struct.*, vol. 164, pp. 51–57, March 2017.
41. R. Mohammadi, M.A. Najafabadi, H. Saghafi, D. Zaarouchas, Mode-II fatigue response of AS4/8552 carbon/epoxy composites laminates interleaved by electrospun nanofibers, Volume 154, September 2020
42. Maccaferri E, Mazzocchetti L, Benelli T, Brugo T.M, Zucchelli A, Giorgini L, Rubbery nanofibrous interleaves enhance fracture toughness and damping of CFRP laminates, *Material and Design* 195 (2020).
43. Sill, T. J. & von Recum, H. A. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials* 29, 1989–2006 (2008).
44. Wiley CJ. Electrospinning 1. *Electrospinning*.:1-21.
45. Katta P, Alessandro M, Ramsier RD, Chase GG. Continuous electrospinning of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector. *Nano Lett.* 2004;4(11):2215-2218.
46. Mazzocchetti L, Benelli T, Maccaferri E, et al. Poly-m-aramid electrospun nanofibrous mats as highperformance flame retardants for carbon fiber reinforced composites. *Compos Part B Eng.* 2018;145:252-260.
47. D. H. R. and I. Chun, "Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning," *Nanotechnology*, vol. 7, no. 3, pp. 216–223, 1996.
48. C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, and J. Sheng, "Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 3, pp. 423–432, 2005.
49. X. Yuan, Y. Zhang, C. Dong, and J. Sheng, "Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning," *Polym. Int.*, vol. 53, no. 11, pp. 1704–1710, 2004
50. De Vrieze, S. et al. The effect of temperature and humidity on electrospinning. *J. Mater. Sci.* 44, 1357–1362 (2009).
51. Downey M. A, Drzal L.T, Toughening of carbon fiber-reinforced epoxy polymer composites utilizing fiber surface treatment and sizing, *Composites: Part A* 90 (2016) Pages 687-698.
52. Yuan X, Zhu B, Cai X, Liu J, Qiao K, Yu J, Optimization of interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites via a modified polyacrylate emulsion sizing, *Applied Surface Science* 401 (2017), Pages 414-423.
53. Reale Batista M.D, Drzal L.T, Carbon fiber/epoxy matrix composites interphases modified with cellulose nanocrystal, *Composites Science and Technology* 164 (2018), Pages 274-281.

54. Qin W, Vautard F, Askeland P, Yu J, Drzal L, Modyfing the carbon fiber-epoxy matrix interphases with silicon dioxide nanoparticles, RSC Advances Vol. 5, Issue 4, 2015, Pages 2457-2465.
55. Wu Q, Zhao R, Xi T, Yang X, Zhu J, Comparative study on effects of epoxy sizing involving ZrO₂ and GO on interfacial shear strength of carbon fiber/epoxy composites through one and two steps dipping routes, Composites Part A 134 (2020).
56. Qin J, Wang C, Lu R, Su S, Yao Z, Zheng L, Ghao Q, Wang Y, Wang Q, Wei H, Uniform growth of carbon nanotubes on carbon fiber cloth after surface oxidation treatment to enhance interfacial strenght of composites, Composites Science and Technology 195 (2020).
57. Yao X, Gao X, Jiang J, Xu C, Deng C, Wang J, Comparison of carbon nanotubes and graphene oxide coated carbon fiber for improving the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites, Composites Part B 132, 2018, Pages 170-177.
58. R. Palazzetti, A. Zucchelli, Electrospun nanofibers as reinforcement for composite laminates materials – A review, Composite Structures 182, pp.711-727, (2017).
59. E. Maccaferri, L. Mazzocchetti, T. Benelli, T. M. Brugo, A. Zucchelli, L. Giorgini, Rubbery nanofibers by co-electrospinning of almost immiscibile NBR and PCL blends, Materials and design, vol. 186, (2020).
60. E. Maccaferri, L. Mazzocchetti, T. Benelli, A. Zucchelli, L. Giorgini, Morphology, thermal, mechanical properties and ageing of nylon 6,6/graphene nanofibers as Nano2 materials, Composites Part B: Engineering, vol. 166, pp. 120-129, (2019).