

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

**Rinforzi grafenici in nanofibre per la modifica  
di materiali compositi**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Nicolò Ottaviani

**RELATORE**

Prof.ssa Laura Mazzocchetti

**CORRELATORE**

Dott. Emanuele Maccaferri

Prof. Loris Giorgini

Prof. Andrea Zucchelli



# INDICE

## Capitolo 1-INTRODUZIONE

<b>1.1 Materiali compositi</b> .....	1
<b>1.1.1 Matrici</b> .....	2
<b>1.1.1.2 Matrici termoplastiche</b> .....	3
<b>1.1.1.3 Matrici termoindurenti</b> .....	3
<b>1.1.3 Rinforzi</b> .....	6
<b>1.1.3.1 Fibra di carbonio</b> .....	7
<b>1.1.3.2 Fibra di vetro</b> .....	7
<b>1.1.3.3 Fibra aramidica</b> .....	8
<b>1.2 Compositi laminati</b> .....	9
<b>1.3 Delaminazione</b> .....	10
<b>1.3.1 Cause che portano alla delaminazione</b> .....	11
<b>1.3.2 Studio del comportamento alla delaminazione</b> .....	12
<b>1.3.3 Rimedi contro la delaminazione</b> .....	13
<b>1.3.3.1 Nanofibre come rinforzi per la delaminazione</b> .....	15
<b>1.4 Damping</b> .....	18
<b>1.4.1 Metodi per valutare l'entità del damping</b> .....	19
<b>1.4.2 Tecniche per migliorare il damping dei materiali compositi</b> .....	20
<b>1.5 Electrospinning</b> .....	22
<b>1.5.2 Teoria del processo ed apparecchiatura</b> .....	22
<b>1.5.3 Parametri che influenzano il processo</b> .....	23
<b>1.5.3.1 Parametri della soluzione</b> .....	23
<b>1.5.3.2 Parametri di processo</b> .....	24
<b>1.6 Nanofibre e derivati carboniosi</b> .....	26
<b>1.6.1 Nanofibre e CNTs</b> .....	26
<b>1.6.2 Nanofibre e grafene</b> .....	27
<b>1.7 Proprietà di Nylon 6,6, PEO e PCL</b> .....	30

1.7.1 Proprietà Nylon 6,6 .....	30
1.7.2 Proprietà PEO .....	30
1.7.3 Proprietà PCL.....	30
1.8 Grafene.....	32
1.8.1 Proprietà del grafene.....	33
Capitolo 2-SCOPO	
Capitolo 3-RISULTATI E DISCUSSIONE	
3.1 Preparazione delle soluzioni per elettrofilatura .....	37
3.1.1 Soluzioni prive di grafene .....	37
3.1.2 Soluzioni additivate di grafene .....	38
3.1.3 Elettrofilatura delle membrane nanofibrose .....	39
3.2 Analisi morfologica e termica delle membrane elettrofilate.....	42
3.2.1 Nanofibre di Nylon 6,6 .....	42
3.2.2 Nanofibre di PEO .....	43
3.2.3 Nanofibre di PCL .....	44
3.2.4 Analisi DSC delle membrane .....	45
3.3 Laminazione e preparazione dei provini .....	49
3.4 Prove meccaniche .....	53
3.4.1 Test DCB .....	53
3.4.2 Test ENF.....	60
3.4.3 Test Three-Point Bending .....	66
Capitolo 4-CONCLUSIONI	
Capitolo 5-PARTE SPERIMENTALE	
5.1 Reagenti e materiali.....	74
5.2 Metodi e strumenti .....	74
5.2.1 Preparazione soluzioni polimeriche prive di grafene .....	74
5.2.2 Preparazione soluzioni polimeriche contenenti grafene .....	75

<b>5.2.3 Elettrofilatura membrane e caratterizzazione.....</b>	<b>75</b>
<b>5.2.4 Strumentazione per sonicazione .....</b>	<b>75</b>
<b>5.2.5 Preparazione provini DCB, ENF e 3-Point Bending.....</b>	<b>75</b>
<b>5.5.6 Test DCB, ENF, DMA e 3PB .....</b>	<b>76</b>

## Capitolo 6-BIBLIOGRAFIA



## INTRODUZIONE

### 1.1 Materiali compositi

Con il termine “materiale composito” si intende un materiale formato dalla combinazione di due o più fasi distinte che portano alla formazione di un prodotto con proprietà migliori rispetto a quelle delle singole fasi [1]. Il vantaggio di questi tipi di materiali è quello di esibire le migliori qualità dei propri costituenti mostrando a volte anche delle qualità che nessuno dei costituenti possiede. Le principali caratteristiche apprezzate e ricercate in un materiale composito sono:

- Elevata rigidità (elevato modulo specifico)
- Elevata resistenza specifica
- Peso contenuto
- Resistenza alla corrosione

Non tutte le proprietà possono essere migliorate contemporaneamente, in quanto alcune sono in conflitto tra di loro. L’obiettivo è quindi quello di migliorare solamente le caratteristiche necessarie in base all’ambito di utilizzo del materiale.

L’uso dei materiali compositi continua ad espandersi rapidamente. L’attuale valore del mercato mondiale non è facilmente stimabile, ma si attesta che sia certamente superiore ai 100 miliardi di dollari [2]. Ad oggi essi costituiscono una delle classi di materiali più importanti per quanto riguarda l’industria e l’ingegneria dei materiali, secondi solo agli acciai. Le ragioni di ciò derivano dalla possibilità di combinare le fasi per ottenere un materiale con determinate caratteristiche predefinite; in più la struttura e la geometria del materiale finito sono facilmente adattabili alla condizione di servizio. Questa versatilità è certamente attraente verso molti scopi industriali, ma porta anche ad una maggiore complessità che per essere spiegata richiede la conoscenza di diversi rami della scienza.

Molti materiali presenti in natura sono a tutti gli effetti dei materiali compositi, ad esempio il legno che è costituito da fibre di cellulosa in una matrice di lignina, ed il loro utilizzo risale fin dall’antichità. Mentre in origine i materiali compositi non naturali erano costituiti principalmente da argilla rinforzata con paglia per la realizzazione di mattoni, i compositi moderni utilizzano matrici metalliche, ceramiche o polimeriche rinforzati con una varietà di fibre o particelle.

In un materiale composito è possibile distinguere:

- Matrice: è la fase continua ed è responsabile della forma del manufatto finito. Può essere di origine polimerica, metallica o ceramica. È necessario che la matrice sia compatibile con il rinforzo in modo da massimizzare l'interazione tra di essi.
- Rinforzo: è la fase dispersa ed ha il compito di migliorare le caratteristiche della matrice, su tutti rigidità e resistenza, andando ad assorbire la maggior parte del carico applicato. Può essere fibroso o particellare a seconda delle esigenze del prodotto.
- Interfaccia rinforzo-matrice: deve essere presente una buona adesione tra le due fasi senza che siano presenti vuoti (meglio se non superiori allo 0,5 %) che potrebbero rappresentare dei punti di innesco di delaminazione. L'interfaccia rinforzo-matrice gioca un ruolo fondamentale nel trasferimento del carico all'interno del composito e può essere migliorata tramite l'utilizzo di opportuni agenti accoppianti.

### **1.1.1 Matrici**

La matrice ha molteplici funzioni in un materiale composito: tenere in posizione la fase dispersa, trasferire il carico proveniente dall'esterno, attraverso l'interfaccia rinforzo-matrice, verso il rinforzo, fornire una "barriera" contro un ambiente avverso come possono essere prodotti chimici ed umidità, e proteggere la superficie delle fibre dalla degradazione meccanica [3]. Molte proprietà del composito, come la rigidità trasversale, la resistenza chimica, alle alte temperature ed all'abrasione sono determinate direttamente dalla scelta della matrice. La matrice, come accennato in precedenza può essere di varie tipologie, ma le più utilizzate rimangono quelle polimeriche per via della loro facilità di fabbricazione, i bassi costi di produzione e la bassa densità.

Le proprietà delle matrici sono limitate principalmente dai valori massimi e minimi di temperatura che essa può sopportare. Le prestazioni del composito possono variare drasticamente quando la temperatura di esercizio si avvicina oppure supera i limiti operativi della matrice. Nel caso di matrici termoindurenti, ad esempio, esse perdono in modulo elastico e, quindi, nella capacità di trasferire il carico al rinforzo se esposte a temperature vicine o superiori alla loro temperatura di transizione vetrosa, mentre matrici ceramiche soffrono in presenza di condizione criogeniche [1].

La scelta della matrice risulta essere dipendente dall'applicazione finale del materiale e dal processo produttivo con il quale il materiale composito viene formato.

Le caratteristiche delle principali matrici utilizzate in commercio sono riassunte in Tab. 1.1.

Tabella 1.1- Proprietà fisiche delle matrici più comuni [2]

<i>Matrice</i>	<i>Densità [kg m<sup>-3</sup>]</i>	<i>Modulo di Young [GPa]</i>	<i>Modulo di taglio [GPa]</i>	<i>Coefficiente di Poisson</i>	<i>Resistenza alla trazione [GPa]</i>	<i>Dilatazione termica [με K<sup>-1</sup>]</i>
<i>Epossidica</i>	1250	3,5	1,27	0,38	0,04	58
<i>Poliestere</i>	1380	3,0	1,1	0,37	0,04	150
<i>PEEK</i>	1300	4	1,4	0,37	0,07	45
<i>Policarbonato</i>	1150	2,4	0,9	0,33	0,06	70
<i>Alluminio</i>	2710	70	26	0,33	0,1-0,3	24
<i>Titanio</i>	4510	115	44	0,33	0,4-1,0	10

### 1.1.1.2 Matrici termoplastiche

Le matrici termoplastiche sono rappresentate principalmente dalle poliammidi (Nylon 6 e Nylon 6,6), poliesteri come polietilentereftalato e polibutilentereftalato (PET, PBT), policarbonati (PC) oltre che dalle cinque commodities termoplastiche. Esse non richiedono alcuna trasformazione chimica (assenza di reazione di reticolazione) durante il processo di lavorazione ed hanno un'elevata viscosità alle temperature di processo, il che lo rende piuttosto complicato. L'elevato sforzo di taglio necessario per far fluire i polimeri termoplastici può causare danni alle fibre di rinforzo provocandone una riduzione della lunghezza della fibra fino 10-100 volte, quindi uno degli obiettivi principali è quello di formulare nuovi processi che prevedano una riduzione degli effetti viscosi del fluido senza pregiudicare l'impregnazione tra fibra e polimero e senza aggiungere costi eccessivi al processo. Tutti i polimeri termoplastici subiscono una deformazione plastica prima di arrivare a frattura mostrando un comportamento duttile e le loro proprietà meccaniche sono fortemente dipendenti dalla temperatura e dalla velocità con la quale viene applicato lo sforzo. Essi possono essere stoccati a temperatura ambiente e per un tempo teoricamente illimitato. In più è possibile un riciclo a fine vita della matrice in quanto possono sopportare numerosi cicli di riscaldamento-raffreddamento.

Negli ultimi anni sono state sviluppate anche delle resine termoplastiche resistenti ad alte temperature contenenti gruppi aromatici in catena principale quali polieter-eter ketone (PEEK), polisulfone (PSUL) e polifenilensulfide (PPS).

### 1.1.1.3 Matrici termoindurenti

I polimeri termoindurenti, detti anche resine, sono le matrici più utilizzate per la realizzazione di compositi grazie alla loro facilità di lavorazione ed alle elevate prestazioni che possono offrire. In

fase di lavorazione sono liquidi viscosi, il che permette un'ottima impregnazione del rinforzo con la resina. Durante il processo, la resina è inizialmente fluida e, tramite l'applicazione di calore e pressione, viene resa rigida e solida, grazie alla formazione irreversibile di punti di reticolazione chimica (formazione di legami covalenti), come è possibile vedere in Fig. 1.1b. Le proprietà meccaniche finali dipendono dalla densità dei punti di reticolazione e dalla natura del polimero stesso. A seguito del ciclo di lavorazione, detto ciclo di cura, queste matrici non possono essere più lavorate in quanto se sottoposte ad un ulteriore riscaldamento non fondono, ma degradano. A differenza delle matrici termoplastiche devono essere stoccate a bassa temperatura al fine di impedire (rallentare) l'avvio della reazione di reticolazione. Presentano, inoltre, un modulo elastico più elevato e generalmente giungono a frattura nel campo elastico, ovvero prima di arrivare a deformarsi plasticamente. Hanno anche il vantaggio di poter essere utilizzate in ambiti in cui si richiede un'elevata temperatura. In Fig 1.2 è possibile notare il grafico sforzo-deformazione delle matrici sopra citate in cui viene mostrato il differente comportamento meccanico.

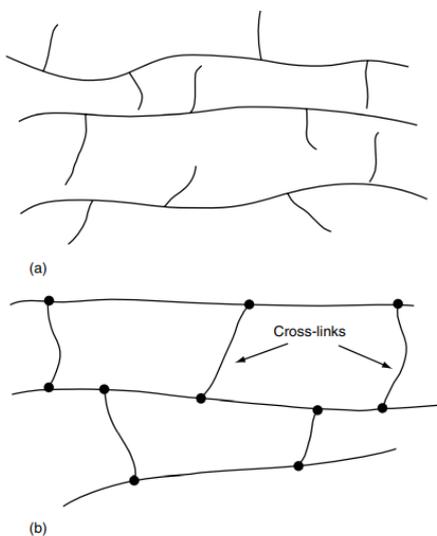


Figura 1.1- Rappresentazione schematica di a) polimero termoplastico e b) polimero termoindurente [3]

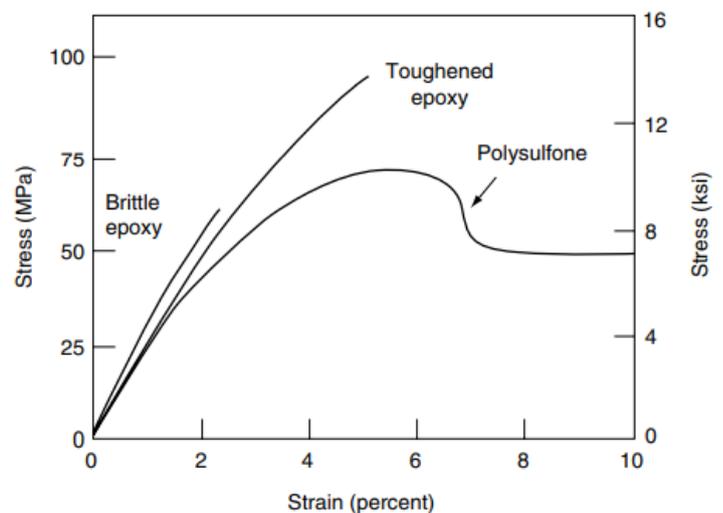


Figura 1.2- Diagramma sforzo-deformazione di un polimero termoplastico (polisulfone) e di un polimero termoindurente (epossidica) [3]

### 1.1.1.3.1 Resine epossidiche

Le resine epossidiche sono tra le più utilizzate tra le matrici termoindurenti per via della loro versatilità, delle elevate proprietà meccaniche e per l'alta resistenza alla corrosione. In più non hanno cicli di cura particolarmente complessi, che a seconda dell'agente reticolante e del tipo di acceleratore utilizzato, in genere non superano i 150 °C. Hanno molteplici applicazioni, tra cui l'industria aeronautica, delle costruzioni e stradale. Possiedono caratteristiche meccaniche migliori rispetto alle

altre matrici, ad esempio le poliestere, ma sono più costose. Per aumentare la tenacità a frattura è possibile additivare tale resina con polimeri termoplastici, andando però ad abbassare il limite massimo di temperatura di utilizzo. Il prepolimero di partenza è in genere il diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA), (Fig. 1.3a) che contiene due gruppi epossidici alle estremità della molecola. Oltre al prepolimero, in partenza sono miscelati anche diluenti per ridurre la viscosità della resina ed aumentare l'adesione tra essa ed il rinforzo e degli additivi per migliorare la resistenza ad impatto della matrice una volta polimerizzata. L'agente reticolante più utilizzato è la dietilene triammina (DETA), Fig.1.3b.

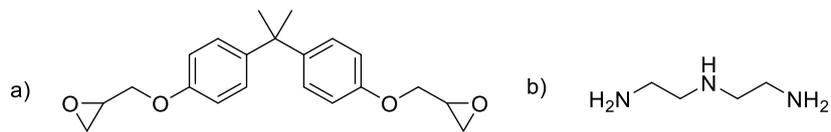


Figura 1.3- a) DGEBA b) DETA

Gli atomi di idrogeno dei gruppi amminici (-NH<sub>2</sub>) reagiscono con i gruppi epossidici del DGEBA e all'andare avanti della reazione, come illustrato in Fig.1.4, molecole di DGEBA formano legami tra di loro fino a formare una struttura caratterizzata da un network tridimensionale che rappresenta la resina epossidica solida.

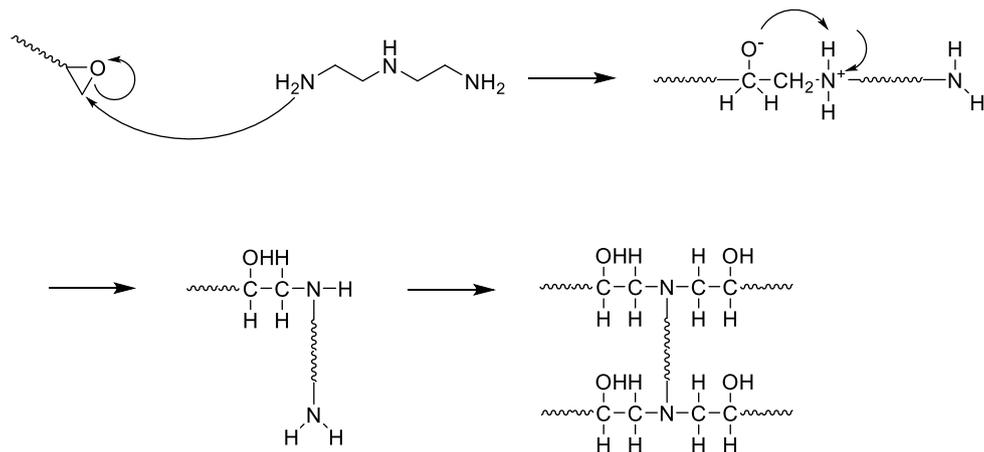


Figura 1.4- Rappresentazione schematica della reazione di reticolazione

### 1.1.3 Rinforzi

Il rinforzo in un materiale composito può essere principalmente di due tipi: fibroso oppure particellare. Esso rappresenta la fase dispersa, e per essere definito tale deve possedere determinate caratteristiche, quali una maggiore rigidità rispetto alla matrice, dimensioni e forma tali da avere un perfetto accoppiamento con la matrice in modo di mantenere le qualità possedute da quest'ultima e possibilmente un basso costo. I rinforzi fibrosi sono da preferire a quelli particellari in quanto molti materiali sono più rigidi e resistenti in forma di fibra piuttosto che di bulk. Questo fenomeno fu osservato per la prima volta da Griffith [4] nel 1920 che misurò l'andamento della resistenza a trazione al variare del diametro in fibre di vetro. Scoprì che a mano a mano che le fibre diventavano più sottili esse diventavano più rigide in quanto più piccolo è il diametro, minore è la probabilità della formazione di cricche superficiali durante la lavorazione. Estrapolando i dati, si può notare come per diametri molto piccoli la forza della fibra si avvicina alla forza coesiva teorica presente tra strati adiacenti di atomi, mentre per grandi diametri la forza della fibra è analoga a quella del materiale in fase bulk (Fig 1.5) Per quanto riguarda invece il campo dei polimeri, le fibre sono più rigide dei polimeri in fase bulk a causa delle catene polimeriche altamente allineate nelle fibre e le catene polimeriche orientate in maniera random nel polimero bulk.

L'utilizzo di rinforzi in forma di fibra comporta però anche degli svantaggi, ovvero che le loro proprietà meccaniche trasversali non sono ai livelli di quelle longitudinali, ma la loro configurazione geometrica risulta essere molto efficiente dal punto di vista dell'interazione con la matrice. Il rapporto tra area superficiale e volume ( $A/V$ ) di una particella cilindrica è maggiore quando essa è sotto forma di piastrina o fibra. Al fine di ottenere una miglior interfaccia rinforzo-matrice è opportuno avere valori elevati di  $A/V$ , che si raggiungono con rapporti di aspetto ( $a$ ) molto più elevati oppure molto minori di 1, che sono caratteristici di rinforzi fibrosi o con particelle piatte. In più nel caso di un materiale rinforzato con fibre, l'area di interfaccia aumenta al diminuire del diametro della fibra a parità di volume e lunghezza della fibra stessa (Fig. 1.6). I rinforzi fibrosi più utilizzati sono rappresentati dalle fibre di vetro, di carbonio e dalle fibre aramidiche.

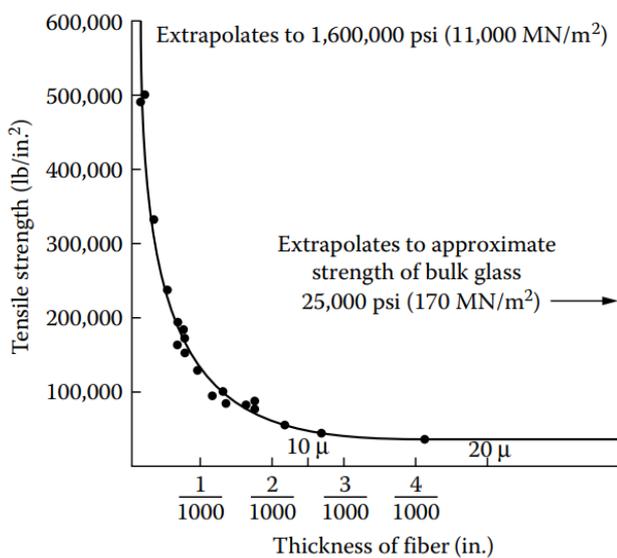


Figura 1.5- Resistenza a trazione in funzione del diametro della fibra [4]

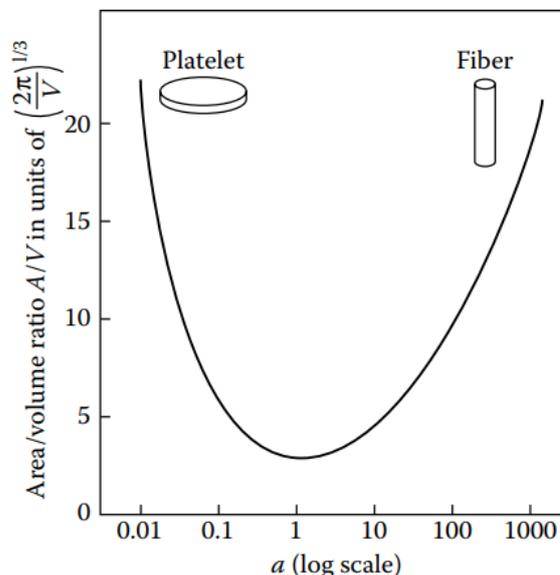


Figura 1.6- A/V vs rapporto assiale [4]

### 1.1.3.1 Fibra di carbonio

Le fibre di carbonio sono caratterizzate da una notevole resistenza alla trazione, un'elevata resistenza a rottura, un coefficiente di espansione termica molto basso ed un'eccellente resistenza chimica. Le proprietà meccaniche della fibra sono determinate dalle connessioni e dalla configurazione atomica delle catene di carbonio che sono costituite principalmente da un blend di carbonio amorfo e grafite.

Le proprietà della fibra di carbonio derivano principalmente dalle materie prime e dai processi produttivi con le quali vengono formate. Come materie prime si riconoscono il poliacrilonitrile (PAN) e i cosiddetti *pitch precursor*. Partendo da PAN il processo si compone essenzialmente di tre step: trattamento termico ad elevate temperature per permettere l'allineamento polimerico lungo l'asse del filamento, la carbonizzazione in atmosfera inerte (1000°C-2000°C) al fine di eliminare ossigeno e azoto ed infine un trattamento di grafitizzazione che orienta la struttura verso una forma grafite grazie ad un ulteriore aumento di temperatura. Le fibre derivanti da PAN sono più diffuse rispetto alle altre, in quanto seppur più costose, mostrano qualità nettamente superiori rispetto alle fibre derivanti da *pitch*.

### 1.1.3.2 Fibra di vetro

Rappresentano il rinforzo più comune per le matrici polimeriche per via del loro basso costo, la loro elevata resistenza alla trazione e alla corrosione chimica e le loro proprietà isolanti. Sono costituite principalmente da silice (SiO<sub>2</sub>), ma controllando la composizione chimica e il processo di formazione possono essere ottenute vari tipi di fibre in base all'applicazione desiderata. La struttura interna delle fibre di vetro è tridimensionale ed è costituita da un grande network di atomi di silicio, ossigeno ed altri atomi disposti in maniera casuale. Questo conferisce alle fibre una struttura amorfa e delle caratteristiche isotrope. Sono prodotte portando a fusione (1370°C) le materie prime in un serbatoio

e successivamente estrudendole attraverso centinaia di orifici in filamenti di circa 10  $\mu\text{m}$  che sono raccolti da un collettore cilindrico posto in veloce rotazione.

### **1.1.3.3 Fibra aramidica**

Le fibre aramidiche sono costituite da poliammidi aromatiche altamente cristalline, caratterizzate dal rapporto resistenza alla trazione/peso più elevato tra le fibre attuali e sono costituite principalmente da fibre conosciute con il nome commerciale di Kevlar e Nomex, ma possono essere presenti anche copolimeri aramidici. Sono utilizzate soprattutto nell'industria nautica ed aerospaziale in cui leggerezza e resistenza all'impatto sono parametri decisamente importanti. Queste elevate caratteristiche sono da attribuire alla presenza dell'anello aromatico, che conferisce anche maggior stabilità termica e chimica rispetto alle altre fibre di natura organica. Sono prodotte estrudendo il materiale in acido solforico concentrato.

## 1.2 Compositi laminati

I compositi laminati sono costituiti dalla sovrapposizione di varie lamine, dette anche *ply* o *prepregs*, che rappresentano i *building blocks* del materiale finale.

Ogni singola lamina è composta da una determinata quantità di fibre e matrice polimerica (30-45%) ed ha uno spessore dopo cura in autoclave generalmente compreso tra 0,13-0,25 mm [3]. Le fibre possono essere continue o discontinue, sotto forma di tessuto, disposte in modo unidirezionale, bidirezionale oppure distribuite in maniera random (Fig 1.7). A seconda dell'applicazione del materiale composito laminato la fase di progettazione risulta essere molto importante in quanto la disposizione delle lamine determina caratteristiche di isotropia/anisotropia meccanica (Fig 1.8). Una lamina rinforzata con fibre unidirezionali presenta infatti un elevato modulo e resistenza a trazione nella direzione della fibra, ma caratteristiche nettamente inferiori nella direzione trasversa ad essa [5].

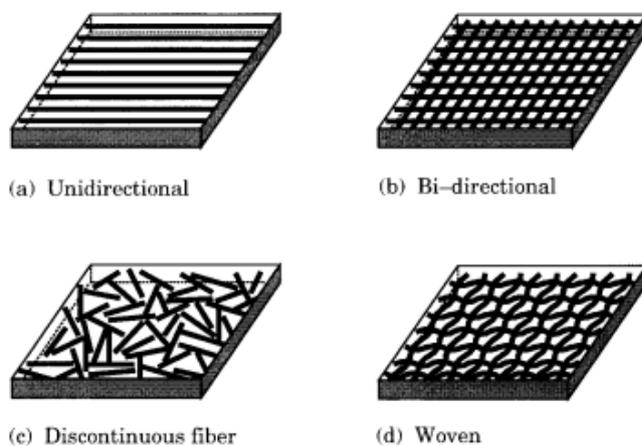


Figura 1.7- Tipologie di rinforzo in una lamina [5]

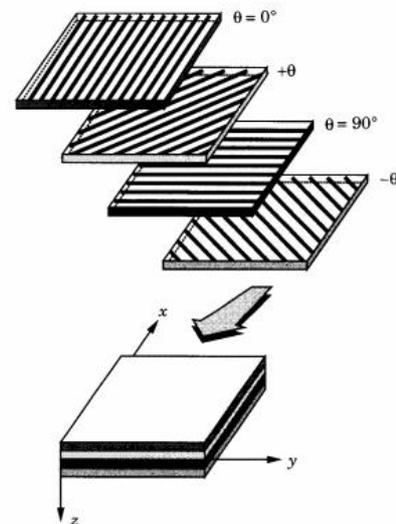


Figura 1.8- Formazione di un laminato [5]

La realizzazione di un *prepreg* è illustrata in Fig.1.9. Essi sono prodotti tirando le fibre uniformemente distanziate attraverso un bagno contenente la resina disciolta in un solvente appropriato, utilizzato per controllare la viscosità. Le fibre pre-impregnate vengono poi fatte passare attraverso una camera in cui il calore viene controllato in modo tale da provocare un parziale indurimento della resina (*B-stage*). Infine, il pre-impregnato viene avvolto attorno ad un rullo. Se viene utilizzata una resina termoindurente, il *prepreg* può essere conservato fino a sei mesi ad una temperatura di  $-18^\circ\text{C}$ , mentre se viene utilizzata una resina termoplastica può essere tranquillamente stoccata a temperatura ambiente fino all'utilizzo finale [3].

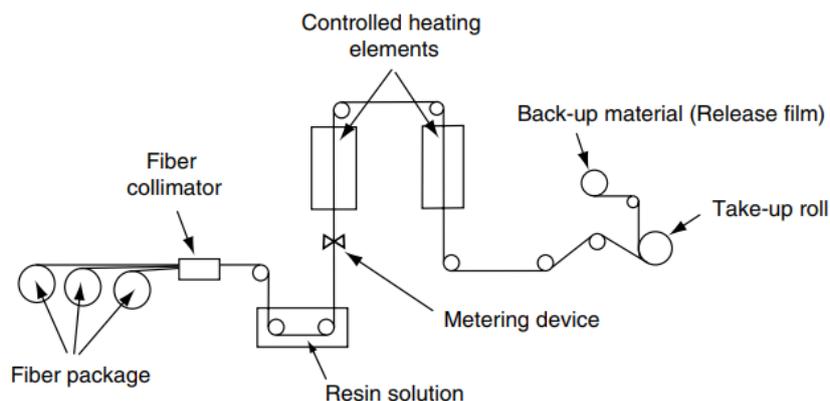


Figura 1.9- Linea di fabbricazione di un prepreg [2]

Una volta ottenuti i *prepregs*, la struttura finale si compone impilando tali lamine nell'orientamento e nella sequenza richiesta su uno stampo per poi curare il tutto in autoclave applicando, oltre al vuoto, una certa pressione esterna (solitamente 6 bar) e temperatura (generalmente non superiore a 150°C). La cura in autoclave è uno dei processi standard per la produzione di compositi laminati che consiste in un recipiente in cui possono essere raggiunte le pressioni e la temperatura richieste per la cura del materiale. Allo stampo è collegata una linea di vuoto per permettere l'evacuazione di gas volatili durante il processo che potrebbero causare la presenza di vuoti all'interno del laminato e futuri punti di innesco della frattura.

Negli ultimi anni i compositi laminati stanno ricoprendo sempre più importanza e stanno diventando la tipologia di materiale preferito per una varietà di applicazioni. Parallelamente al loro crescente utilizzo, nella comunità scientifica è nata la necessità di capire il loro comportamento meccanico a rottura e ulteriori accorgimenti per il miglioramento delle prestazioni. Le principali caratteristiche che si tendono a migliorare sono la resistenza alla delaminazione, ovvero la separazione tra i *layer* che compongono il laminato e il *damping*, ossia la capacità smorzante del materiale a seguito di sollecitazioni da forze esterne.

### 1.3 Delaminazione

L'eterogeneità di un materiale composito è la sua principale forma di debolezza, indipendentemente dalla natura dei costituenti. Nei laminati compositi, quindi, il fenomeno della delaminazione è il principale "difetto" al quale può andare incontro il materiale, consistente nella separazione di due *layers (plies)* adiacenti, a seguito dell'applicazione di un carico esterno. A causa dei processi lavorativi del materiale e ad impatti con oggetti esterni è possibile la formazione di micro-difetti che possono condurre al distacco delle lamine. Questo fenomeno si può verificare anche a carichi relativamente bassi ma continuativi, riducendo così la rigidità e l'integrità della struttura portando

potenzialmente a gravi fallimenti durante la vita d'uso del manufatto [6]. È stato valutato come un laminato composito possa perdere fino al 60% di rigidità e resistenza a seguito della delaminazione e rimanere visibilmente intatto, quindi il miglioramento del comportamento alla delaminazione è di grande rilevanza [7].

Questo tipo di frattura è indotta da una tensione interlaminare e di taglio che avviene esattamente all'interfaccia in quanto facilitata da uno strato esente di rinforzo ed il carico viene trasferito interamente sulla matrice che cede in maniera fragile, in quanto incapace di deformarsi plasticamente (Fig 1.10).

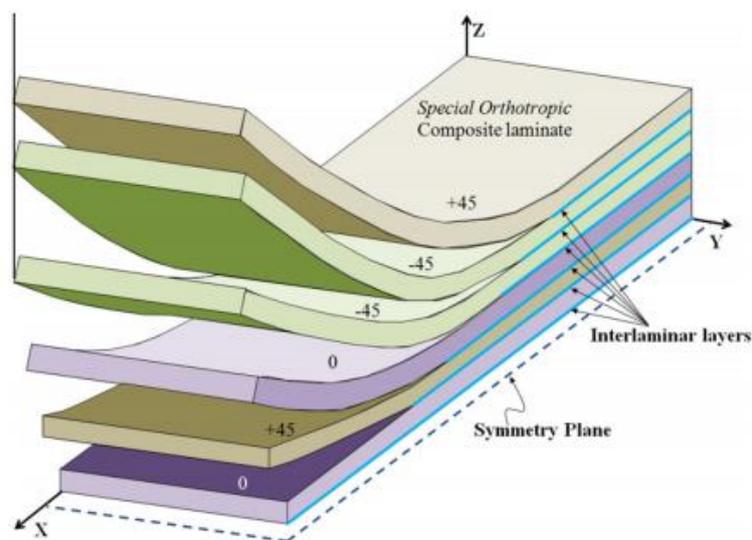


Figura 1.10- Rappresentazione schematica degli strati interlaminari in un materiale composito

### 1.3.1 Cause che portano alla delaminazione

Le cause che portano a delaminazione possono essere molteplici e possono verificarsi sia durante la produzione e la lavorazione che nella vita d'uso del materiale stesso:

- Produzione e condizioni ambientali: il processo di fabbricazione dei materiali compositi richiede che essi siano sottoposti a trattamenti ad alta temperatura al fine di assicurare la cura della resina e poi raffreddati a temperatura ambiente. La presenza di gradienti termici potrebbe causare la deformazione di una singola lamina, specie se il laminato è costituito da lamine di materiali differenti aventi diverso coefficiente di espansione termica. La resistenza a delaminazione è anche influenzata significativamente dalla dipendenza del materiale nei confronti di temperatura e umidità.

- Lavorazione: è noto come i processi di lavorazione del composito finito, quali le perforazioni, possano portare a delaminazione. Una foratura tramite un trapano genera calore che deve essere adeguatamente controllato al fine di non alterare le proprietà della matrice. Fattori quali l'angolo di penetrazione, la forma della perforazione, l'orientamento delle fibre nel *prepreg* e la sequenza di laminazione possono influire sull'entità della delaminazione indotta dalla foratura [8].
- Configurazioni geometriche: nella formazione di un laminato composito è possibile riconoscere determinate geometrie che possono essere causa di delaminazione come cambiamenti improvvisi di sezione oppure inclusioni di altri materiali. [9].

### 1.3.2 Studio del comportamento alla delaminazione

I test per la valutazione del comportamento alla delaminazione sono molteplici e si differenziano per la maniera con la quale il provino di materiale composito viene delaminato. Essi si differenziano per la modalità di applicazione del carico:

- Modo I: il carico viene applicato perpendicolarmente al piano delle lamine, che si aprono fino a rottura del materiale;
- Modo II: il carico è applicato parallelamente al piano delle lamine e perpendicolarmente al fronte di cricca, con la conseguenza che esse scorrono;
- Modo III: il carico è applicato parallelamente sia al piano delle lamine, sia al fronte di cricca e la delaminazione avviene per “strappo”;
- Modalità mista: usata quando si vuole testare un provino in condizioni più vicine a quelle reali, in quanto le modalità singole sono difficili da incontrare nella pratica. Una modalità molto studiata risulta essere la modalità mista I/II.

In Fig 1.11 è possibile notare l'applicazione del carico al provino nelle varie modalità.

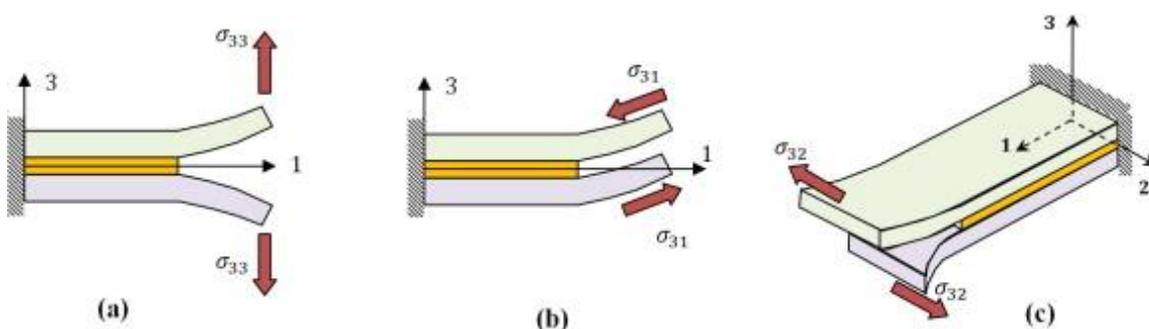


Figura 1.11- Modalità di apertura delle lamine: a) modo I, b) modo II, c) modo III

I test normati per la misura della tenacità a frattura interlaminare sono il DCB (*Double Cantilever Beam*) per il Modo I [10] e l'ENF (*End-Notch Flexure*) per il Modo II [11]. In entrambi i test, tramite l'applicazione di apposite formule, viene calcolata l'energia necessaria per provocare l'inizio e la propagazione della cricca (Fig 1.12)

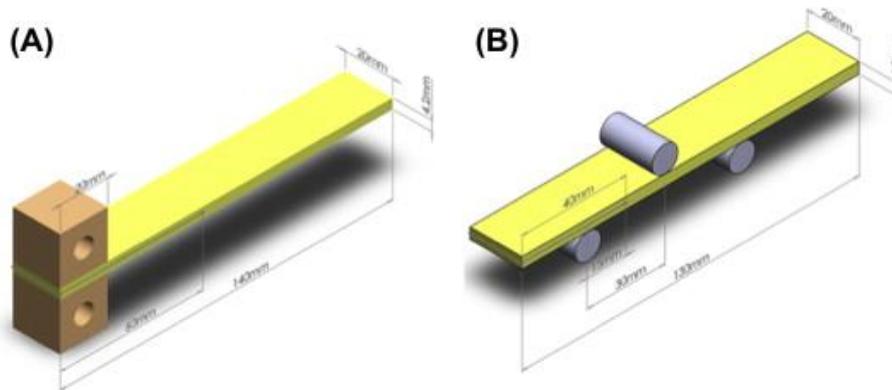


Figura 1.12- Provini per test a) DCB e b) ENF

### 1.3.3 Rimedi contro la delaminazione

Negli ultimi anni la comunità scientifica ha riposto grande attenzione nello studio e nello sviluppo di sistemi in grado di limitare il fenomeno della delaminazione per aumentare la vita d'uso di compositi laminati, oltre che aprire alla possibilità di loro ulteriori applicazioni.

La maggior parte degli studi a riguardo trattano la tenacizzazione della matrice, in quanto matrici termoindurenti sono caratterizzate da una bassa tenacità a frattura che fa assumere al composito un comportamento fragile, un aumento di adesione tra le fibre di rinforzo e la matrice, un'ottimizzazione delle geometrie dei *prepreg* nella sequenza di laminazione e delle cuciture con fibre tra le varie lamine.

Negli ultimi decenni sta prendendo sempre più importanza l'utilizzo di membrane nanofibrose polimeriche intercalate tra le varie lamine per migliorare le proprietà del composito, in particolare la tenacità a frattura interlaminare in Modo I e II. L'uso di tali materiali verrà discusso approfonditamente nella sezione che segue [12].

*Velmurugan e Solaimurugan* hanno studiato l'effetto della cucitura (*stitching*) tra lamine nei confronti della tenacità a frattura interlaminare in modo I in compositi a matrice poliestere rinforzati con fibre di vetro [13]. Le cuciture con fibre di Kevlar apportano un incremento della delaminazione calcolata in Modo I fino a 20 volte rispetto ai provini vergini (Fig 1.13).



Figura 1.13- Provino per test DCB: a) non cucito b) cucito [13]

Anche la sequenza di laminazione può influire notevolmente sulle caratteristiche del composito finale. *Yi e An* hanno studiato la risposta di varie sequenze di laminazione nei confronti del danno da impatto valutato tramite *CAI (compression after impact)*. È stato rilevato che la sequenza di laminazione influenzi notevolmente il danno da impatto, la resistenza a compressione post impatto e la delaminazione [14].

Numerosi ricercatori si sono inoltre interessati allo studio della matrice, in quanto rappresenta la parte “debole” del materiale. In genere, nelle matrici vengono aggiunti polimeri termoplastici o gomme che sono caratterizzati da una maggior tenacità a frattura rispetto alla matrice stessa. *Stevanovic et al.* si sono concentrati sullo studio dell’aggiunta di particelle di ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene) in resine in compositi laminati in fibra di vetro a matrice vinil-estere variando le concentrazioni. È stato notato come l’aggiunta di un polimero termoplastico sia in grado di indurre una deformazione plastica nella matrice ed un diverso avanzamento della cricca rispetto ai compositi vergini, comportando quindi un notevole aumento della resistenza a frattura interlaminare in Modo I e II. D’altro canto l’aggiunta di un polimero termoplastico può però influire sulla temperatura di transizione vetrosa, andando a diminuire il modulo elastico del materiale [15]. Un ulteriore studio riguardante la modifica della matrice, proposto da *Wong et al.*, riguarda l’aggiunta di fibre fenossiche termoplastiche in varie percentuali di peso nella regione interlaminare di CFRP. Queste fibre hanno la caratteristica di fondersi durante il ciclo di cura del composito e di formare quindi una fase separata a seguito dell’indurimento della matrice. Valutando la tenacità a frattura interlaminare in Modo I, è stato notato come essa aumenti fino a circa dieci volte con l’aggiunta di un contenuto di fibra fenilica del 10 % wt. Questo è dovuto al fatto che le fibre non si dispongono in maniera omogenea nella matrice ma si localizzano nella regione interlaminare, andando a migliorare notevolmente le caratteristiche del

composito grazie all'effetto tenacizzante. Inoltre, anche altre proprietà quali il modulo di Young e la resistenza a trazione risultano leggermente migliorati [16].

### 1.3.3.1 Nanofibre come rinforzi per la delaminazione

Negli ultimi decenni le nanofibre hanno subito un grande sviluppo parallelamente alla loro applicazione industriale. Una delle loro possibili applicazioni è quella di risolvere o limitare il problema della delaminazione nei laminati compositi, ma esse possono trovare applicazione anche nel campo della nanocatalisi [17], come supporti per l'ingegneria tissutale [18], nella filtrazione ed in ambito biologico e farmaceutico.

Il primo utilizzo di membrane nanofibrose come rinforzo in materiali compositi risale al 1999 quando *Dzenis e Reneker* per primi misero un foglio di nanofibre tra due *ply* adiacenti. La loro idea funzionò e il loro materiale composito trifasico esibì migliori caratteristiche rispetto a materiali vergini. L'invenzione fu brevettata, introducendo così un nuovo metodo applicativo di tali nanofibre [19].

Un possibile meccanismo di rinforzo utilizzando membrane nanofibrose è illustrato in Fig.1.14.

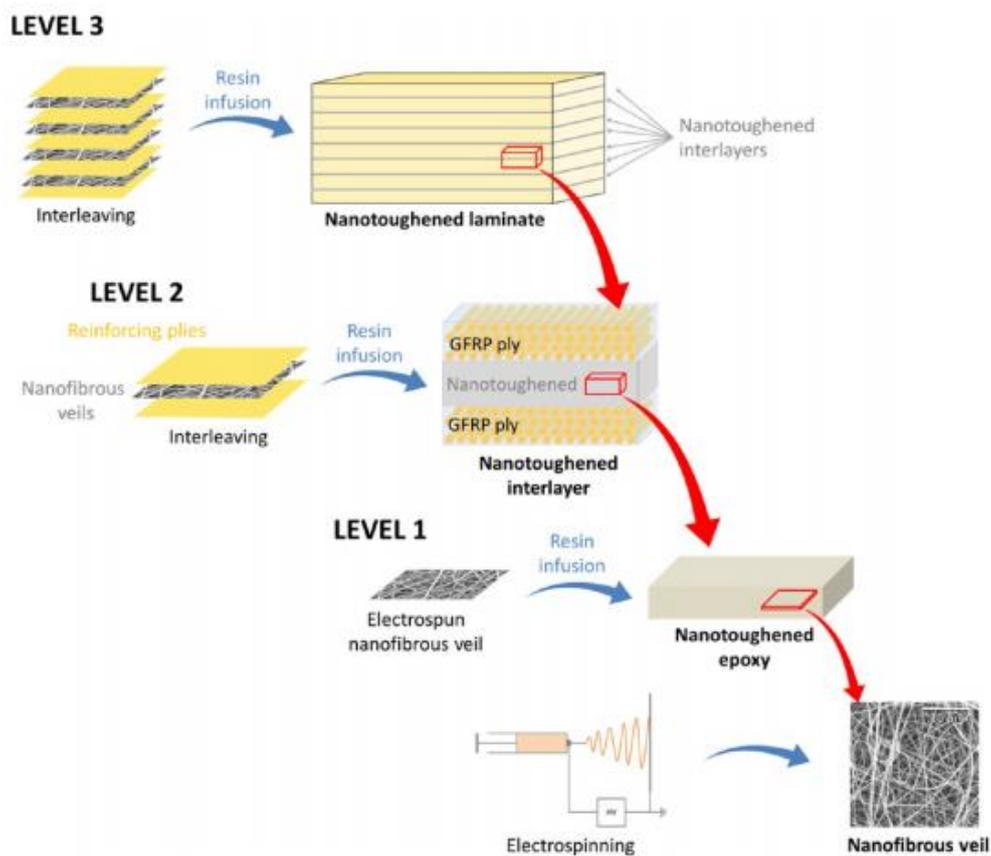


Figura 1.14- Meccanismo di rinforzo utilizzando membrane nanofibrose [20]

Le nanofibre sono particolarmente adatte come rinforzo interlaminare per via dei seguenti motivi:

- Spessore e peso: possono essere sottili fino a pochi micron e leggere fino a pesare qualche grammo per metro quadro, in questo modo tali caratteristiche non incidono sul peso del materiale finale.
- Porosità: l'elevata porosità della membrana, come visibile in Fig 1.15, fa sì che esse riescano ad impregnarsi molto bene di resina. In questo modo si mantiene un'efficace adesione tra le due lamine nelle quali è posto il tappetino [21].
- Volume: l'elevato numero dei pori, quando riempiti di resina, riducono il volume effettivo delle nanofibre. In più la pressione applicata durante il processo di cura riduce ulteriormente l'interstrato. Generalmente viene utilizzata solamente una membrana come rinforzo, mentre se vengono applicate diversi tappetini è possibile notare un leggero aumento dello spessore.
- Proprietà meccaniche: le proprietà meccaniche delle nanofibre risultano essere migliori rispetto allo stesso materiale in forma di *bulk* [22].

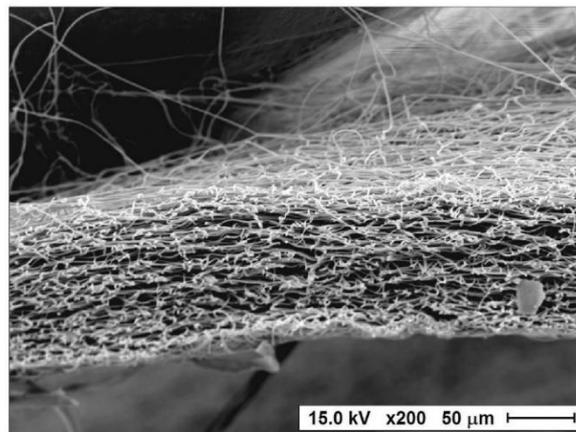


Figura 1.15- Sezione di un tappetino nanofibroso

I tappetini nanofibrosi possono essere inseriti nel materiale tramite due approcci principali: essere direttamente elettrofilati sul *prepeg* oppure raccolti su dei supporti e successivamente trasferiti sul composito. Nel primo caso si avrebbe un vantaggio dal punto di vista della produttività in quanto si potrebbe inserire il processo di elettrofilatura nella linea di produzione, mentre se si raccolgono le nanofibre su un supporto si ha una maggior possibilità di variare le proprietà delle fibre raccolte e in più si ha la possibilità di utilizzare un minor campo elettrico per via della natura metallica del collettore.

L'effetto che esse apportano al materiale varia al variare della natura della nanofibra stessa. Se il polimero ha una temperatura di fusione inferiore a quella raggiungibile durante il ciclo di cura del

composito, esso fonderà e l'effetto rinforzante sarà dato dalla tenacizzazione della matrice. Al contrario, se il polimero fonde ad una temperatura superiore, la sua morfologia rimarrà inalterata e l'effetto rinforzante è dato dal cosiddetto *nanofiber bridging*. In quest'ultimo caso la nanofibra si oppone alla propagazione della cricca rendendo necessaria una maggiore energia di propagazione [23].

Una prima conferma del fatto che le nanofibre apportano migliori benefici rispetto alle fibre micrometriche e ai film, è presente in uno studio condotto da *Li et al.* in cui sono stati confrontati rinforzi nanofibrosi e film di polisulfone (PSF). In tale studio è stato evidenziato come le nanofibre apportino un maggior incremento di valore di tenacità a frattura interlaminare rispetto ai film, non andando a compromettere le altre caratteristiche. Questo fatto può essere dovuto, oltre che all'elevata porosità ed area superficiale della nanofibra, ad una maggior interazione tra la resina e la nanofibra [24]. *Phong et al.* hanno invece studiato l'effetto dell'aggiunta di nanofibre di polivinilalcol (PVA) in CFRP come metodo per aumentare la tenacità a frattura interlaminare in Modo I e la resistenza alla trazione. L'aggiunta di 0,1 wt% di PVA ha portato ad un aumento del valore di  $G_{I,C}$ , ovvero l'energia necessaria per la formazione della cricca, del 65% mentre un aumento del 73% è stato osservato per il  $G_{I,R}$ , quindi per la propagazione di essa. Questo incremento è probabilmente dovuto al fatto che nei compositi non modificati si osserva una superficie di frattura liscia e vetrosa, dovuta alla rottura fragile della matrice a causa di una non ottimale adesione con le fibre di carbonio, mentre nei compositi modificati si ha una maggior adesione tra la matrice e le fibre grazie alle nanofibre di PVA (Fig 1.16). In più il percorso della cricca risulta deviato e ostacolato dalla presenza della nanofibra, richiedendo così una maggior energia per propagarsi [25].

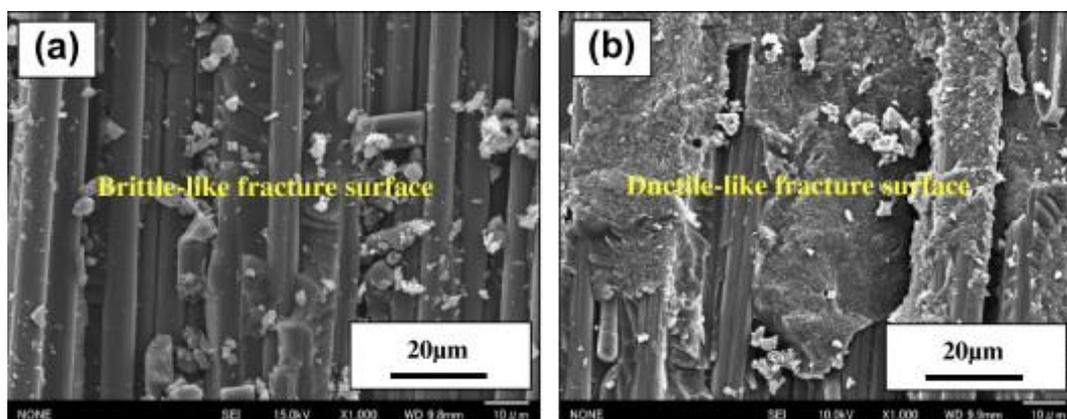


Figura 1.16- Immagine SEM della superficie di frattura: a) non modificata b) modificata con 0,1% di PVA [23]

Un polimero termoplastico largamente utilizzato come rinforzo per FRP laminati è il Nylon 6,6. Numerosi studi sono presenti in letteratura riguardanti l'utilizzo di nanofibre di Nylon 6,6 prodotte tramite vari sistemi solvente e in varie percentuali in peso. A titolo esemplificativo, *Alessi et al.* hanno

studiato l'incorporazione di tappetini nanofibrosi di Nylon 6,6 prodotti tramite elettrofilatura in CFRP. Il meccanismo rinforzante con il quale agisce la poliammide è il sopracitato *nanofiber bridging* in quanto con la sua temperatura di fusione di 260°C non fonde durante il ciclo di cura del composito. Sono state analizzate le proprietà meccaniche del composito mostrando un aumento della tenacità iniziale alla frattura di circa il 50% rispetto a compositi non rinforzati [26].

Un ulteriore studio sulle nanofibre di Nylon condotto da *Brugo e Palazzetti* mostra come anche lo spessore del rinforzo nanofibroso possa influire sulle proprietà meccaniche finali [27].

## 1.4 Damping

La grande attenzione ricevuta negli ultimi anni da parte dei materiali compositi nel mondo automotive, aerospaziale e navale ha portato alla luce il problema del *damping*, ovvero la capacità di smorzamento delle vibrazioni da parte di un materiale a seguito di sollecitazioni esterne. È un problema molto studiato negli ambiti sopracitati in quanto la capacità smorzante del materiale è direttamente legata alla propagazione del rumore, quindi al comfort, alla resistenza del materiale ed al suo tempo di vita. Maggiore è la conversione dell'energia meccanica dell'urto in energia termica, maggiori saranno le capacità smorzanti del materiale.

I materiali compositi, in particolare quelli a matrice termoindurente con rinforzo in fibra di carbonio, per via della loro natura sono caratterizzati da un basso *damping*, causato dall'elevata rigidità dei suoi costituenti.

Il *damping* può essere migliorato con sistemi attivi oppure passivi. Tra i sistemi attivi si riporta l'utilizzo di sensori e attuatori [28], i quali forniscono una risposta istantanea alla vibrazione, mentre i sistemi passivi consistono in modifiche strutturali, nell'utilizzo di materiali smorzanti oppure in tecniche di isolamento.

I sistemi passivi risultano essere i più utilizzati per via della ridotta complessità del sistema, in particolare l'inserimento nei compositi di materiali viscoelastici ha portato ad ottimi risultati. I materiali viscoelastici contribuiscono al miglioramento dello smorzamento delle vibrazioni del materiale per via della loro natura intrinseca. Essi sono generalmente polimeri ed hanno quindi caratteristiche intermedie tra un solido puramente elastico ed un liquido puramente viscoso e a seguito di un urto sono in grado di dissipare l'energia vibrazionale in energia termica. La capacità smorzante dei polimeri cresce tanto più la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) è bassa, in questo modo essi saranno in grado di dissipare energia attraverso riarrangiamenti molecolari [29].

### 1.4.1 Metodi per valutare l'entità del damping

La caratterizzazione sperimentale si rende necessaria per valutare i modelli analitici e per verificare i miglioramenti previsti dovuti alle modifiche eseguite sul materiale. I metodi di analisi possono essere classificati come metodi a vibrazione libera o a vibrazione forzata. Nella tecnica a vibrazione forzata la sollecitazione meccanica imposta sul materiale può essere sinusoidale, casuale oppure impulsiva e la risposta può essere analizzata nel dominio del tempo oppure della frequenza [30].

Uno degli strumenti più utilizzati per determinare il *damping* è l'analizzatore dinamico meccanico (DMA). Il provino viene sottoposto a sollecitazioni meccaniche sinusoidali nel tempo e viene registrata la sua deformazione. Durante l'analisi è possibile lavorare in isoterma oppure utilizzando una rampa di temperatura. Dall'analisi degli andamenti sforzo-deformazione è possibile ottenere informazioni riguardanti la viscoelasticità del materiale. Per materiali puramente elastici si osserva che le curve dello sforzo e della deformazione risultano essere in fase tra di loro, con un angolo di sfasamento ( $\delta$ ) pari a 0, mentre per materiali puramente viscosi le due curve sono fuori fase, mostrando un angolo di sfasamento pari a  $90^\circ$ .

I polimeri, essendo considerati come materiali viscoelastici, hanno un comportamento intermedio e quindi presentano un angolo di sfasamento compreso tra 0 e  $90^\circ$  (Fig 1.17).

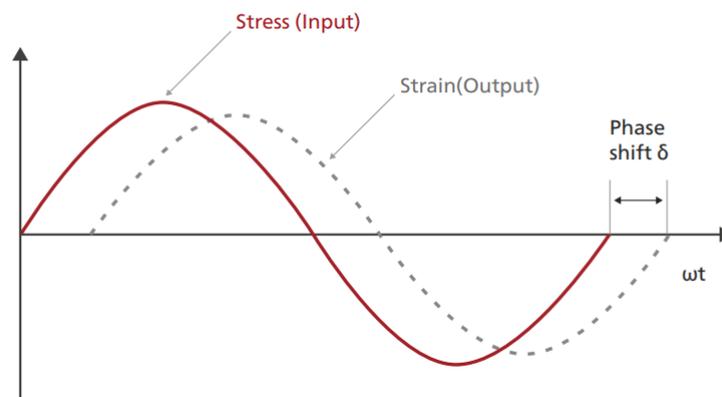


Figura 1.17- Curva sforzo-deformazione osservabile in DMA

La DMA in realtà non fornisce le curve mostrate in Fig.1.18, ma tramite un trattamento matematico fornisce gli andamenti in cui si relazionano il modulo conservativo ( $E'$ ) e il modulo dissipativo ( $E''$ ) alla temperatura.

Il modulo conservativo è associato alla componente elastica del materiale in cui non si ha dissipazione di energia, mentre il modulo dissipativo è associato alla componente viscosa, in cui si osserva la dissipazione dell'energia meccanica sotto forma di calore. Il rapporto tra i due moduli è conosciuto

come  $\tan \delta$  ed indica la prevalenza del comportamento viscoso rispetto a quello elastico, come mostrato nell'equazione che segue:

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

Il rapporto tra i moduli è anche definito come *loss factor* ( $\eta$ ) e rappresenta la capacità smorzante del materiale. Ne deriva che maggiore è tale rapporto, migliori saranno le proprietà di *damping* del materiale in esame.

#### 1.4.2 Tecniche per migliorare il damping dei materiali compositi

Le tecniche utilizzate per migliorare le capacità smorzanti hanno l'obiettivo comune di mantenere elevati, per quanto possibile, rigidità e resistenza del materiale. Come detto in precedenza, i metodi più utilizzati per intervenire sul *damping* del materiale sono i metodi passivi: in particolare, l'inserimento di materiali viscoelastici ha portato negli anni ad ottimi risultati. I polimeri per via delle loro caratteristiche di viscoelasticità sono ben adatti a questo utilizzo, specialmente i polimeri termoplastici e i polimeri che hanno una  $T_g$  al di sotto della temperatura ambiente, in quanto possono fornire il contributo massimo per la riduzione dello smorzamento.

*Rostamiyan et al.* hanno studiato quattro meccanismi di rinforzo su una resina epossidica per migliorare le proprietà di *damping*. Sono stati aggiunti nanotubi di carbonio, argilla come *nanolayer*,  $SiO_2$  e polistirene ad alto impatto (HIPS). Tutti i rinforzi sono stati provati in varie percentuali e si è visto come l'aggiunta del polimero termoplastico HIPS al 4% wt migliori il coefficiente di *damping* fino all'83% [31].

*Kishi et al.* hanno invece valutato l'aggiunta di film di vari tipi di polimeri, quali poliuretano elastomerico, ionomeri a base di polietilene e poliammidi elastomeriche posizionati all'interfaccia tra le lamine di compositi. In più è stato esaminato anche l'influenza dell'orientazione delle fibre di carbonio all'interno del *prepreg* e la sequenza di laminazione sulle proprietà smorzanti finali. È stato notato che il *damping* non dipende solo dalle proprietà viscoelastiche del film polimerico, ma anche dall'arrangiamento delle fibre di carbonio e la deformazione dei film intercalati [32].

Analogamente allo studio di rinforzi verso la delaminazione, negli anni l'utilizzo di membrane nanofibrose prodotte tramite la tecnica dell'*electrospinning* è stato studiato anche come tecnica per migliorare le capacità smorzanti del materiale.

Studi condotti dal gruppo di ricerca nel quale si svolge questo progetto di tesi, hanno portato allo sviluppo e alla produzione di nanofibre composte da una blend di NBR/PCL (gomma nitrilica e policaprolattone) che sono risultate utili sia come rinforzo alla delaminazione che al *damping*. L'abilità smorzante del composito è stata valutata tramite analisi DMA a diverse frequenze e si è

notato come all'aumentare della quantità di NBR aumenti il *damping*, ma diminuisce la massima temperatura di operabilità del sistema (abbassamento della  $T_g$ ). Questo può essere dovuto all'abilità dell'NBR di essere in grado di miscelarsi con la resina durante il ciclo di cura del composito [33], agendo mediante il citato meccanismo di tenacizzazione della resina. Un altro studio riguardante l'utilizzo di nanofibre come modifica di materiali compositi in fibra di vetro è rappresentato dal lavoro condotto da *Garcia et al.* in cui si è dimostrato come l'intercalazione di membrane nanofibrose di Nylon hanno portato ad un aumento della capacità di *damping* di circa il 36%, mantenendo inalterata la rigidità del materiale [34].

## 1.5 Electrospinning

L'elettrospinning è un efficiente processo tramite il quale è possibile produrre dei tappetini fibrosi polimerici costituiti da fibre aventi un diametro dell'ordine dei pochi micron fino ai nanometri. Per nanofibre si intendono fibre solide ultrafine, caratterizzate da diametri molto piccoli, al di sotto del micrometro, ed una grande area superficiale per unità di massa [35].

### 1.5.2 Teoria del processo ed apparecchiatura

Il processo di elettrofilatura sfrutta l'applicazione di un intenso campo elettrostatico per produrre fibre dal diametro sub-micrometrico, grazie all'applicazione di un elevato voltaggio (generalmente 10-20 kV).

L'elevato voltaggio è utilizzato per creare un getto di soluzione polimerica carico elettricamente all'uscita della siringa che viene accelerato verso il collettore metallico. Prima di raggiungere il collettore il solvente evapora permettendo il deposito delle nanofibre. A tale scopo viene posizionato un elettrodo sulla soluzione che sta elettrofilando, mentre l'altro è posto sul collettore, che generalmente è messo a terra [36]. Al raggiungimento di un voltaggio critico, che varia al variare della soluzione in esame, l'equilibrio delle forze che agisce sulla soluzione polimerica viene disturbato, la forza elettrostatica repulsiva supera la tensione superficiale ed un getto carico fuoriesce dalla punta della goccia, che ormai ha assunto la forma di un cono, il cosiddetto cono di Taylor (Fig 1.18). Il diametro del getto diretto verso il collettore diminuisce di diametro e contemporaneamente cresce in lunghezza prima di essere depositato, a seguito di un processo di instabilità ed allungamento [37].

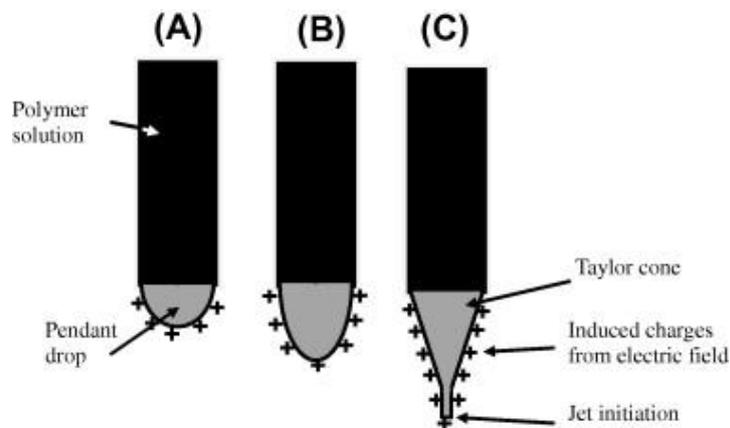


Figura 1.18- Formazione del cono di Taylor [34]

L'apparato per elettrofilatura è composto da quattro elementi principali, come mostrato in fig. 1.19, ovvero:



impedirne il movimento indotto dal campo elettrico. La viscosità e la concentrazione in una soluzione polimerica risultano essere proporzionali [39].

- Conduttività della soluzione: gli ioni aumentano la capacità di trasporto della carica del getto, sottoponendolo così ad una maggiore tensione per via del campo elettrico applicato [40].
- Volatilità del solvente: il processo di elettrofilatura comporta una rapida evaporazione del solvente causando l'assottigliamento del getto verso il collettore. La pressione di vapore del solvente gioca un ruolo importante in quanto determina il tasso di evaporazione della soluzione e il tempo di asciugatura delle fibre depositate [41].

### **1.5.3.2 Parametri di processo**

I parametri di processo hanno un'influenza diretta sulla morfologia della nanofibra e sono modificabili anche in corso d'opera:

- Voltaggio applicato: ha un impatto fondamentale sulla morfologia della nanofibra in quanto solo al raggiungimento di un valore critico la forza elettrostatica repulsiva supera la tensione superficiale permettendo al getto carico di essere espulso dalla punta del cono di Taylor ed essere poi depositato sul collettore. Una variazione del voltaggio applicato provoca una variazione della forma nel punto in cui si sviluppa il getto e di conseguenza anche della struttura e morfologia delle fibre, in più variano le forze elettrostatiche che si formano sulla goccia causando variazioni sul tempo di transito verso il collettore e sulla velocità di evaporazione del solvente [39].
- Distanza ago-collettore: la struttura e la morfologia delle fibre sono facilmente influenzate da questo parametro a causa della loro dipendenza sul tempo di deposizione, sul tasso di evaporazione del solvente e sull'intervallo di instabilità alla quale è soggetto il getto polimerico. La distanza ago-collettore ha inoltre un impatto diretto sul campo elettrico, che varia in maniera inversamente proporzionale all'aumentare della distanza [42].
- Portata: questo parametro influenza principalmente la velocità del getto polimerico e la quantità di materiale depositata sul collettore nell'unità di tempo (produttività). Ove possibile, sarebbe opportuno lavorare con portate elevate per avere un guadagno in termini di produttività. All'aumentare della portata aumenta la quantità di polimero depositato sul collettore e generalmente aumenta anche il diametro della fibra. Inoltre, a portate elevate aumenta il rischio che delle gocce arrivino sul collettore e che vadano a creare dei punti di difettività sulla membrana appena elettrofilata [43].

- Tipologia collettori: la tipologia ed il materiale del collettore influenzano in modo significativo la dissipazione delle cariche del getto polimerico una volta che la fibra viene depositata influenzando la morfologia e le caratteristiche fisiche delle fibre stesse. [44].

Anche parametri ambientali quali temperatura e umidità sono in grado di influenzare la morfologia e la struttura delle fibre [45].

## 1.6 Nanofibre e derivati carboniosi

Per quanto riguarda il mondo dei materiali compositi è interessante valutare l'aggiunta di derivati carboniosi, in particolare di nanotubi di carbonio e di grafene, alle nanofibre e osservare l'influenza che tali nanorinforzi hanno sulle nanofibre stesse e il comportamento di esse una volta inserite in un laminato composito.

### 1.6.1 Nanofibre e CNTs

Studi riguardanti le proprietà meccaniche dei nanotubi di carbonio (carbon nanotubes, CNTs) risalgono a circa trent'anni fa quando lo sviluppo tecnologico permise lo studio di tali caratteristiche. I metodi per misurarle sono molteplici, ma risultati molto precisi sono stati raggiunti utilizzando modelli computazionali. *Li e Chou* misurarono un modulo di Young di MWCNTs, ovvero nanotubi di carbonio concentrici, pari a  $1,05 \pm 0,05$  TPa [46]. Questo valore paragonato a materiali convenzionali è estremamente superiore e quindi rende possibile il loro utilizzo come rinforzo in polimeri e materiali compositi.

Come accennato in precedenza, tali derivati carboniosi hanno trovato campo prima come rinforzo in matrici polimeriche e recentemente come rinforzo di nanofibre elettrofilate da inserire in laminati compositi per migliorarne le caratteristiche. *Hamer et al.* hanno studiato la possibilità di elettrofilare una soluzione di Nylon 6,6 additivata con un 5% di MWCNTs da inserire in CFRP per migliorare l'energia a frattura interlaminare in Modo I e II. La dispersione dei nanotubi nella soluzione di Nylon 6,6 è stata favorita dall'aggiunta di un tensioattivo e da una dispersione meccanica per ridurre fenomeni di aggregazione. Da misure sperimentali fu osservato come la membrana additivata con il 5% di MWCNTs ha portato ad un incremento di circa 4 volte del  $G_I$ , ovvero dell'energia necessaria per la propagazione della cricca, mentre la membrana di solo Nylon ha migliorato tale valore di circa 3 volte rispetto al composito vergine. Per quanto riguarda l'energia a frattura in Modo II, essa è stata migliorata per un 40% dalla membrana di Nylon e per un 70% dalla membrana di Nylon + CNTs. Questo incremento è dovuto principalmente all'effetto che hanno i nanotubi sulla membrana, aumentandone notevolmente la rigidità e le proprietà meccaniche. Inoltre è stato notato come la dispersione del rinforzo giochi un ruolo fondamentale per aumentare le proprietà del materiale finale [47].

Un altro studio simile è stato svolto nel 2018 da *Eskizeybek et al.*, i quali hanno studiato l'effetto di varie concentrazioni di CNTs (3% e 5%) su nanofibre di poliacrilonitrile (PAN) per modifica di tenacità a frattura interlaminare in Modo I. A differenza dello studio citato in precedenza, la dispersione dei nanotubi è stata facilitata tramite sonicazione e successiva agitazione. È stato notato come l'aggiunta di CNTs influenzi la morfologia delle nanofibre provocando una diminuzione dei

diametri per via della maggiore conducibilità della soluzione e che all'aumentare della percentuale di rinforzo si osserva una formazione di *beads* data dall'aggregazione degli stessi. I migliori risultati sono stati ottenuti con una aggiunta di rinforzo pari al 3%. Per quanto riguarda il contrasto alla delaminazione, si è osservato un incremento del 45 % del  $G_I$  in modo I rispetto alle sole nanofibre di PAN [48]. In Fig 1.20 è mostrato il meccanismo di rinforzo da parte dei MWCNT sulle nanofibre.

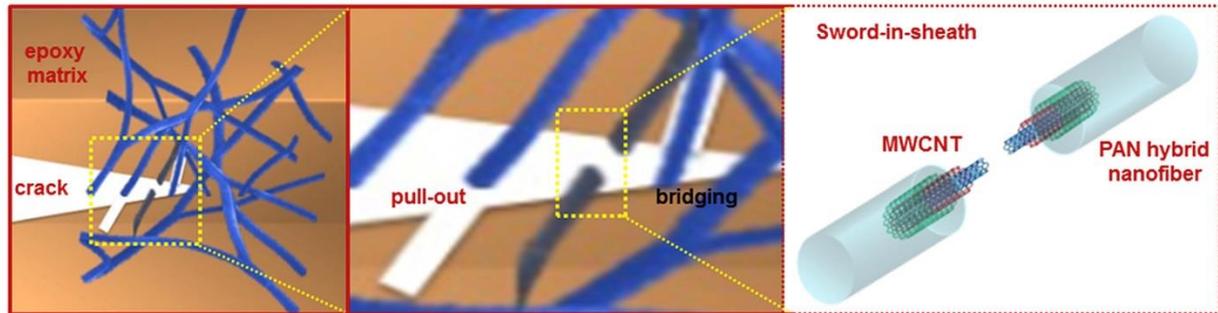


Figura 1.20- Meccanismo di rinforzo su scala micro e nano in compositi laminati rinforzati con nanofibre di CNT-PAN [48]

### 1.6.2 Nanofibre e grafene

La realizzazione di nanofibre contenenti grafene passa in primis da una buona dispersione del nanorinforzo nella soluzione polimerica, in quanto l'agglomerazione e l'aggregazione dei foglietti di grafene può portare a risultati indesiderati. *Al-Dhahebi et al.* hanno recentemente pubblicato una review in cui illustrano i metodi principali con i quali il grafene e i suoi derivati (GNMs) possono essere incorporati nelle nanofibre suddividendoli in metodi pre-processo e metodi post-processo. I primi consistono nella miscelazione del polimero con i GNMs prima dell'elettrofilatura utilizzando metodi quali l'agitazione meccanica, l'utilizzo di microonde e la sonicazione tramite bagno o tip, mentre gli ultimi consistono in un trattamento che avviene direttamente sulla membrana nanofibrosa elettrofilata tramite una modificazione superficiale utilizzando metodi chimici o fisici (*chemical doping, physical dip-coating* e *surface graft polymerization*) che possono comportare anche nuove proprietà delle superfici. I limiti della tecnica del post-trattamento sono quelli di creare una buona interazione tra le nanofibre già prodotte e i derivati grafenici che si vogliono inserire [49].

L'inclusione di grafene nelle nanofibre polimeriche avviene principalmente nell'ambito della sensoristica e dell'ingegneria tissutale per via delle ottime proprietà possedute dal grafene stesso, ma pochi studi riguardano la valutazione delle proprietà meccaniche di tali nanofibre modificate. Nell'ultimo decennio alcuni ricercatori hanno iniziato a valutare la possibilità di elettrofilare polimeri con grafene al fine di produrre membrane nanofibrose da includere in materiali compositi per migliorarne le caratteristiche. Gli studi si sono concentrati particolarmente sulle nanofibre di Nylon

6,6 in quanto ampiamente utilizzato come rinforzo per laminati compositi. *Maccaferri et al.* hanno valutato l'aggiunta di varie quantità di grafene a soluzioni di Nylon 6,6 con un opportuno sistema solvente studiandone le proprietà meccaniche e termiche. È stato osservato come l'aggiunta di grafene, anche in elevate quantità (15% wt), non influisce negativamente sulle condizioni di elettrofilatura che si mantengono sempre stabili, mentre hanno un certo effetto sulla morfologia delle nanofibre, che si mantengono comunque continue. L'aggiunta di grafene influisce invece sia sulla viscosità che sulla conduttività della soluzione e di conseguenza anche sui diametri delle nanofibre. Da analisi TEM sono stati invece osservati vari modi di disposizione tra la nanofibra e il grafene a seconda della quantità di quest'ultimo. Se il grafene è in piccola quantità i foglietti restano singoli, mentre se la quantità di rinforzo aumenta essi non sono più singoli ma si riavvicinano alla struttura grafiteca (Fig 1.21).

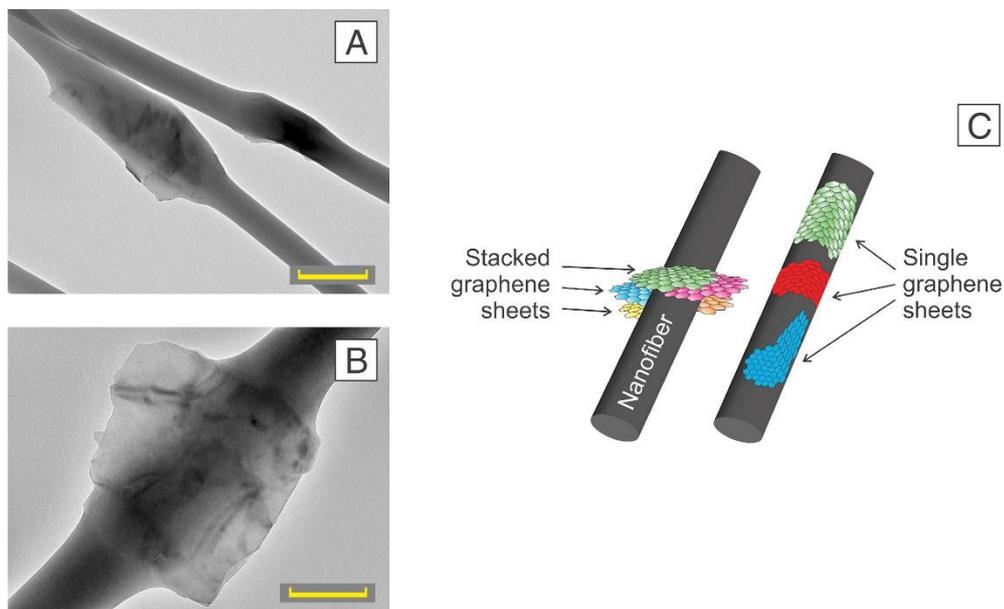


Figura 1.21- a) Nylon+5%G b) Nylon+15%G c) Interazione Nylon-grafene [47]

Tramite analisi DSC si è invece visto l'effetto del grafene sul comportamento termico delle nanofibre in quanto il processo di elettrofilatura condiziona anche l'abilità di cristallizzare del Nylon. È stato osservato che il grafene funge da agente nucleante, promuovendo lo sviluppo di fase cristallina, mentre l'electrospinning dovrebbe invece sfavorire il processo, data l'elevatissima velocità di evaporazione del solvente che avviene durante la formazione della nanofibra [50].

Uno studio analogo è stato eseguito da *Goodarz et al* in cui è stata valutata l'aggiunta di grafene in basse quantità (0,5%, 1%, 1,5%) a nanofibre di Nylon 6,6 per includerle poi in compositi in fibra aramidica. Anche in questo caso è stato notato come il grafene induca una variazione della cristallinità delle nanofibre e influisca sul comportamento meccanico portando a miglioramenti per quanto riguarda la tenacità e l'allungamento a rottura e dei peggioramenti invece per il modulo di

Young e la resistenza a rottura[51].

L'utilizzo di nanofibre dopate con grafene è stato anche utilizzato come metodo per aumentare il comportamento a fatica di un giunto tra un materiale composito ed alluminio [52].

## 1.7 Proprietà di Nylon 6,6, PEO e PCL

### 1.7.1 Proprietà Nylon 6,6

Il Nylon 6,6 appartiene alla classe delle poliammidi, ovvero a quelle macromolecole caratterizzate dalla presenza di legame ammidico (Fig1.22).

È un polimero semicristallino con buone proprietà meccaniche. Il Nylon 6,6, così come tutte le poliammidi, è caratterizzato da una buona rigidità e resistenza all'urto e alla rottura. Inoltre, presenta una buona resistenza chimica e all'abrasione, ma è molto sensibile all'umidità a causa dei legami a idrogeno che può formare con l'acqua. La temperatura di fusione del Nylon 6,6 è intorno a 260°C, mentre la temperatura di transizione vetrosa si aggira attorno ai 60°C.

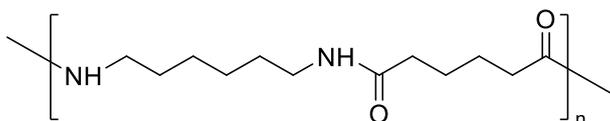


Figura 1.22- Nylon 6,6

### 1.7.2 Proprietà PEO

Il PEO (polietilenossido) è un polimero lineare appartenente alla classe dei polieteri (Fig 1.23). Possiede un elevato grado di cristallinità, è biodegradabile e non è tossico. È solubile in vari solventi organici e anche in acqua, essendo fortemente idrofilico. Si differenziano per via del peso molecolare, che può andare da qualche migliaio di Dalton a oltre 1 milione.

Il PEO possiede una temperatura di fusione di circa 60 °C e una T<sub>g</sub> attorno -60°C.

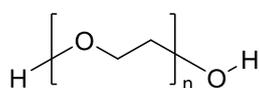


Figura 1.23- Polietilenossido

### 1.7.3 Proprietà PCL

Il PCL (policaprolattone) appartiene alla classe dei poliesteri alifatici (Fig 1.24), è un polimero semicristallino con proprietà di biodegradabilità e idrofobicità, oltre che discrete proprietà meccaniche. Essendo biocompatibile con l'organismo umano, tale polimero trova molta applicazione nell'ambito biomedicale, in particolare come *drug-delivery* e nell'ingegneria tissutale. Nei materiali, invece, è utilizzato principalmente come additivo per le resine per migliorare le proprietà di lavorazione e di utilizzo finale quali la resistenza alla lacerazione, la tenacità e la flessibilità. Ha

proprietà termiche (temperatura di transizione vetrosa e di fusione) pressoché identiche a quelle del PEO, ma si differenzia da quest'ultimo per via del suo carattere idrofobo.

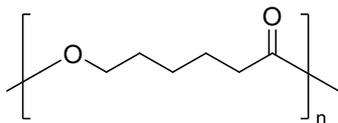


Figura 1.24- Policaprolattone

## 1.8 Grafene

Il grafene rappresenta il *building block* delle forme allotropiche del carbonio e per via delle sue eccezionali proprietà termiche, ottiche e meccaniche è di certo uno dei materiali più studiati del XXI secolo. Studi su di esso portarono infatti alla vincita del Premio Nobel per la fisica nel 2010 da parte di due fisici dell'Università di Manchester con la seguente motivazione:

*“for the groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene”*

Il grafene è costituito da un *monolayer* planare di atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$  ( $s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ) formando tre legami  $\sigma$  nel piano organizzati in un reticolo bidimensionale (2D) esagonale a nido d'ape con una distanza carbonio-carbonio di 0,142 nm ed un angolo di legame di  $120^\circ$  [53]. L'orbitale  $2p_z$  che non è coinvolto nell'ibridizzazione è posizionato in maniera perpendicolare al piano e può formare un legame  $\pi$ . Esso rappresenta la struttura base per le altre forme allotropiche del carbonio e può essere avvolto a formare il fullerene (0D), arrotolato in nanotubi (1D) o impilato in grafite (3D) (Fig 1.25) [54].

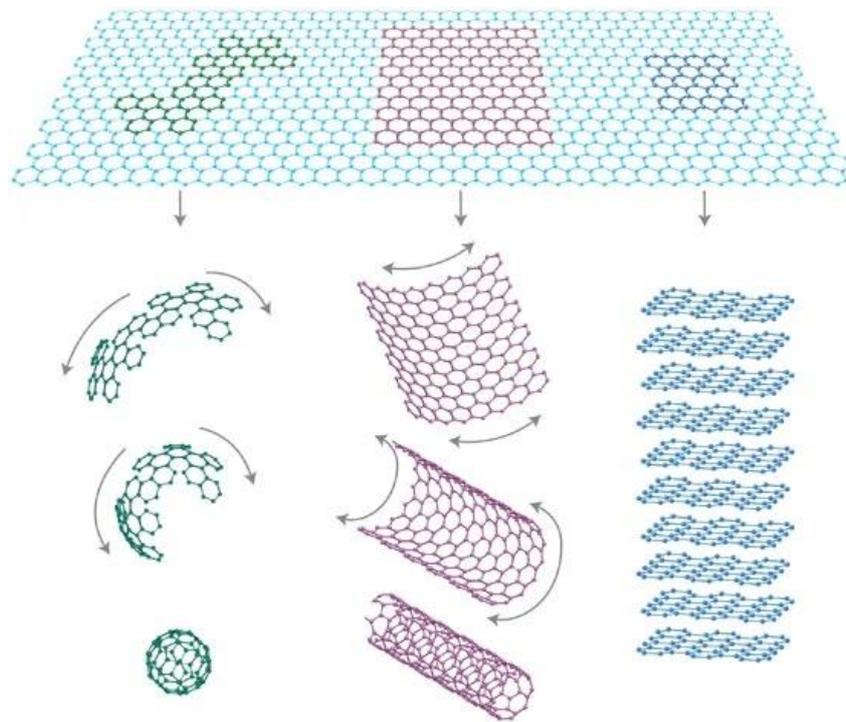


Figura 1.25- Forme allotropiche derivanti dal grafene: fullerene, nanotubi e grafite

Il termine grafene può essere però utilizzato erroneamente dalla comunità scientifica per descrivere i *graphene-based materials* (GBMs), perciò *Wick et al.* hanno fornito una classificazione tra i vari GBM che riguarda il numero di strati di grafene, la lunghezza laterale media e il rapporto carbonio/ossigeno. Secondo questo modello si può considerare grafene una sequenza fino a 10 strati, mentre al di sopra si parla di grafite [55].

### 1.8.1 Proprietà del grafene

Negli ultimi anni l'interesse verso il grafene sta aumentando esponenzialmente per via delle sue eccezionali proprietà, tra le quali è possibile riconoscere:

- **Proprietà meccaniche:** I primi ricercatori a studiare le proprietà meccaniche del grafene furono *Lee et al.* che studiarono tali proprietà tramite la microscopia di forza atomica (AFM). Dagli esperimenti emerse come il modulo di Young del grafene sia pari a 1,0 TPa con una resistenza a frattura ( $\sigma$ ) pari a 130 GPa [56]. Tali valori risultano essere i più elevati mai misurati per un materiale e risultano in accordo con simulazioni computazionali [57]. Nonostante questi valori elevati, il grafene può essere anche “piegato” ampliando così le modalità d'uso di questo materiale.
- **Proprietà termiche** Il grafene, così come diamante e nanotubi di carbonio, deve il suo elevato valore di conducibilità termica al forte legame covalente C-C e allo scattering fononico. La conducibilità termica del grafene varia a seconda del supporto, ma è stata misurata una conducibilità termica a temperatura ambiente di circa 5000 W/mK per un singolo layer di grafene privo di difetti [58].
- **Proprietà ottiche:** un singolo *layer* di grafene è in grado di assorbire solamente il 2,3% della radiazione incidente, numero che aumenta linearmente all'aumentare degli strati di grafene presenti. Lo spettro di assorbimento è piatto dai 300 ai 2500 nm e mostra un picco attorno ai 250 nm nella regione dell'UV per via di transizioni elettroniche tra stati non occupati  $\pi^*$  [59].
- **Proprietà elettriche:** il network di doppi legami coniugati al di sopra del reticolo permette elevati valori di mobilità degli elettroni fino a raggiungere un valore a temperatura ambiente pari a 250000  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  [60].

Ulteriori caratteristiche possedute dal grafene tali da portarlo a definirlo come un “materiale miracoloso” sono la completa impermeabilità nei confronti dei gas, un'elevatissima area teorica superficiale pari a 2630  $\text{m}^2/\text{g}$  [61], l'abilità di sostenere densità di corrente elettrica estremamente elevate (milioni di volte superiori a quelle del Cu) e una bassissima densità pari a 0,77  $\text{mg}/\text{m}^2$  [62]. Inoltre, il grafene può essere ampiamente funzionalizzato chimicamente oppure essere soggetto a reazioni di ossido-riduzione.



## Capitolo 2

### Scopo della tesi

La domanda mondiale di materiali compositi, in particolare di CFRPs (*Carbon Fiber Reinforced Polymers*), è circa quadruplicata nell'ultimo decennio (2010-2020) [63]. Per via delle eccellenti proprietà che questi materiali possiedono, essi trovano applicazione in svariati campi quali l'*automotive*, il settore aerospaziale e della difesa, il campo dell'energia eolica e sportivo. I CFRP mostrano infatti proprietà meccaniche analoghe o certe volte superiori a quelle di metalli o leghe, mostrando però una minor densità e quindi un minor peso.

A fronte dei numerosi vantaggi, i compositi laminati presentano però due importanti limitazioni che possono condizionarne le applicazioni e soprattutto la vita d'uso del materiale, ovvero il basso *damping* ed il fenomeno della delaminazione.

Il *damping* rappresenta la capacità smorzante del materiale a seguito di sollecitazioni esterne ed è un fattore molto importante nell'*automotive*, in quanto strettamente legato al comfort e alla propagazione del rumore; in più esso può anche essere causa di delaminazione o di innesco di cricche che possono portare a frattura del materiale.

La delaminazione consiste, invece, nel distacco tra due layers adiacenti, portando a frattura e a cedimento strutturale del materiale, anche per carichi di forza relativamente contenuti.

Da diversi anni la comunità scientifica sta studiando e sperimentando sistemi in grado di contrastare tali fenomeni senza apportare aumenti di peso al materiale.

L'utilizzo di membrane nanofibrose polimeriche prodotte mediante la tecnica dell'elettrofilatura negli anni si è rivelato un ottimo metodo per contrastare i fenomeni sopra citati. Esse, posizionate tra due *plies* adiacenti, sono in grado di agire sia come agente smorzante che come contrasto alla delaminazione.

In questo contesto, nel presente lavoro di tesi sono stati presi in esame tre polimeri aventi differenti proprietà termiche e meccaniche: Nylon 6,6, PEO (polietilenossido) e PCL (policaprolattone), ai quali è stata aggiunta anche una quantità definita di grafene (50000 ppm). Il Nylon, avendo una  $T_f$  maggiore della temperatura alla quale cura il materiale, apporta un'azione di contrasto alla delaminazione mediante il fenomeno chiamato *nanofiber bridging*, in quanto le nanofibre mantengono la loro morfologia nel composito finale. PEO e PCL, invece, fondono durante la cura del composito, andando a rinforzare il materiale attraverso la tenacizzazione della matrice. Entrambi i meccanismi sono in grado di incrementare la tenacità a frattura interlaminare e quindi sfavorire la delaminazione, ammesso che i materiali integrati siano compatibili col sistema matrice ospitante. Il grafene, viste le

sue eccellenti proprietà meccaniche, avrà il compito di rinforzare le nanofibre nel caso del Nylon, mentre nel caso di PEO e PCL, essi fungeranno da *carrier* disperdendo il grafene nella matrice, limitando la modifica alla sola regione in cui vengono apposte le nanofibre stesse e dunque senza la necessità di utilizzare il grafene in tutta la massa della matrice. Questi ultimi polimeri, PEO e PCL; avendo proprietà di idrofobicità differenti, avranno interazioni diverse nei confronti della matrice epossidica. Di conseguenza, il grafene potrebbe subire una diversa dispersione all'interno della resina, portando potenzialmente ad effetti di rinforzo diversi. La quantità elevata di grafene che si è scelto di usare ha una duplice motivazione: nel caso di PEO e PCL è stata scelta poiché lo scopo finale è quello di distribuire il grafene nella matrice, dove verrà quindi diluito. Nel caso del NY è stata scelta perché studi precedenti avevano mostrato come l'accumularsi del grafene portasse ad estroflessioni rigide della fibra che possono promuovere l'aggraffaggio alla matrice.

Innanzitutto, sono state preparate le soluzioni di polimeri privi di grafene ed additivati di nanorinforzo. Successivamente, tali soluzioni sono state sottoposte ad elettrofilatura, ottimizzando i principali parametri di processo (voltaggio, portata, distanza ago-collettore) allo scopo di ottenere un processo di filatura stabile. Le membrane prodotte sono state caratterizzate morfologicamente tramite microscopia elettronica (SEM) e termicamente tramite analisi DSC. In seguito, sono state inserite all'interno dei CFRPs tramite laminazione manuale. I compositi nano-modificati sono stati sottoposti a test DCB (Double Cantilever Beam) e ENF (End Notched Flexure) per la valutazione della tenacità a frattura interlaminare in modo I e II. Inoltre, i laminati sono stati testati in Three-Point Bending per l'analisi delle proprietà meccaniche.

## Capitolo 3

### Risultati e discussione

#### 3.1 Preparazione delle soluzioni per elettrofilatura

##### 3.1.1 Soluzioni prive di grafene

Un'ottima dissoluzione del polimero nel sistema solvente è alla base di un buon processo di elettrofilatura. Il solvente deve conferire al polimero un'adeguata viscosità e tensione superficiale tali da rendere possibile il processo di elettrofilatura. In più esso deve garantire la formazione di nanofibre prive di difetti e rendere stabile l'intero processo.

I solventi scelti per la preparazione delle soluzioni bianche sono i medesimi anche per preparare le soluzioni additivate con il nanorinforzo, in modo da rendere possibile una comparazione delle proprietà delle nanofibre ottenute.

Per il Nylon 6,6 si è scelto di utilizzare una miscela formata da acido formico:cloroformio 1:1 in peso, per il PCL cloroformio:DMF 1:1 %wt mentre per il PEO il sistema solvente è una miscela di cloroformio:acetone 60:40 %wt. Tutte le soluzioni sono state preparate in *vials* da 20 mL sotto costante agitazione e calore (massimo 60°C, pari alla  $T_{eb}$  del cloroformio). Una volta che le soluzioni risultano omogenee ed il polimero ben disciolto, esse sono considerate pronte ad essere elettrofilate.

In Tab.3.1 sono riportate le soluzioni riguardanti i polimeri vergini.

Tabella 3.1- Soluzioni polimeriche prive di grafene

<i>Sigla soluzione</i>	<i>Polimero</i>	<i>Concentrazione (wt)</i>	<i>Sistema solvente (%wt)</i>
<i>PEO</i>	Polietilenossido	12%	Cloroformio:acetone 60:40
<i>PCL</i>	Policaprolattone	10%	Cloroformio:DMF 1:1
<i>NY</i>	Nylon 6,6	13%	Cloroformio:acido formico 1:1

### 3.1.2 Soluzioni additivate di grafene

Per la preparazione delle soluzioni polimeriche contenenti grafene sono stati usati gli stessi solventi utilizzati per la preparazione delle soluzioni “bianche”, nonché la stessa concentrazione polimerica. In questo caso però occorre tenere in considerazione anche la dispersione del grafene all’interno della soluzione. Per essere certi di ottenere una buona dispersione ci si è avvalsi della sonicazione, che permette di disperdere i singoli foglietti di grafene nella soluzione al fine di poter essere inclusi in maniera omogenea e con buona dispersione nella nanofibra.

Inizialmente, la quantità necessaria di grafene è stata posta in un vial, quindi è stata aggiunta la miscela solvente. La sospensione di grafene è stata posta in un sonicatore a bagno per 15 minuti per eseguire una prima dispersione grossolana del grafene. In seguito, la miscela è stata sottoposta ad un trattamento di sonicazione maggiormente efficace tramite l’utilizzo di un sonicatore a sonda microtip. Per evitare un eccessivo riscaldamento della soluzione con conseguente evaporazione del solvente, il vial è stato posto in un bagno di ghiaccio e coperto tramite l’utilizzo di parafilm.

La sonicazione è stata eseguita con un’ampiezza del 30% e per 45 minuti effettivi con cicli on-off di 5-1 secondi, anche per evitare un’eccessiva concentrazione di calore nella soluzione. Terminata la prima sonicazione, è stato aggiunto alla soluzione metà quantitativo di polimero per facilitarne la dissoluzione ed è stata messa in agitazione in temperatura. Una volta solubilizzato il polimero, si è proceduto con una nuova sonicazione utilizzando però un’ampiezza della sonda microtip del 38%, per contrastare l’aumento di viscosità dovuto alla presenza del polimero, sempre per 45 minuti effettivi e con cicli on-off di 5-1 secondi. Infine, è stata aggiunta l’altra metà di polimero rimanente ripetendo la dissoluzione e la sonicazione come nel caso precedente.

In Tab 3.2 sono riportate le soluzioni riguardanti i polimeri con grafene.

Tabella 3.2- Polimeri additivati con grafene

<i>Sigla soluzione</i>	<i>Polimero</i>	<i>Concentrazione polimero (wt)</i>	<i>Concentrazione grafene (ppm)</i>	<i>Sistema solvente (%wt)</i>
<i>PEO+G</i>	Polietilenossido	12%	50000	Cloroformio:acetone 60:40
<i>PCL+G</i>	Policaprolattone	10%	50000	Cloroformio:DMF 1:1
<i>NY+G</i>	Nylon 6,6	13%	50000	Cloroformio:acido formico 1:1

### 3.1.3 Elettrofilatura delle membrane nanofibrose

Inizialmente le soluzioni sono state elettrofilate ad un macchinario semplice a singolo ago al fine di valutare la fattibilità del processo e ad avere a grandi linee un'idea dei parametri di processo da utilizzare nel setup multiago (Fig.3.1). Quest'ultimo è costituito da una pompa, utilizzata per regolare il flusso di soluzione posta all'interno di siringhe in vetro, da una testa traslante che può contenere fino a quattro aghi, da un sistema *touch-screen* per regolare il potenziale applicato ed altri parametri. Le fibre sono raccolte su un collettore cilindrico. I principali parametri sui quali si è operato sono il potenziale applicato, la distanza ago-collettore e la portata volumetrica. Quest'ultima risulta essere particolarmente importante in quanto è strettamente correlata alla produttività.

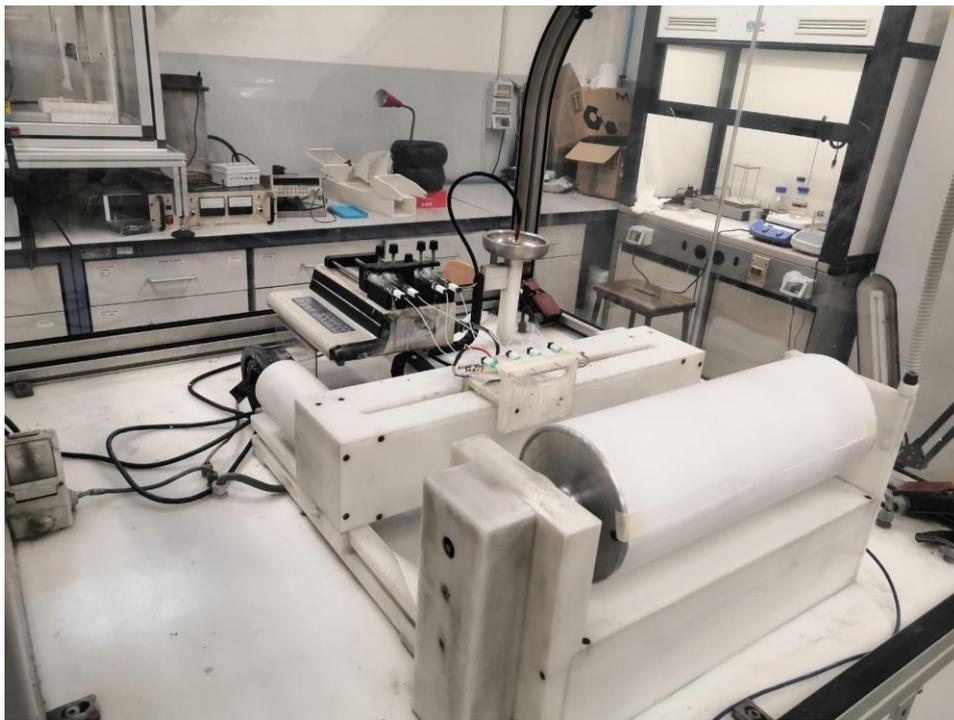


Figura 3.1- Apparato multiago per elettrofilatura

Le nanofibre sono state raccolte su un supporto di carta politenata (dal lato plastificato) per poter essere successivamente trasferite sul *pregreg*. Il processo di elettrofilatura è stato condotto fino ad ottenere uno spessore omogeneo del tappetino nanofibroso pari a circa 40  $\mu\text{m}$ . Sono state prodotte due membrane per ogni soluzione polimerica, ottenendo ogni volta una dimensione finale pari circa ad un formato A3.

Si è cercato di tenere costanti le condizioni di elettrofilatura, come mostrato dalle tabelle seguenti, al fine di valutare come l'aggiunta di grafene influenzi il diametro delle nanofibre.

Tabella 2.3- Parametri di processo per Nylon 6,6

<i>Soluzione</i>	<i>Portata</i> [ml/h]	<i>Potenziale</i> [kV]	<i>d ago- collettore</i> [cm]	<i>Temperatura</i> [°C]	<i>Umidità relativa</i> [%]
NY	0,35	23,5	10	21,6	40
NY+G	0,30	23	8	24	23

Tabella 3.3- Parametri di processo per PCL

<i>Soluzione</i>	<i>Portata</i> [ml/h]	<i>Potenziale</i> [kV]	<i>d ago- collettore</i> [cm]	<i>Temperatura</i> [°C]	<i>Umidità relativa</i> [%]
PCL	0,7	17	11	23,1	23
PCL+G	0,6	17	11	24	22

Tabella 3.4- Parametri di processo per PEO

<i>Soluzione</i>	<i>Portata</i> [ml/h]	<i>Potenziale</i> [kV]	<i>d ago- collettore</i> [cm]	<i>Temperatura</i> [°C]	<i>Umidità relativa</i> [%]
PEO	0,6	19	11	23,4	23
PEO+G	0,6	18	15	24	22

La rotazione del rullo che funge da collettore è stata impostata per tutte le soluzioni elettrofilate pari a 50 rpm, in modo da non indurre un orientamento preferenziale delle nanofibre, ed ottenere una disposizione random delle stesse. In questo modo le fibre risultano essere più porose e riescono ad esercitare un'azione isotropa di rinforzo lungo il piano. L'elevata presenza di pori nella nanofibra contribuisce ad aumentare il rapporto  $A/V$ , provocando una miglior impregnazione di resina nel tappetino nanofibroso ed una miglior interazione tra di essi. La disposizione *random* delle nanofibre permette invece al materiale di essere caratterizzato da proprietà meccaniche e termiche identiche in tutte le direzioni ed apportare quindi un'azione di rinforzo più completa.

All'aumentare della velocità di rotazione del rullo si ottengono invece fibre allineate.

## 3.2 Analisi morfologica e termica delle membrane elettrofilate

L'analisi morfologica al microscopio elettronico (SEM, TEM) è uno step fondamentale per quanto riguarda la caratterizzazione della membrana polimerica. Tramite queste analisi si è in grado di osservare la presenza o meno di nanofibre, di osservare la frequenza di difetti o *beads* nella membrana e di calcolare tramite appositi programmi la distribuzione media dei diametri. Le analisi delle membrane sono state eseguite al SEM (*scanning electron microscopy*) previa metallizzazione dei campioni con Au. Questo step, oltre che a rendere conduttivo il campione, aumenta il contrasto topografico e stabilizza strutture che potrebbero rovinarsi per via del riscaldamento prodotto dal fascio elettronico.

Di seguito vengono mostrate le immagini SEM, a vari ingrandimenti, delle membrane polimeriche prive e additivate di grafene.

### 3.2.1 Nanofibre di Nylon 6,6

Questo tipo di polimero si presta bene ad essere filato ed elettrofilato per poi essere incluso in matrici polimeriche o in materiali compositi per via di determinate caratteristiche quali una vasta compatibilità con solventi (TFE, TFA, acetone, acido formico), una temperatura di fusione superiore a quella di cura del materiale così da mantenere intatta la morfologia della fibra, una buona compatibilità con la resina epossidica ed ottime proprietà meccaniche.

Nelle fibre di Nylon, che mostrano una superficie regolare e liscia, non si riscontrano difetti macroscopici. L'aggiunta di grafene non comporta la formazione di *beads* lungo la nanofibra e non interrompe la continuità della stessa, cosa che invece non si può dire per gli altri polimeri analizzati (come verrà mostrato successivamente). Il diametro medio della membrana di Nylon bianco è pari a  $377\pm 48$  nm, mentre per la membrana con una carica grafenica pari a 50000 ppm è di  $328\pm 78$  nm.

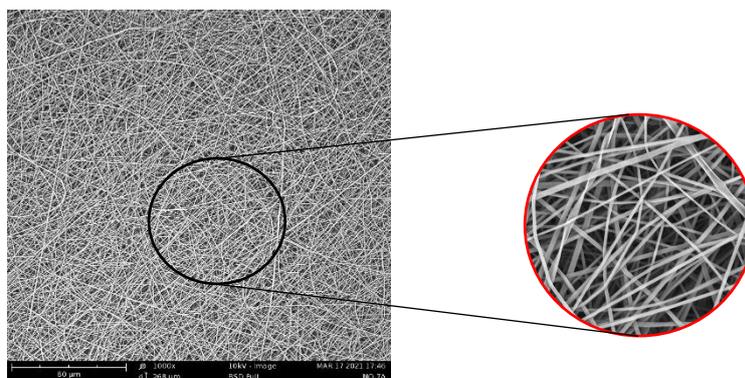


Figura 3.2 - Immagine SEM del Nylon ad ingrandimento 1000x. Nel dettaglio è riportato l'ingrandimento 10000x

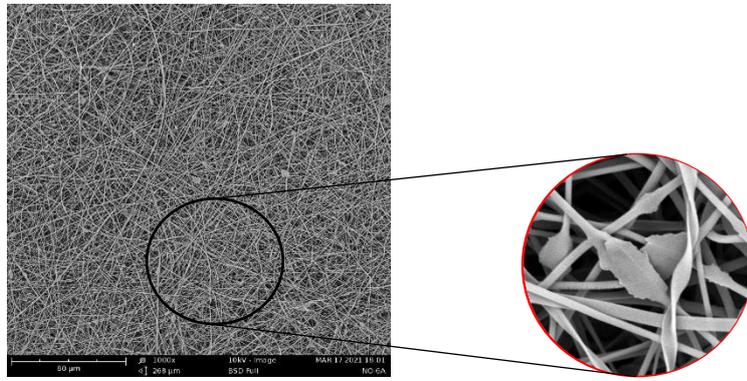


Figura 3.3- Immagine SEM del Nylon+G ad ingrandimento 1000x. Nel dettaglio è riportato l'ingrandimento 20000x

### 3.2.2 Nanofibre di PEO

Dalle immagini SEM è possibile notare come i parametri di processo ed il sistema solvente siano adeguati alla produzione di nanofibre. Le nanofibre di PEO vergine risultano lisce e continue senza la formazione di *beads* o di accumuli di polimero evidenti in superficie, mentre per quanto riguarda le nanofibre di PEO additivate con 50000 ppm di grafene si osserva un comportamento differente. L'effetto del grafene porta alla formazione di fibre parzialmente discontinue, a causa dei foglietti di grafene che flettono la fibra. Nel complesso la membrana PEO+G mostra un diametro medio inferiore, che può essere dovuto all'effetto che apporta il grafene alla soluzione, rendendola più suscettibile al campo elettrico applicato durante il processo.

Un diametro medio inferiore può essere interessante in quanto significa una maggior area superficiale esposta nei confronti della resina, anche se nel caso del PEO esso fonderà durante il ciclo di cura e apporterà una funzione tenacizzante per quanto riguarda il polimero, mentre il grafene verrà disperso all'interfaccia utilizzando il PEO come *carrier*.

Il diametro medio della membrana di PEO bianco è pari a  $643 \pm 101$  nm, mentre per la membrana con una carica grafenica pari a 50000 ppm è di  $314 \pm 85$  nm.

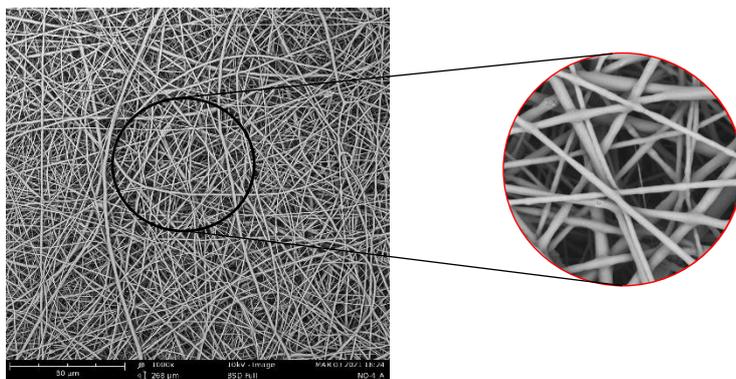


Figura 3.4 - Immagine SEM del PEO ad ingrandimento 1000x. Nel dettaglio è riportato l'ingrandimento 10000x

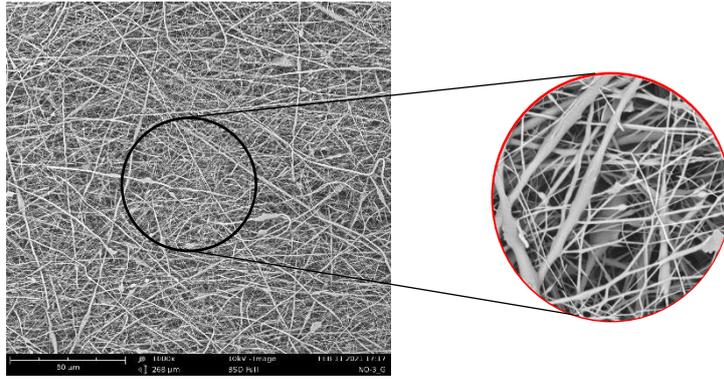


Figura 3.5 - Immagine SEM del PEO+G ad ingrandimento 1000x. Nel dettaglio è riportato l'ingrandimento 5000x

### 3.2.3 Nanofibre di PCL

Le immagini relative alle filature del solo PCL e del polimero additivato con grafene mostrano delle differenze che è interessante andare ad illustrare. A differenza del PEO, la membrana di PCL con un 5% wt di grafene mostra un diametro medio maggiore rispetto alla filatura della soluzione priva di nanorinforzo. A parità di campo elettrico applicato, il contributo alla viscosità dato dall'aggiunta di grafene probabilmente supera il contributo che esso apporta alla soluzione in termini di conducibilità e suscettibilità al campo elettrico applicato.

Per quanto riguarda invece la morfologia delle nanofibre, si nota come nel caso delle nanofibre di PCL+G esse siano continue, lineari e che non mostrino difetti. I nanorinforzi di grafene, come è possibile notare in Fig.3.7, risultano essere ben integrati nelle nanofibre, e non inducono punti di discontinuità.

Nel caso delle nanofibre di solo PCL, invece, è possibile notare degli accumuli di polimero in superficie derivanti da fusioni di nanofibre vicine. Questo può essere dovuto al valore della portata leggermente elevato (0,7 mL/h): in questo modo aumenta la quantità di polimero che si deposita sul collettore mentre diminuisce il tempo che ha il solvente per evaporare, portando alla formazione di piccoli accumuli di materiale derivanti dalla fusione di quest'ultimo.

Così come per il PEO, la parziale filmazione/fusione delle nanofibre non rappresenta un problema in quanto la membrana polimerica una volta inserita nel laminato composito fonderà durante il ciclo di cura andandosi a miscelare con la resina.

Il diametro medio della nanofibra di PCL bianco è pari a  $357 \pm 96$  nm, mentre per la membrana con una carica grafenica pari a 50000 ppm è di  $619 \pm 123$  nm.

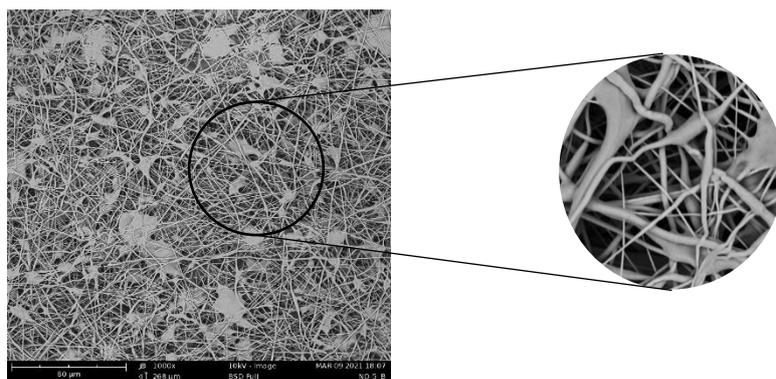


Figura 3.6 - Immagine SEM del PCL ad ingrandimento 1000x. Nel dettaglio è riportato l'ingrandimento 10000x

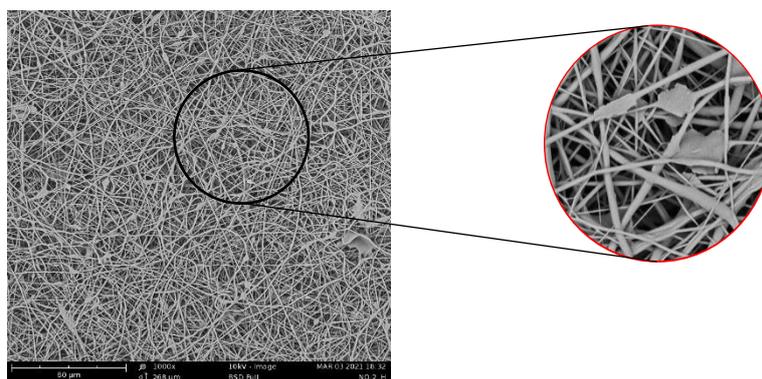


Figura 3.7 - Immagine SEM del PCL+G ad ingrandimento 1000x. Nel dettaglio è riportato l'ingrandimento 10000x

### 3.2.4 Analisi DSC delle membrane

L'analisi DSC (*differential scanning calorimetry*) è una tecnica molto utile per investigare il comportamento termico delle membrane elettrofilate. Tramite questa analisi è possibile determinare con cura la di transizione vetrosa, temperatura di fusione, e il grado di cristallinità del polimero. Nel presente lavoro si intende andare a valutare come l'aggiunta di grafene influenzi il comportamento termico dei polimeri elettrofilati. L'analisi DSC prevede per tutte le membrane due rampe di riscaldamento ed una di raffreddamento, descritte accuratamente nel paragrafo 5.2.3. La prima rampa di riscaldamento è rappresentativa del polimero sotto forma di nanofibra (e quindi del particolare processo subito), mentre nella seconda rampa il polimero ha perso la sua struttura nanofibrosa e le informazioni che si ottengono sono relative alle caratteristiche intrinseche del polimero. In seguito si riportano i termogrammi in primo riscaldamento delle varie membrane.

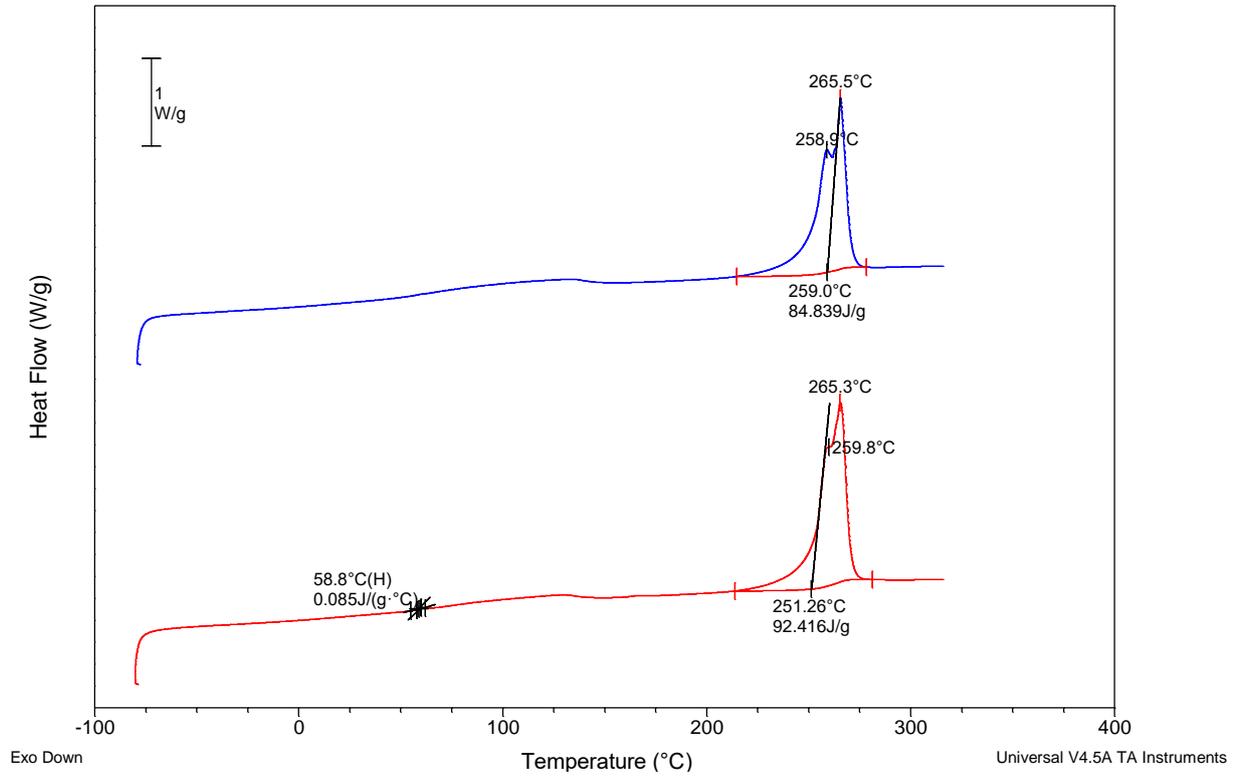


Figura 1.8- Termogramma di confronto tra NY (in rosso) e NY+G (in blu)

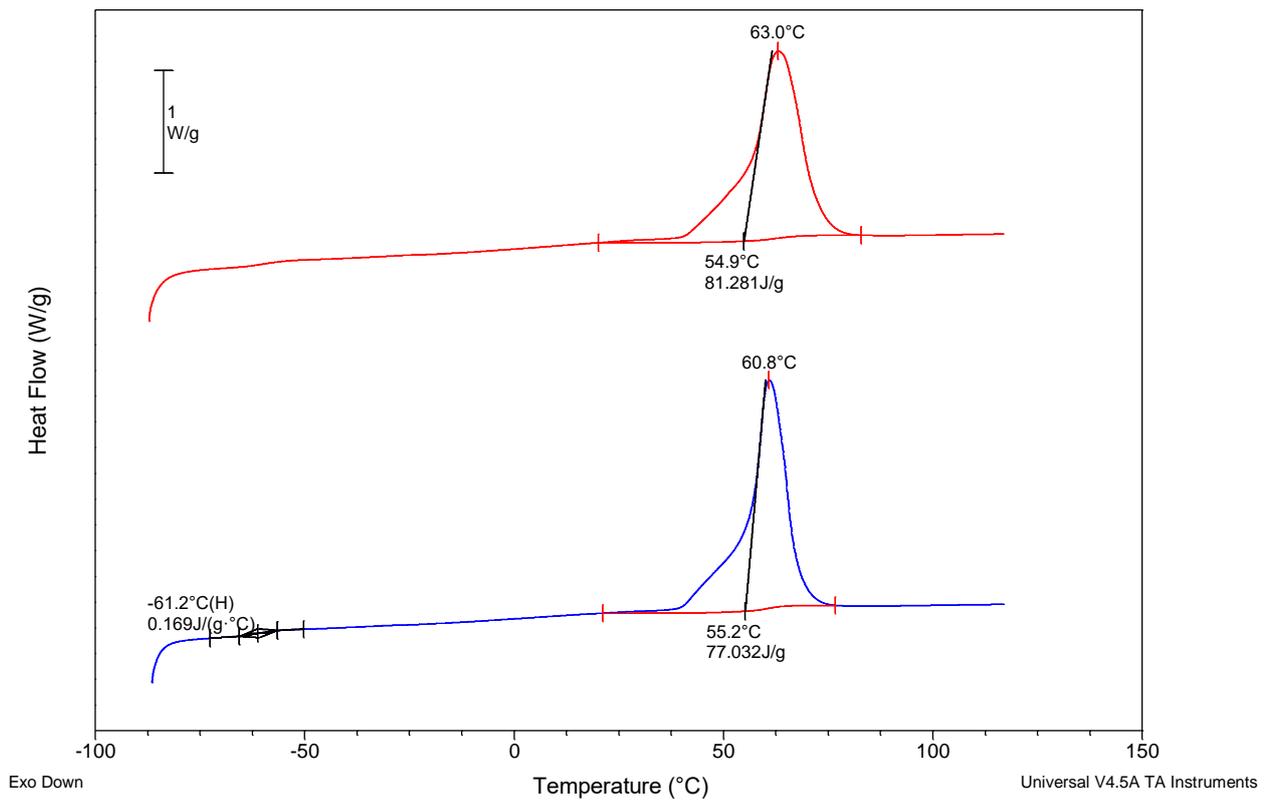


Figura 3.9- Termogramma di confronto tra PCL (in rosso) e PCL+G (in blu)

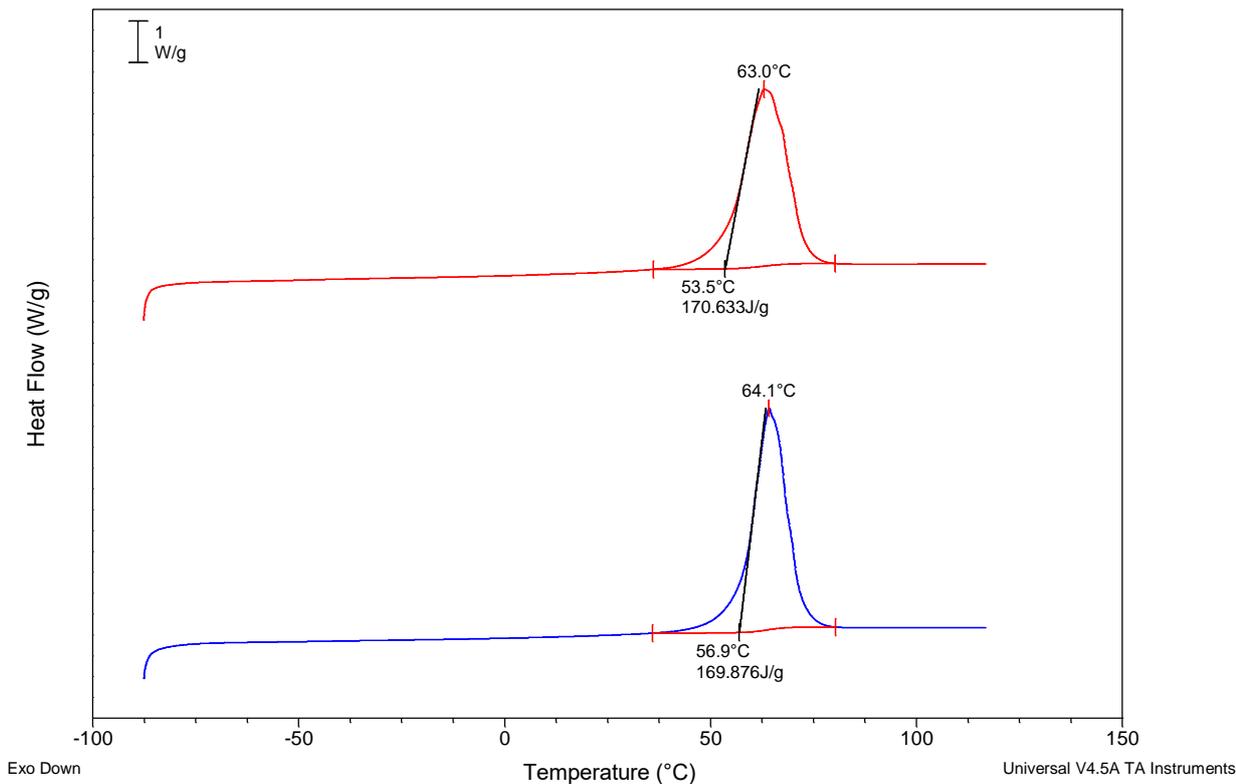


Figura 3.10- Termogramma di confronto tra PEO (in rosso) e PEO+G (in blu)

È opportuno ricordare come il processo di elettrofilatura generalmente tenda ad ostacolare il processo di cristallizzazione per via dell'elevata volatilità dei solventi e dall'eccessiva velocità con la quale essi evaporano durante la formazione della nanofibra, mentre il grafene può fungere da agente nucleante e, viceversa, promuovere la formazione di una fase cristallina.

Come è possibile notare dai termogrammi DSC, ogni membrana mostra un picco endotermico durante il primo riscaldamento, corrispondente alla fusione della frazione cristallina del polimero. Il Nylon, sia tal quale che con grafene, mostra un doppio picco endotermico relativo alla fusione nel primo riscaldamento, che diventa un solo picco nel secondo riscaldamento (non mostrato) quando il polimero non è più sotto forma di nanofibra. Ciò è conferma del fatto che l'elettrofilatura è in grado di condizionare il processo di cristallizzazione del polimero. Questo comportamento potrebbe essere attribuito ad una dimensione media più piccola dei cristalli ed all'orientamento molecolare dovuto alle condizioni di filatura (concentrazione, voltaggio applicato, sistema solvente). Nel caso del NY+G questo fenomeno è molto più evidente rispetto al solo Nylon in quanto sono visibili due distinti picchi di fusione, mentre nel polimero tal quale tale picco è più riconducibile ad una spalla. Ciò significa che il grafene ha influenzato la cristallizzazione del Nylon portando alla formazione di due famiglie di cristalliti aventi dimensioni differenti, con conseguente abbassamento del grado di cristallinità. Tale comportamento coincide con lo studio di *Maccaferri et al.* [50] in cui fu osservato, seppur a partire da un diverso sistema solvente, un calo di cristallinità in nanofibre elettrofilate per percentuali

superiori al 2% wt di grafene. Un eccessivo aumento di grafene causa quindi fenomeni di confinamento che ostacolano la formazione di grandi cristalli.

Negli altri polimeri, sia vergini che con grafene, si nota invece solamente un picco endotermico. Per valutare come il grafene influenza la cristallinità dei polimeri, occorre fare riferimento alla seguente formula:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,100\%}} * 100$$

in cui  $\Delta H_m$  è l'entalpia di fusione del campione,  $\Delta H_{m,100\%}$  è l'entalpia di fusione del campione 100% cristallino e  $\chi_c$  rappresenta il grado di cristallinità espresso in percentuale. Per i polimeri analizzati i dati relativi all'entalpia di fusione per il polimero 100% cristallino, estrapolati tramite opportuni metodi, sono i seguenti: Nylon 196 J/g [64], PCL 188 J/g [65] e PEO 188 J/g [66]. Nell'istogramma di seguito si riportano i risultati ottenuti.

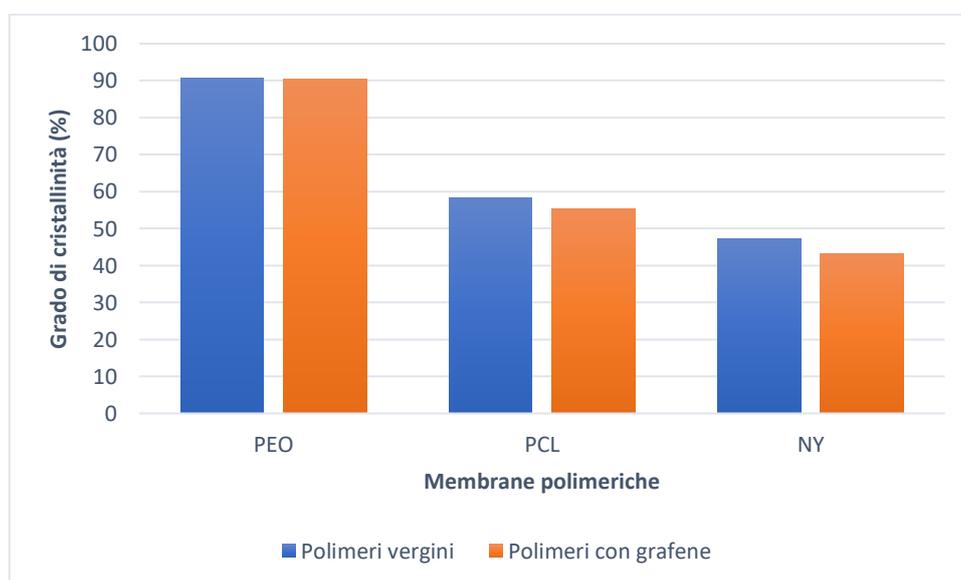


Figura 3.11- Grado di cristallinità delle membrane di polimeri vergini e con grafene

Come si nota dalla Fig 3.11 è possibile notare che in tutti i polimeri testati si osserva, seppur di poco, un abbassamento del grado di cristallinità. Il grafene, in questa concentrazione decisamente elevata, non è quindi in grado di promuovere cristallinità, bensì tende ad ostacolarla. Si può concludere che il grafene non sembra modificare significativamente il comportamento termico dei materiali elettrofilati. Nel caso del PCL+G infatti, in cui è stato possibile ricavare il valore di  $T_g$ , si nota come tale valore non si discosta dal valore tabulato per il polimero vergine.

### 3.3 Laminazione e preparazione dei provini

La realizzazione dei provini per le varie prove meccaniche passa attraverso il taglio del *prepreg* e il taglio delle membrane. Il *prepreg*, che è conservato a  $-18^{\circ}\text{C}$  come da suggerimento del produttore, al fine di essere lavorato, deve essere “decongelato” almeno un’ora prima della lavorazione per fare in modo che esso possa essere tagliato tramite l’utilizzo di un *cutter* e per il fattore umidità. I singoli *layer* per ogni provino hanno dimensioni differenti a seconda della prova meccanica in esame:

- Test DCB: 150x100 mm
- Test ENF: 180x100 mm
- Test 3PB: 130x80 mm

Prima di effettuare la laminazione manuale dei compositi sono state ritagliate le membrane da inserire come modifica tra le lamine. Nonostante il processo di elettrofilatura sia stato condotto con quattro aghi traslanti per tutta la lunghezza del collettore cilindrico, è possibile trovare punti di accumulo e spessori non omogenei lungo la membrana nanofibrosa. In particolare, alle estremità si trovano spessori minori rispetto alla zona centrale in quanto non sono stati raggiunti da tutti gli aghi, quindi le membrane sono state tagliate eliminando i bordi, in modo da garantire uno spessore il più omogeneo possibile. Una volta ottenuti i *layers* di *prepreg* CFRP e di membrane, è possibile procedere con il processo di laminazione. A seconda della tipologia di prova meccanica, i provini hanno geometria e sequenza di laminazione differente. Per ogni test sono stati prodotti provini vergini, modificati con la membrana polimerica e modificati con la membrana nanorinforzata con grafene.

Per quanto riguarda i provini per test DCB e ENF la preparazione è simile. Si sovrappongono, previa rimozione del foglio distaccante, 7 pelli di preimpregnato fino a formare una “mattonella” unica. Sull’ultimo *layer* viene applicata la membrana e un foglio di teflon per una lunghezza di 45 mm che ha il compito di prevenire l’adesione con le pelli successive e di fungere da punto di innesco controllato della cricca durante il test. Per permettere una buona adesione tra la membrana elettrofilata ed il *prepreg*, la sequenza di strati già impilata viene leggermente compressa per circa 20 minuti e se necessario scaldata leggermente per facilitarne il distacco dal supporto di carta politenata. Successivamente, un altro blocchetto costituito da 7 pelli viene posizionato a coprire la membrana elettrofilata ed il film di teflon e viene pressato manualmente al fine di rimuovere il più possibile eventuali tracce d’aria presenti tra le lamine.

La rappresentazione schematica della sequenza di laminazione è rappresentata in Fig 3.12.

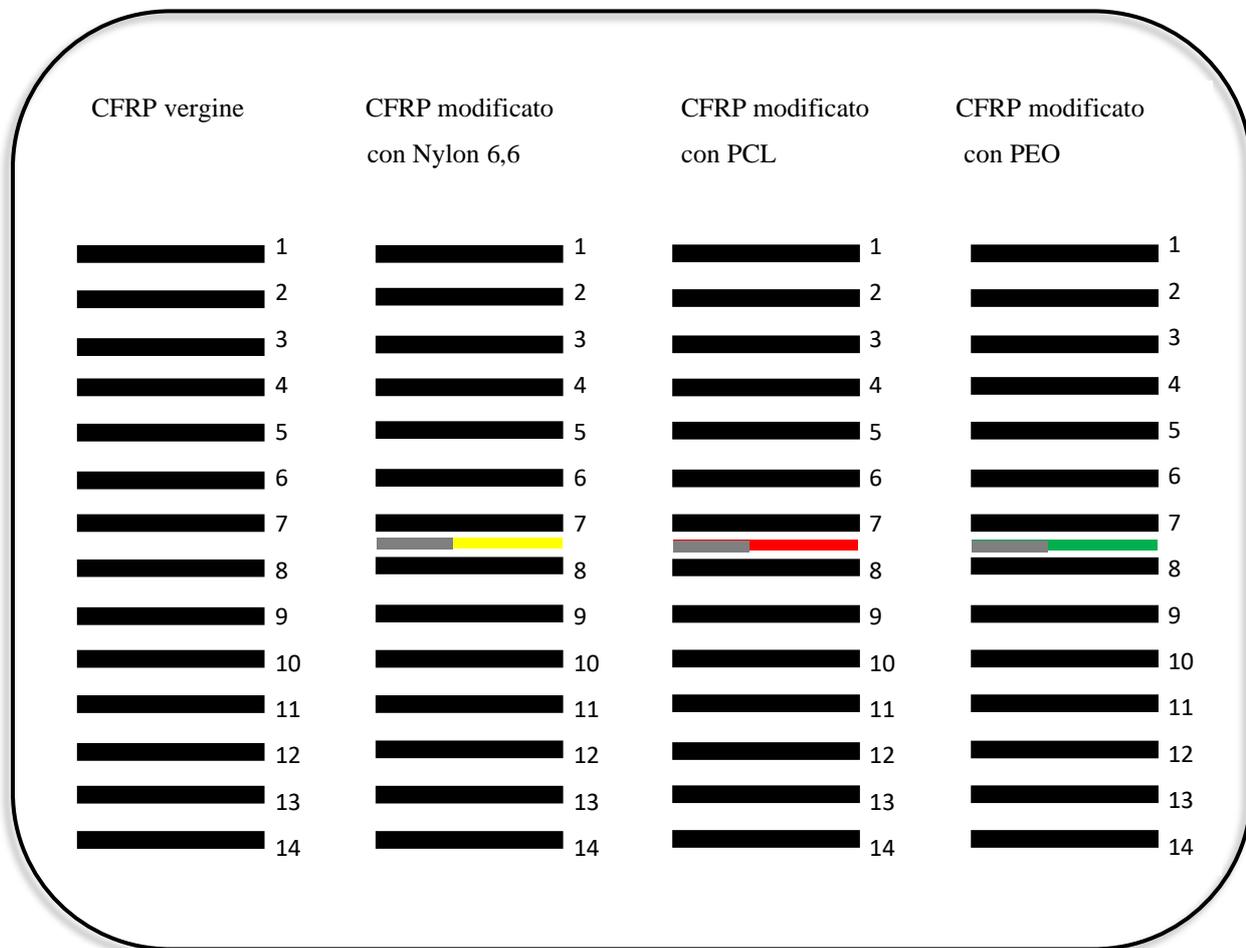


Figura 3.12- Sequenza di laminazione per provini DCB e ENF; CFRP (nero); Nylon (giallo); PCL (rosso); PEO (verde); film di teflon (grigio)

La preparazione dei provini per il test 3PB è invece differente rispetto ai precedenti. Come già descritto, sono di dimensioni inferiori e la modifica tramite la membrana nanofibrosa viene effettuata in ogni interfaccia. In questo modo si intende andare a valutare il massimo apporto (in positivo o in negativo) che le nanofibre polimeriche hanno sul provino finito, mentre per i test DCB e ENF è stata modificata solamente l'interfaccia in cui era presente anche il film d'innescò della frattura, inducendo la cricca solo nello strato modificato proprio per investigarne il comportamento. Il processo di laminazione per 3PB prevede quindi la sovrapposizione di 10 pelli modificando tutte le 9 interfacce.

La rappresentazione della sequenza di laminazione di tali provini è rappresentata in Fig 3.13.

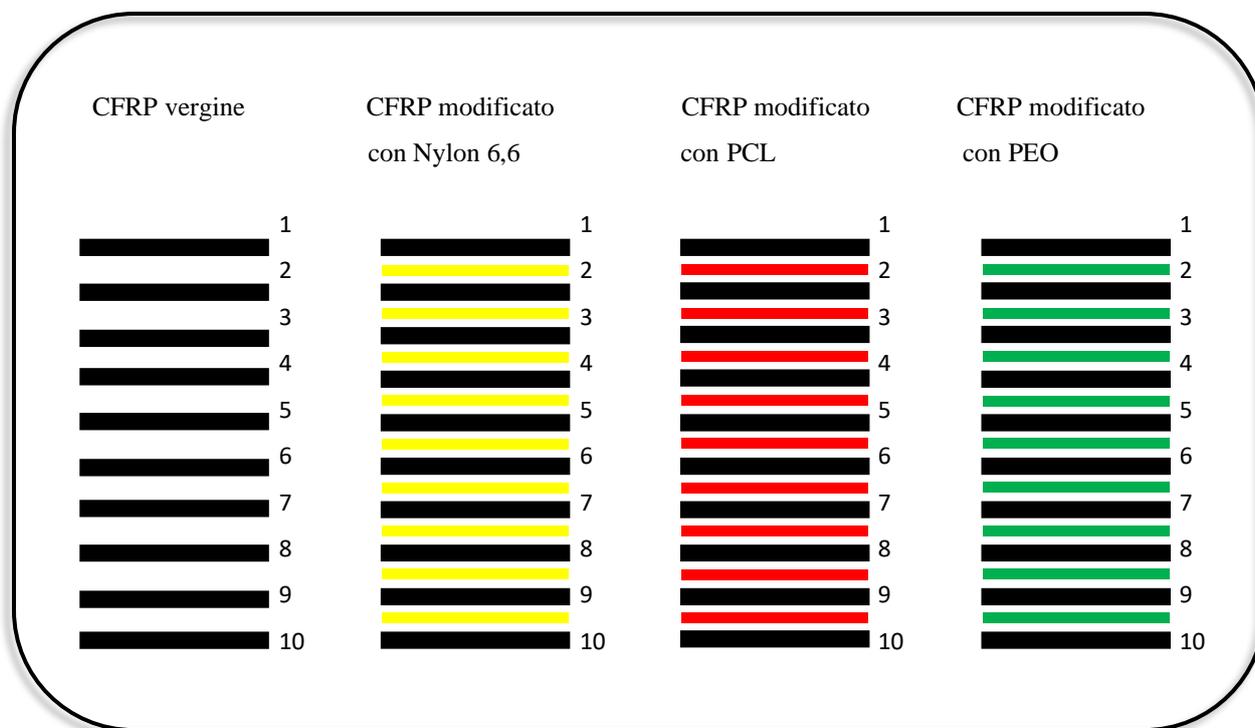


Figura 3.13- Sequenza di laminazione per test Three-Point-Bending (3PB)

Una volta terminata la fase di laminazione, i “blocchetti” di compositi vengono posizionati su una lastra di vetro ricoperta da un film distaccante e a loro volta vengono avvolti da un ulteriore film distaccante e tessuto aeratore al fine di ottenere una omogenea rimozione dell’aria all’interno. Il tutto è stato poi inserito all’interno di un sacco da vuoto e tramite una pompa l’intero sistema è stato portato sottovuoto. Prima di procedere al ciclo di cura in autoclave, il laminato è stato sottoposto ad un trattamento in stufa a 40°C per 2 ore, mantenendo il sistema costantemente sottovuoto. In questo modo la resina viene resa meno viscosa facilitando l’impregnazione delle nanofibre con la resina del prepreg. Terminato il pretrattamento le lastre di compositi sono state curate in autoclave per 120 minuti ad una temperatura di 135°C ed una pressione esterna pari a 6 bar.

A seguito del ciclo di cura, le lastre vengono tagliate nelle dimensioni adeguate descritte dalle normative per l’esecuzione delle prove meccaniche.

Per i provini per il test DCB vengono incollati sul lato dove è presente il film di teflon, tramite una resina epossidica bicomponente curabile a temperatura ambiente, due blocchetti di alluminio forati che fungono da punto di aggraffaggio per la macchina di trazione. Il lato orizzontale del provino viene poi colorato di bianco tramite un pennarello per rendere più nitido e visibile l’avanzamento della cricca, in più viene posizionato un righello di carta con scala millimetrica per poter misurare successivamente, in fase di elaborazione dati, la lunghezza della cricca.

In seguito vengono riportate le immagini principali della fase di laminazione (Fig 3.14).

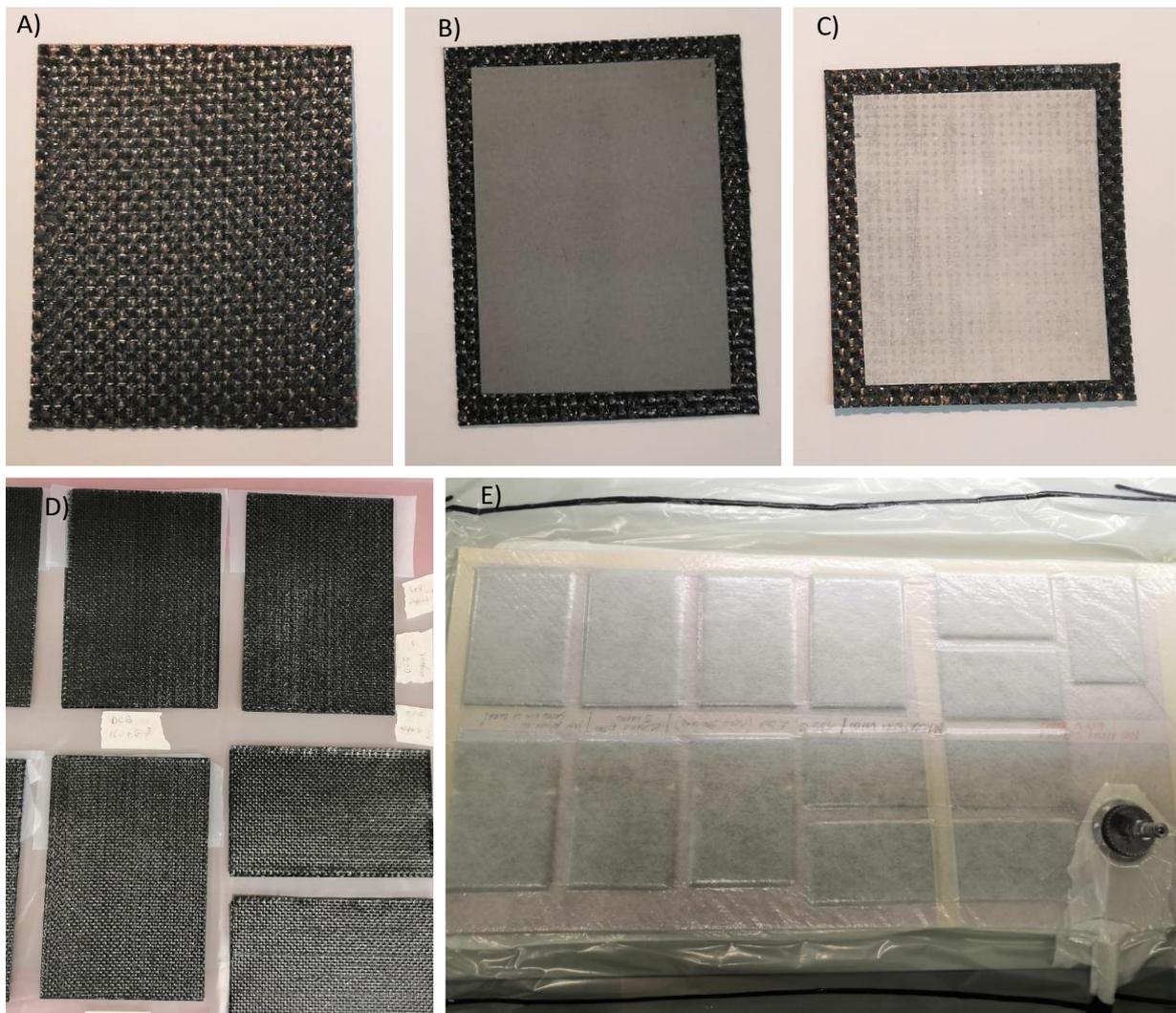


Figura 3.14- Fasi della laminazione: A) prepreg in CFRP; B) Membrana nanorinforzata con grafene applicata su una pelle; C) Membrana polimerica applicata su una pelle; D) Blocchetti laminati prima dell'applicazione del vuoto; E) Sacco dopo l'applicazione del vuoto

## 3.4 Prove meccaniche

### 3.4.1 Test DCB

Come illustrato precedente nel paragrafo 1.3.2, il test DCB (*Double Cantilever Beam*) si rende necessario al fine di valutare il comportamento alla delaminazione in Modo I, ovvero nel caso in cui il carico viene applicato perpendicolarmente al piano delle lamine facendole delaminare fino a rottura del materiale.

Il provino viene ancorato alla macchina di trazione tramite dei blocchetti forati in alluminio e successivamente viene applicato un carico in trazione a velocità costante fino a che il provino non viene delaminato.

L'apertura del materiale viene seguita tramite una videocamera, in questo modo è possibile osservare con cura l'avanzamento e la lunghezza della cricca orizzontale e correlarla in un secondo momento al carico che viene registrato al dinamometro.

Il test fornisce come risultato l'energia necessaria per la formazione della cricca iniziale ( $G_{I,C}$ ) ed anche l'energia necessaria per la propagazione di essa ( $G_{I,R}$ ) correlata alla lunghezza di cricca.

Di seguito vengono riportate le foto che rappresentano i vari avanzamenti della prova.



Figura 3.15- A) Set-up iniziale della prova; B) Provino in corso di delaminazione

Al fine di ottenere dati riproducibili, per ogni campione investigato è stata testata una serie di tre provini. A titolo di esempio sono riportati nel grafico sottostante i provini relativi alla membrana di Nylon, il cui andamento pressoché sovrapponibile conferma la riproducibilità dell'analisi.

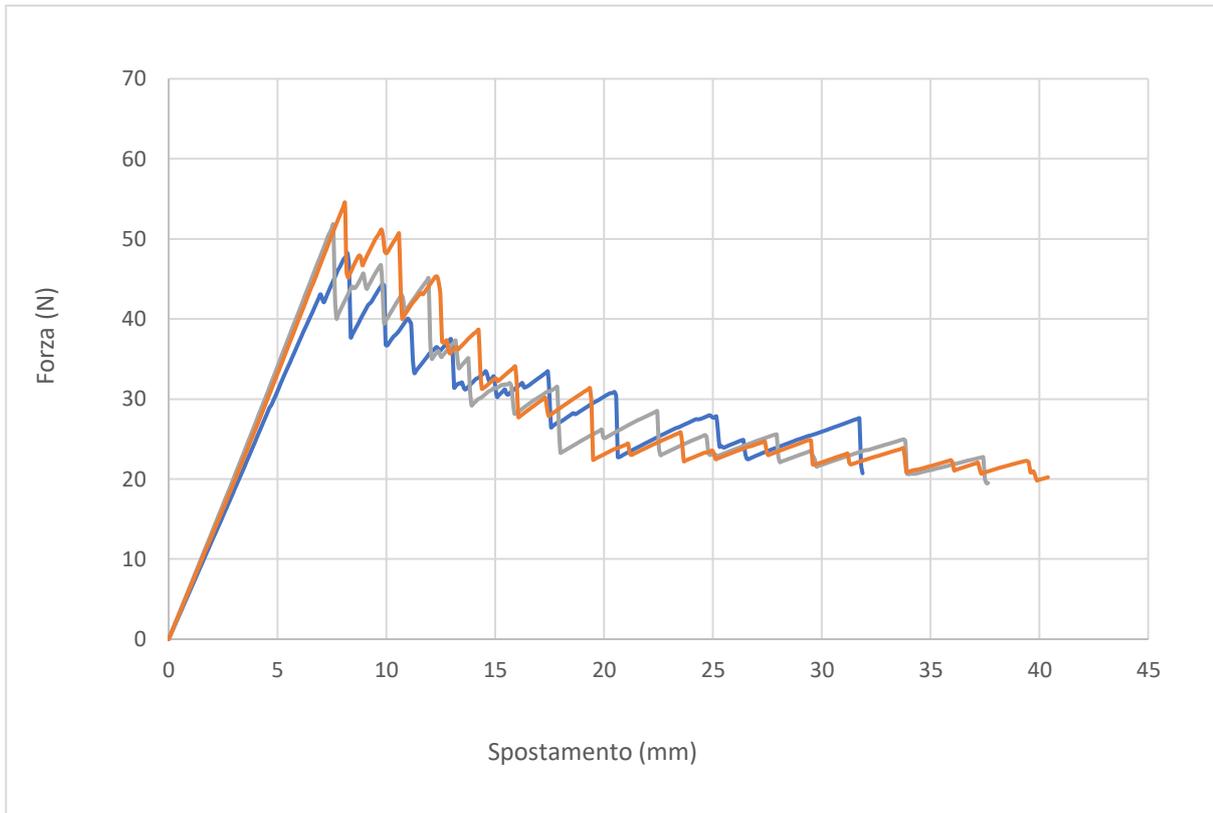


Figura 3.16- Grafico forza-spostamento relativo alla serie del Nylon

La prova si considera conclusa quando il provino delamina completamente oppure quando si osserva un avanzamento della cricca di circa 100 mm e si hanno a disposizione un numero di punti sufficienti per descrivere il comportamento alla delaminazione.

In seguito sono riportate le foto relative ad un provino completamente delaminato, in cui è possibile osservare la superficie di frattura, ed un provino invece non delaminato completamente.

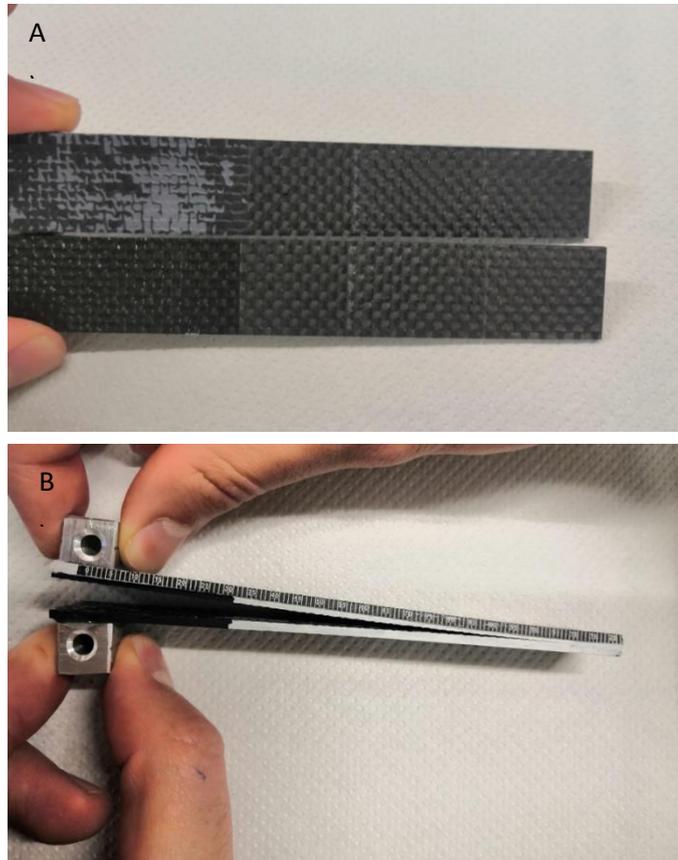


Figura 3.17- A) Provino delaminato totalmente; B) Provino non totalmente delaminato

Per facilità di lettura, nel grafico seguente sono riportati solamente una curva forza-spostamento, rappresentativa del comportamento medio dell'intera serie.

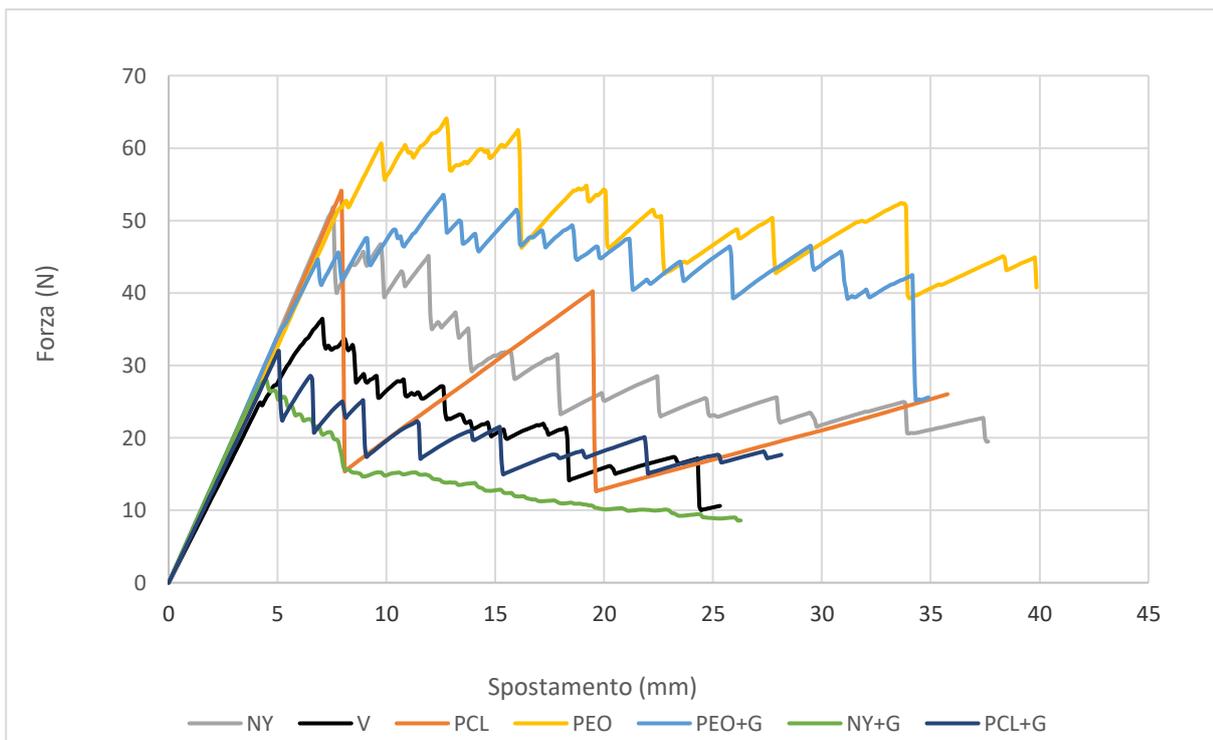


Figura 3.18- Grafico forza-spostamento test DCB

In Fig. 3.18 sono mostrati gli andamenti caratteristici per ogni provino sottoposto a test DCB. In nero è mostrato il CFRP non modificato. Il comportamento del provino è analogo sia per il materiale vergine, sia per il nanomodificato e sia per il nanorinforzato con grafene, ma differiscono per i valori di forza e di spostamento. Essi, infatti, presentano tutti un primo tratto rettilineo seguito da un comportamento a “zig-zag”. Tale comportamento indica la resistenza che il provino oppone alla delaminazione, in cui i punti di massimo corrispondono al carico opposto dal materiale prima della propagazione della cricca successiva. A seguito della propagazione della cricca, la forza cala drasticamente per poi ricrescere e riprendere l’andamento a “zig-zag” fino al termine.

Analizzando il grafico è possibile notare come non tutti i tappetini nanofibrosi apportino dei miglioramenti.

Soffermandosi in un primo istante sui valori di forza registrati, si nota come i polimeri privi di grafene NY, PEO e PCL ed il PEO additivato con grafene apportano dei miglioramenti rispetto al materiale vergine, cosa che invece non si può affermare per quanto riguarda la serie NY+G e PCL+G. Per avere una visione migliore di ciò che è accaduto durante la prova, si riportano nell’istogramma di Fig. 3.19 i massimi valori di forza registrati durante l’intera analisi.



Figura 3.19- Valori di forza massima registrata per provini testati in Modo I

Analizzando i dati in Fig. 3.19, è possibile notare come le membrane di soli polimeri apportino miglioramenti notevoli aumentando il valore di forza massima rispetto al materiale vergine di circa il 50%. Per quanto riguarda le membrane additivate con grafene, solamente con il PEO+G si osserva un miglioramento rispetto al provino vergine, mentre nel caso di NY+G e PCL+G i valori di forza massima registrati sono minori.

Per descrivere al meglio il comportamento dei provini nei confronti della delaminazione, occorre però

calcolare il valore relativo al  $G_I$ , ovvero all'energia per unità di superficie necessaria per la propagazione della cricca, utilizzando l'equazione descritta nella normativa [10]:

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

in cui  $P$  rappresenta la forza letta dalla cella di carico,  $\delta$  è lo spostamento della traversa,  $b$  è la larghezza del provino e  $a$  è la lunghezza della cricca.

Analizzando i filmati delle prove, è stato possibile correlare i valori della lunghezza della cricca con il relativo valore della forza e tramite l'applicazione della formula precedente è stato possibile calcolare i valori di  $G_I$  di inizio e di propagazione.

In Fig 3.20 si riportano i risultati ottenuti.

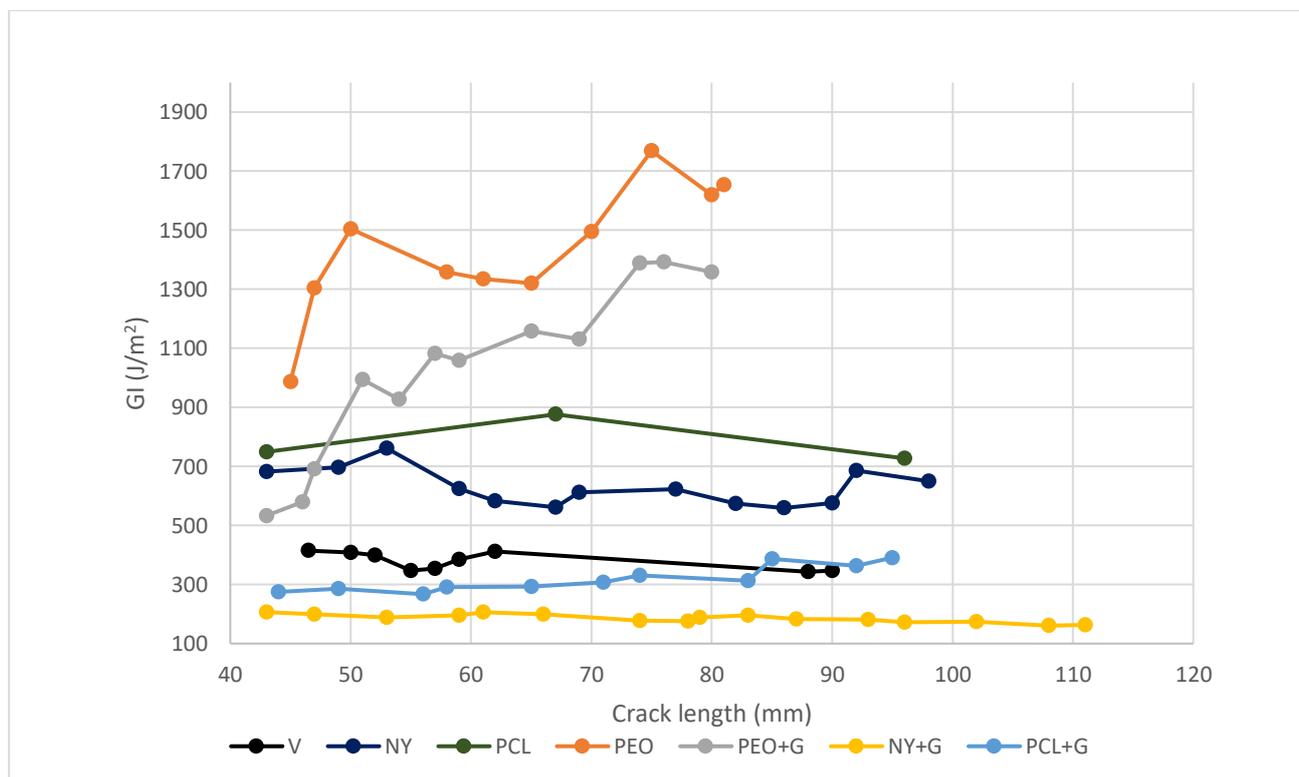


Figura 3.20- Grafico  $G_I$  in funzione della lunghezza della cricca

Osservando il grafico si ha una conferma di quanto già osservato in precedenza. Le curve relative al Nylon, PEO, PCL e PEO+G mostrano complessivamente valori di  $G_I$  superiori rispetto al provino vergine, mentre per quanto riguarda NY+G e PCL+G si osservano invece peggioramenti. Questi comportamenti possono essere attribuiti alla differente natura dei polimeri elettrofilati. Il Nylon mantiene intatta la sua morfologia nanofibrosa all'interno del composito per via della sua temperatura di fusione ( $260^{\circ}\text{C}$ ) che è largamente superiore alla temperatura alla quale è stato curato il composito

(135°C). In questo modo esso si oppone alla crescita della cricca tramite il meccanismo denominato *nanofiber bridging*. Il Nylon, formando un sottile *layer* nanofibroso all'interfaccia tra le lamine, costringe la cricca ad allontanarsi dall'interfaccia nanorinforzata e a seguire un percorso più lungo a forma di zig-zag. Questo fenomeno, probabilmente, porta alla rottura non solo di una maggior quantità di matrice ma anche di alcune fibre di carbonio appartenenti agli strati adiacenti, richiedendo una maggior energia di propagazione rispetto al composito vergine in cui la cricca subisce una propagazione più lineare. Per quanto riguarda il Nylon con grafene (Ny+G) tale discorso non appare più valido, in quanto *l'R-curve*, ovvero l'andamento del  $G_I$  in funzione della lunghezza di cricca, relativa al provino si trova sia al di sotto di quella del provino rinforzato con Nylon che di quella del provino vergine. Nonostante le nanofibre con grafene mostrino una superficie regolare, priva di difetti e di beads lungo la nanofibra, la membrana nanorinforzata non ha prodotto i risultati desiderati in quanto, probabilmente, la quantità elevata di grafene non è in grado di migliorare le caratteristiche meccaniche della membrana che una volta inclusa nel composito porta a delle *performance* minori oppure la membrana ha una peggior adesione con la matrice. In più, durante il processo di delaminazione: i foglietti di grafene potrebbero infatti accumularsi e rappresentare punti di inomogeneità nel sistema e fungere da agenti distaccanti peggiorando la prestazione meccanica della nanofibra.

È interessante ora soffermarsi sul comportamento di PEO e PCL, sia vergini che con grafene. Entrambi i polimeri sono caratterizzati da una temperatura di fusione (60°C) ben al di sotto della temperatura di cura del composito, il che provoca una fusione delle nanofibre integrate. In questo caso, l'azione di rinforzo è dovuta prevalentemente alla tenacizzazione della resina. È opportuno sottolineare come entrambi i polimeri abbiano proprietà termiche e meccaniche analoghe, mentre una volta inseriti nel composito hanno un comportamento differente per via della loro differente natura chimica: il PCL ha caratteristiche idrofobe, mentre il PEO è più idrofilo. Come si nota in Fig. 3.20 la membrana costituita da solo PEO è quella che apporta i risultati migliori nei confronti della delaminazione in modo I. Questo risultato è piuttosto importante in quanto in letteratura è assai raro reperire lavori riguardanti l'utilizzo di PEO in nanofibre da includere nei materiali compositi. Il PEO, essendo un polimero non tossico e biodegradabile, è utilizzato maggiormente nell'ambito biomedicale piuttosto che nel rinforzo dei materiali. L'uso di PEO nanofibroso per incrementare la tenacità a frattura interlaminare di CFRP rappresenta quindi una novità importante e degna di successivi approfondimenti. Per quanto riguarda il PCL, anch'esso apporta dei miglioramenti in termini di energia necessaria per la delaminazione in quanto la *R-curve* relativa alla membrana di solo PCL si trova al di sopra di quella relativa al laminato non modificato. Nonostante i valori di  $G_I$  siano superiori, la cricca propaga però solamente tre volte prima di giungere a delaminazione completa del

provino avanzando di circa 25 mm per volta, dato notevolmente maggiore se confrontato con gli altri campioni in cui la cricca subisce avanzamenti di pochi millimetri.

Tali polimeri, quando additivati con grafene, hanno il compito di disperdere quest'ultimo nella matrice epossidica all'interfaccia tra due lamine di prepreg adiacenti, in quanto il polimero fonde nelle condizioni di cura. La dispersione sarà differente per via della diversa natura chimica dei polimeri in quanto il PEO è più idrofilo e in grado di formare legami idrogeno con la resina epossidica [67] mentre il PCL ha un carattere idrofobo.

Analizzando ora i risultati, l'aggiunta di grafene alle nanofibre polimeriche non ha fornito i risultati desiderati, ovvero non si è registrato alcun miglioramento in termini di energia rispetto l'uso di nanofibre prive di nanorinforzo. Il PEO+G mostra miglioramenti in termini di  $G_I$ , tuttavia tali valori sono inferiori rispetto all'integrazione di solo PEO. Soffermandoci ora sul PCL, l'aggiunta di grafene apporta un deciso peggioramento in quanto l'*R-curve* si trova ben al di sotto del solo PCL e del provino vergine. Questo peggioramento è certamente imputabile alla presenza di grafene, il quale sembra agire alla stregua di un distaccante, forse a causa della mancata omogenea distribuzione dei foglietti nella matrice. La potenziale aggregazione del grafene, quando non ben distribuito, può dunque portare, analogamente a quanto osservato per le nanofibre di NY, a comportamenti simili a difettosità, che sono dunque promotori della formazione di cricche e delaminazioni. In Fig.3.21 sono riportati i valori medi con relative deviazioni standard del  $G_I$  di inizio, ovvero l'energia necessaria per la propagazione della prima cricca e del  $G_I$  in propagazione, ossia l'energia necessaria per la propagazione delle successive cricche.

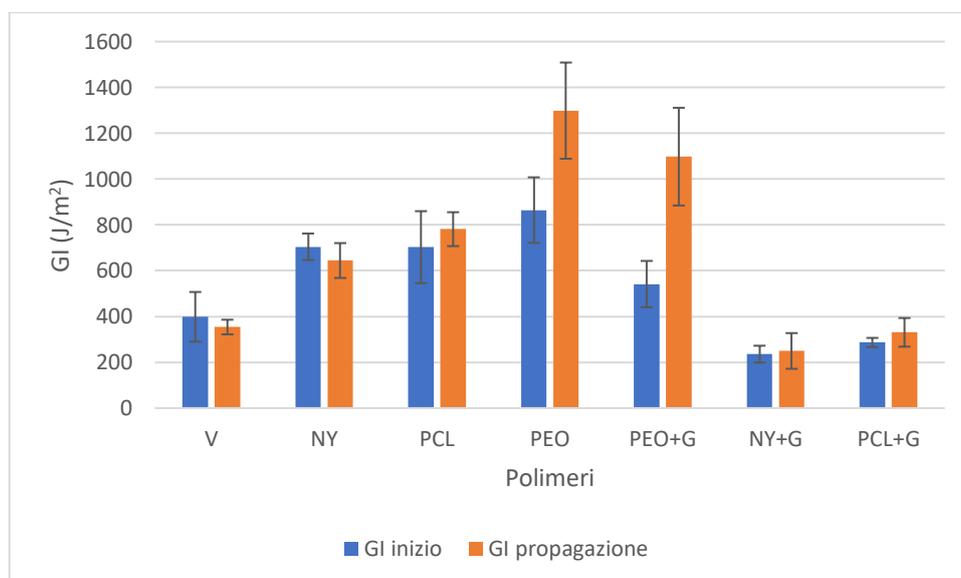


Figura 3.21- Valori di GI di inizio e di propagazione dei vari provini

Nella tabella seguente sono riportati gli incrementi percentuali dei valori di  $G_I$  rispetto al composito privo di nanorinforzo.

Tabella 3.5- Variazione percentuale rispetto al provino DCB vergine

<i>Nanofibre integrate</i>	$G_I$ inizio	$G_I$ propagazione
<i>NY</i>	+77%	+82%
<i>PEO</i>	+117%	+267%
<i>PCL</i>	+76%	+121%
<i>PEO+G</i>	+36%	+220%
<i>NY+G</i>	-41%	-29%
<i>PCL+G</i>	-28%	-7%

I risultati migliori sono stati ottenuti tramite l'intercalazione dei polimeri vergini, in particolare tramite le nanofibre di PEO che hanno apportato un aumento del  $G_I$  di inizio e di propagazione rispettivamente del 117% e del 267%, e tramite il PCL con aumenti del 76% e del 121%. Il rinforzo tramite tenacizzazione della resina si è rilevato quindi essere migliore rispetto al meccanismo del *nanofiber bridging* che si ha con il Nylon 6,6, che apporta comunque miglioramenti registrando un incremento del 77% del  $G_I$  di inizio e dell'82% del  $G_I$  in propagazione. Aggiungendo una quantità pari a 50000 ppm di grafene si notano importanti peggioramenti nel caso di NY+G e PCL+G, mentre un miglioramento rispetto al provino vergine lo si è avuto soltanto con il PEO+G, soprattutto per quanto riguarda il  $G_I$  in propagazione. Un aumento del  $G_I$  in propagazione risulta essere maggiormente apprezzato rispetto al  $G_I$  di inizio in quanto si rende più difficile ed energeticamente più dispendioso l'avanzamento della cricca nel manufatto, aumentando così la sicurezza intrinseca di quest'ultimo.

### 3.4.2 Test ENF

Il test ENF (*End Notched Flexure*) permette di valutare il comportamento alla delaminazione in Modo II, ovvero quando il carico è applicato parallelamente al piano delle lamine e perpendicolarmente al fronte di cricca. A differenza del test DCB, il provino non viene ancorato alla macchina di trazione. La prova è eseguita in modalità compressione in configurazione Three-Point Bending.

Tramite una videocamera, esattamente come il test DCB, è possibile valutare l'avanzamento della cricca nel tempo e relazionarla al carico applicato.

Nelle foto di seguito, è possibile notare la disposizione iniziale del provino ed il provino che si flette a seguito della somministrazione del carico mentre la cricca inizia a propagarsi.

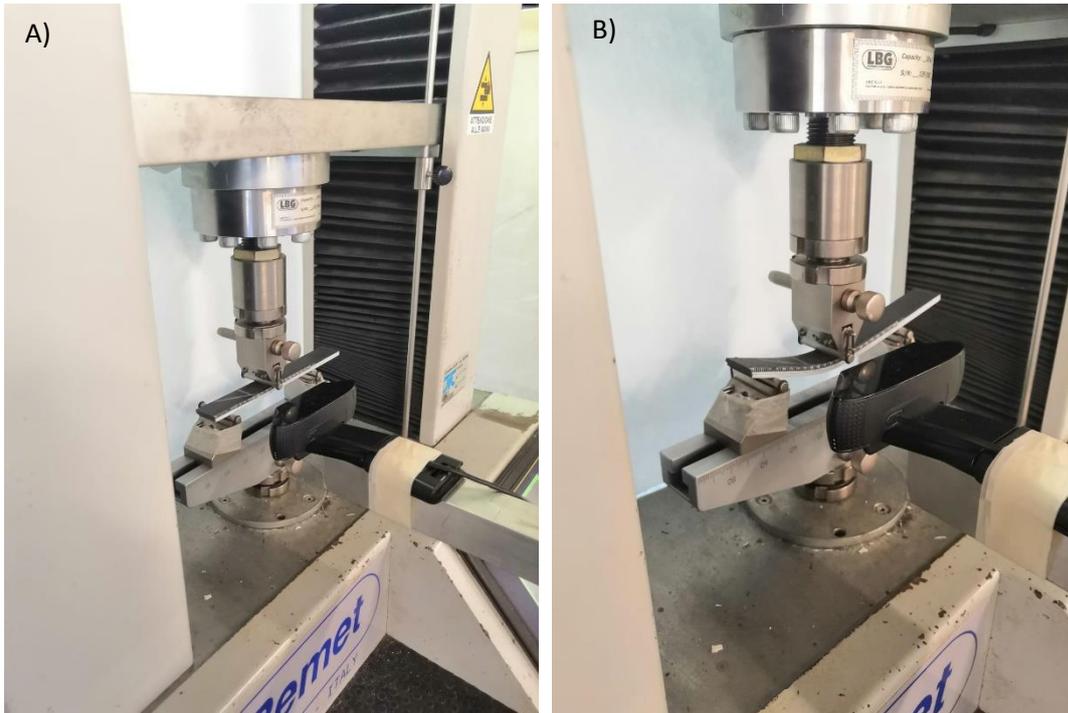


Figura 3.22- A) Set-up iniziale della prova; B) Inizio della delaminazione

La prova si conclude quando la cricca supera il punto di applicazione del carico ed il provino delamina completamente, come mostrato in Fig. 3.23.



Figura 3.23- Provino delaminato a seguito della prova

Per mostrare la ripetibilità dell'analisi all'interno di una stessa serie, in seguito si riportano i grafici forza-spostamento inerenti al laminato modificato con membrana di Nylon.

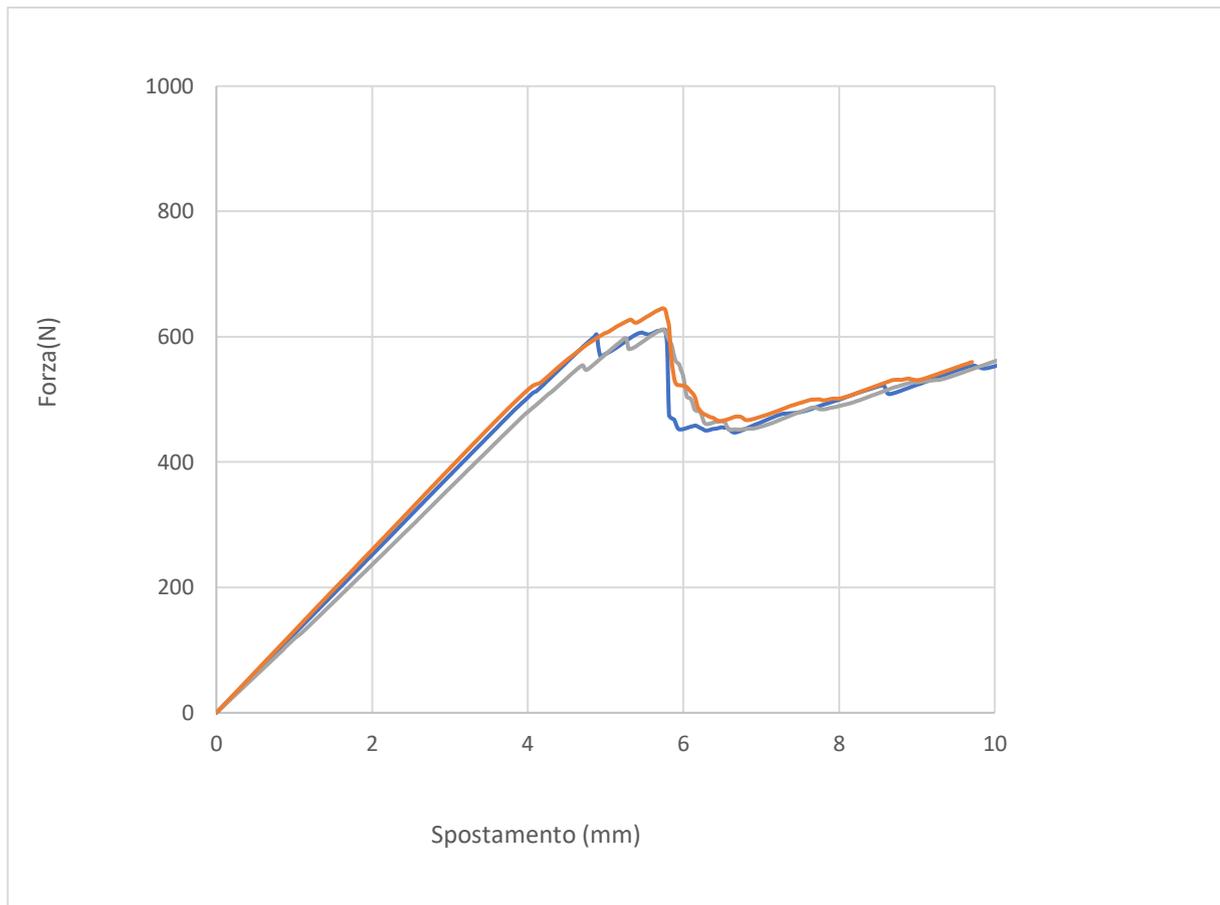


Figura 3.24- Grafico forza-spostamento relativo alla serie del Nylon

In Fig. 3.25 sono mostrati, invece, gli andamenti relativi ad un provino rappresentativo di ogni serie analizzata.

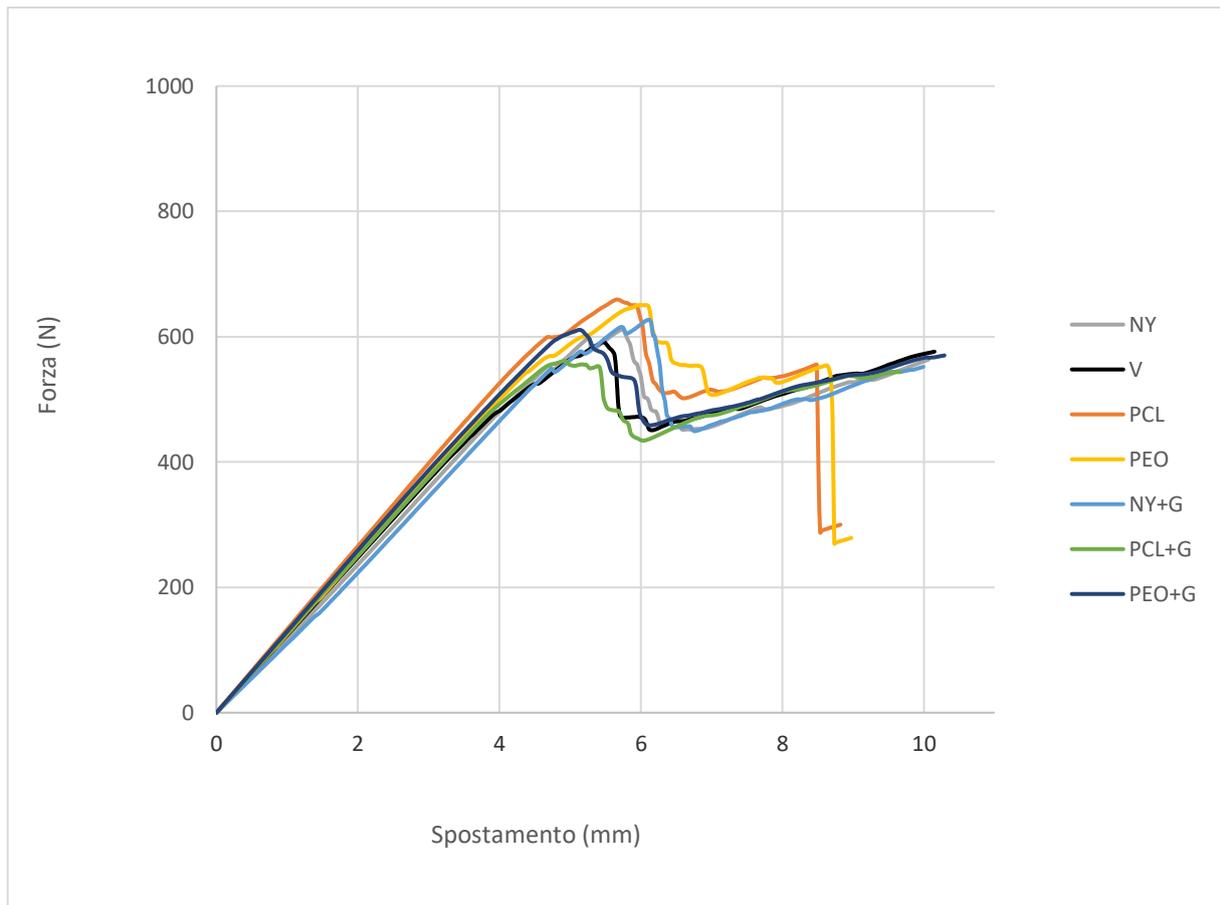


Figura 3.25- Grafico forza-spostamento relativo ai provini per test ENF

La trattazione dei dati è analoga a quella eseguita per il test DCB. Il grafico forza-spostamento (Fig. 3.25) è caratterizzato sempre da un andamento a irregolare in cui i punti di massimo corrispondono al massimo della forza che il provino oppone prima della propagazione della cricca, a cui corrisponde poi un calo della forza letta dalla cella di carico. A differenza della delaminazione in modo I in cui il carico è applicato perpendicolarmente alle lamine e l'apertura avviene per "scollamento" di quest'ultime, nella delaminazione in modo II il carico è applicato parallelamente portando ad uno scorrimento tra lamine. In questo modo risulta più difficile apprezzare l'avanzamento della cricca e i punti di massimo risultano essere meno marcati.

Analizzando in prima analisi i valori di forza massima letti durante l'analisi, contrariamente a quanto avvenuto per i test DCB, non si osservano netti peggioramenti rispetto al provino vergine, ad eccezione della membrana di PEO+G e PCL+G in cui si riscontra un leggero calo pari al -1,2% e al -4,5% rispettivamente. I risultati ottenuti con le altre membrane sono paragonabili al provino vergine, portando addirittura a leggeri miglioramenti.

In Fig.3.26 sono riportati i valori massimi di forza per ogni serie con la relativa deviazione standard.

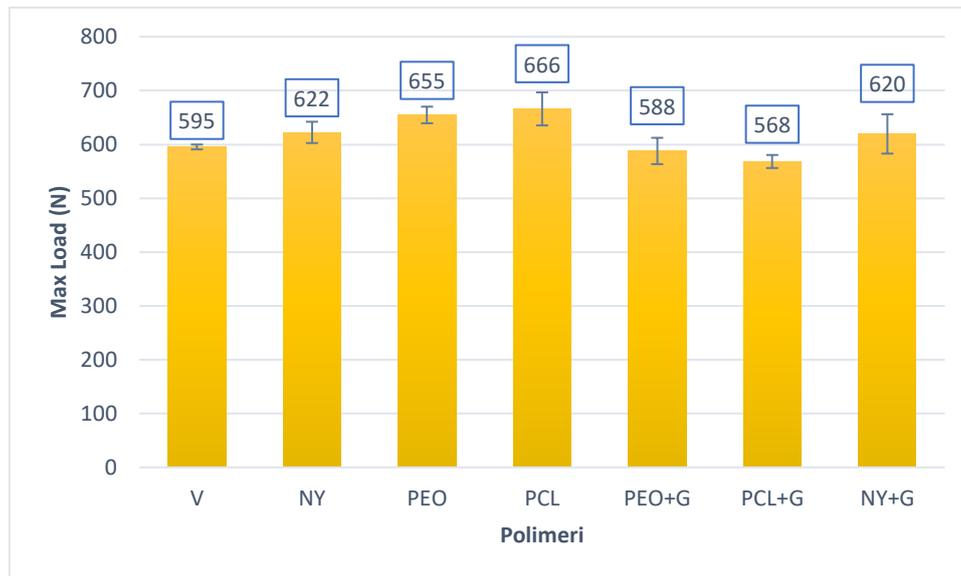


Figura 3.26- Valori di forza massimi per provini testati in modo II

Anche durante questo test, la delaminazione è stata ripresa con una videocamera per valutare il  $G_{II}$  in funzione del propagarsi della cricca passando attraverso l'equazione descritta nella normativa BS EN 6034:2015 [11]:

$$G_{II} = \frac{9P\delta a^2}{2b\left(\frac{1}{4}L^3 + 3a^3\right)}$$

in cui  $P$  è il carico,  $\delta$  è lo spostamento della traversa,  $a$  è la lunghezza di cricca,  $b$  è la larghezza del provino e  $L$  è la larghezza di span.

I risultati ottenuti sono rappresentati in Fig.3.27.

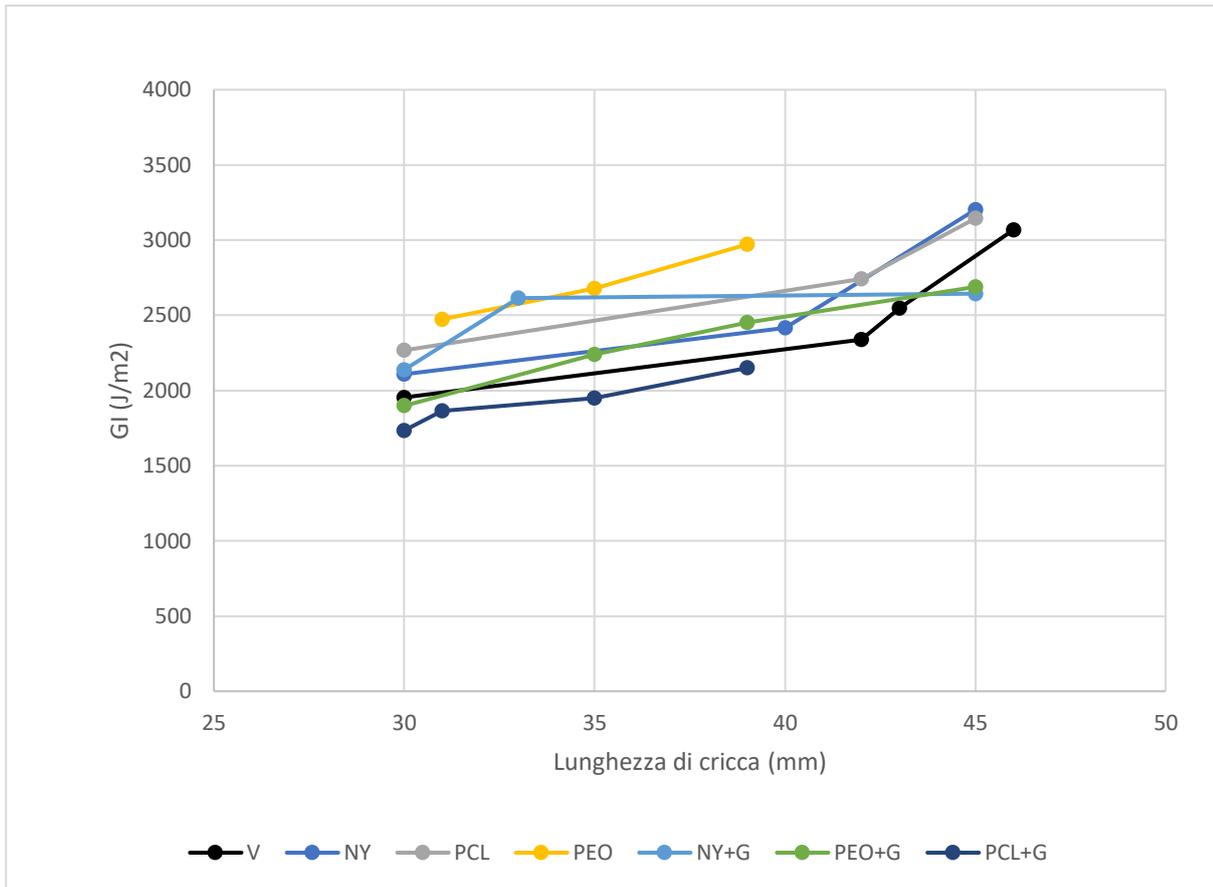


Figura 3.27- Grafico GII in funzione della lunghezza di cricca

Il grafico mostra meno punti di avanzamento della cricca rispetto al test DCB in quanto l'avanzamento della frattura a tratti risulta difficilmente determinabile dall'analisi video. I meccanismi di rinforzo apportati dai polimeri sono i medesimi illustrati in precedenza.

Dal grafico è possibile notare come la membrane sia vergini che rinforzate con grafene non apportino drastici cambiamenti rispetto al provino vergine. Per facilità di visualizzazione, in Fig. 3.28 si riportano i valori medi delle energie di inizio e di propagazione della cricca con le relative deviazioni standard.

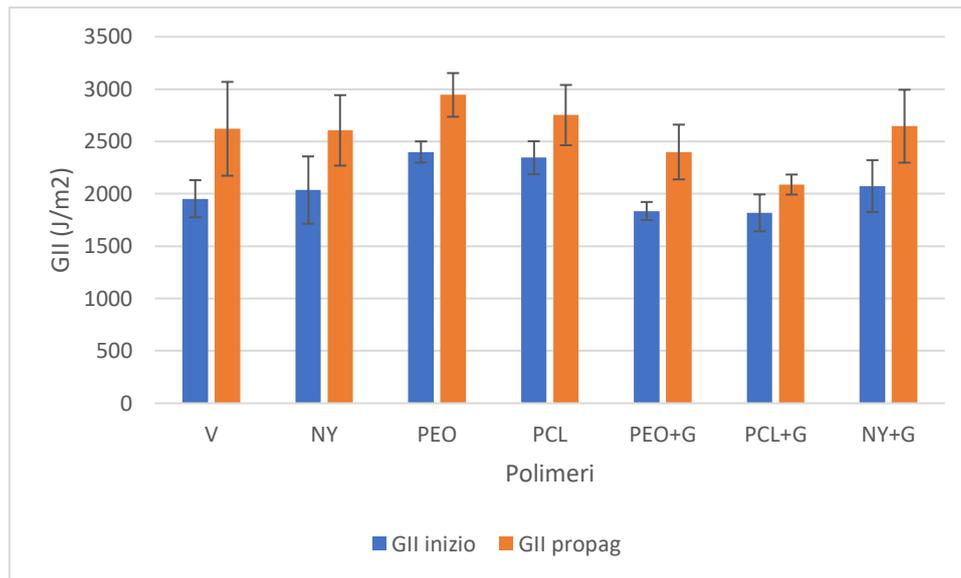


Figura 3.28- GII di inizio e propagazione per provini testati in modo II

In tabella 3.7 si mostrano infine le variazioni percentuale dei provini nanomodificati rispetto al provino vergine.

Tabella 3.7- Variazione percentuale rispetto al provino ENF vergine

<i>Polimeri</i>	<i>G<sub>II</sub> inizio</i>	<i>G<sub>II</sub> propagazione</i>
<i>NY</i>	+4%	-1%
<i>PEO</i>	+23%	+12%
<i>PCL</i>	+20%	+5%
<i>PEO+G</i>	-6%	-8%
<i>PCL+G</i>	-7%	-20%
<i>NY+G</i>	+6%	+1%

È possibile notare come l'aggiunta di grafene alle membrane polimeriche apporta un lievissimo ma non significativo miglioramento nel valore medio di  $G_{II}$  solamente nel caso del Nylon (+6%), mentre nel caso del PEO+G e del PCL+G i valori di energia di inizio e propagazione della cricca, seppur di poco, diminuiscono.

Per quanto riguarda i polimeri privi di grafene, si osservano miglioramenti tenacizzando la resina tramite nanofibre di PEO e PCL, mentre con il Nylon i valori rimangono pressoché uguali.

### 3.4.3 Test Three-Point Bending

Il test Three-Point Bending (3PB) consiste nell'applicazione di un carico esterno perpendicolare all'asse longitudinale del campione. La prova viene eseguita in compressione e viene utilizzata per

determinare la resistenza ed il modulo a flessione del campione secondo la normativa ASTM D7264/D7264M-07 [68]. Lo spessore del provino è scelto in modo tale per cui le proprietà di flessione vengono determinate accuratamente dal test. Per la resistenza a flessione il rapporto span/spessore è scelto in una maniera tale che il cedimento avvenga sulla superficie esterna dei provini dovuto solo al momento flettente. Considerando uno spessore medio di circa 2,60 mm dei provini, si è scelto di lavorare con uno span pari ad 85 mm, al fine di rispettare il rapporto di 32:1 descritto dalla normativa. È una prova semplice da eseguire ma molto importante poiché simula una condizione di esercizio frequente durante la vita d'uso del materiale in quanto quando il materiale si flette è soggetto ad una complessa combinazione di forze tra cui tensione, compressione e taglio.

Il set-up della prova è analogo al test ENF, ad eccezione della lunghezza di span e della posizione del provino nell'alloggio.

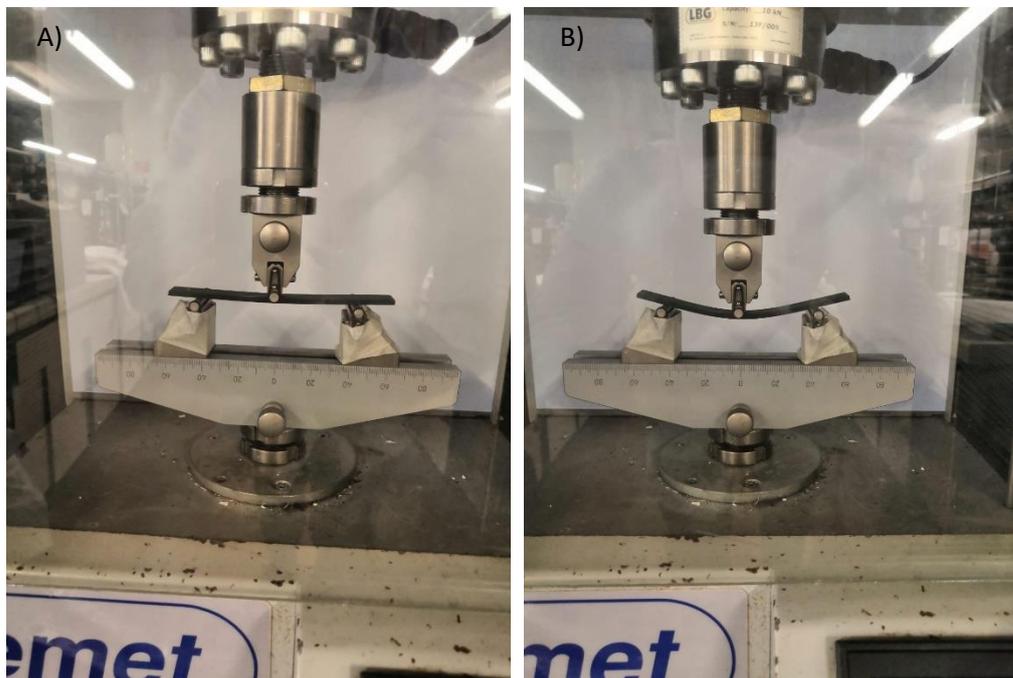


Figura 3.29- A) Set-up iniziale della prova; B) Flessione del provino durante la prova

La prova si considera terminata quando il provino cede completamente. In Fig 3.30 è riportato un tipico andamento forza-spostamento di un test 3PB relativo ai provini rinforzati con la membrana di PEO. Tale grafico dimostra la riproducibilità dei dati all'interno della stessa serie.

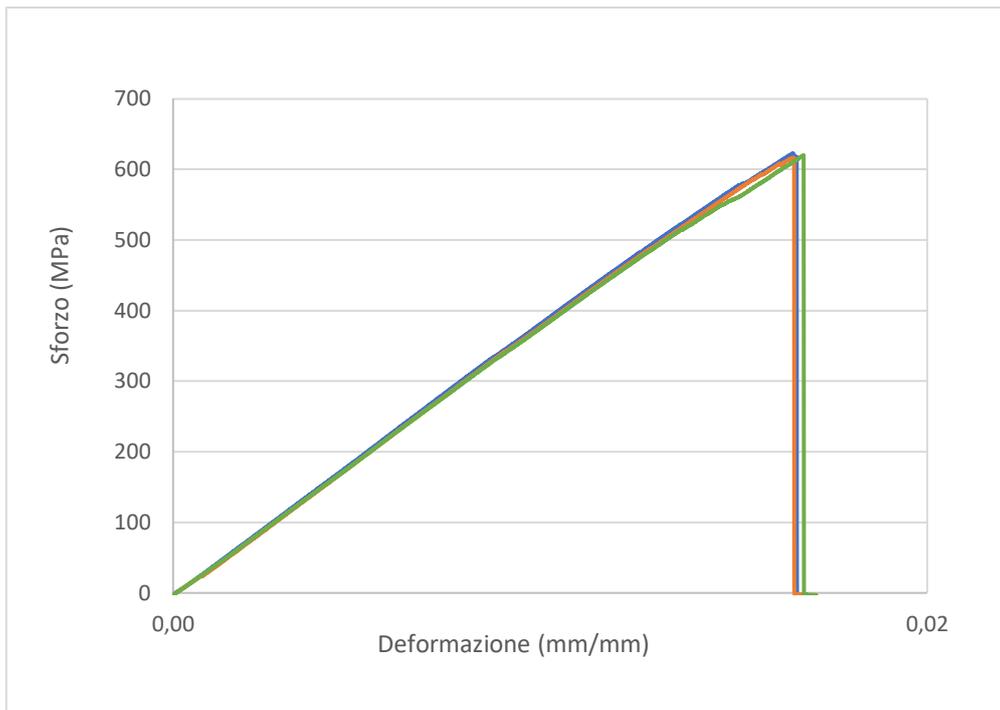


Figura 3.30- Grafico sforzo-deformazione relativo alla serie di PEO

Dalle curve sforzo-deformazione è possibile ottenere varie informazioni riguardanti le proprietà meccaniche del materiale. La pendenza iniziale del tratto rettilineo della curva, valutata nell'intervallo 0-0,5% di deformazione, rappresenta il modulo elastico a flessione del provino. Tale valore è indice della rigidità del materiale e della resistenza alla deformazione. Al verificarsi della rottura, lo sforzo diminuisce drasticamente in quanto la resistenza del provino è nettamente inferiore. La deformazione massima a rottura consiste invece nella deformazione che il provino subisce appena prima di giungere a rottura.

In Fig. 3.31 si riportano i risultati ottenuti per le varie serie testate.

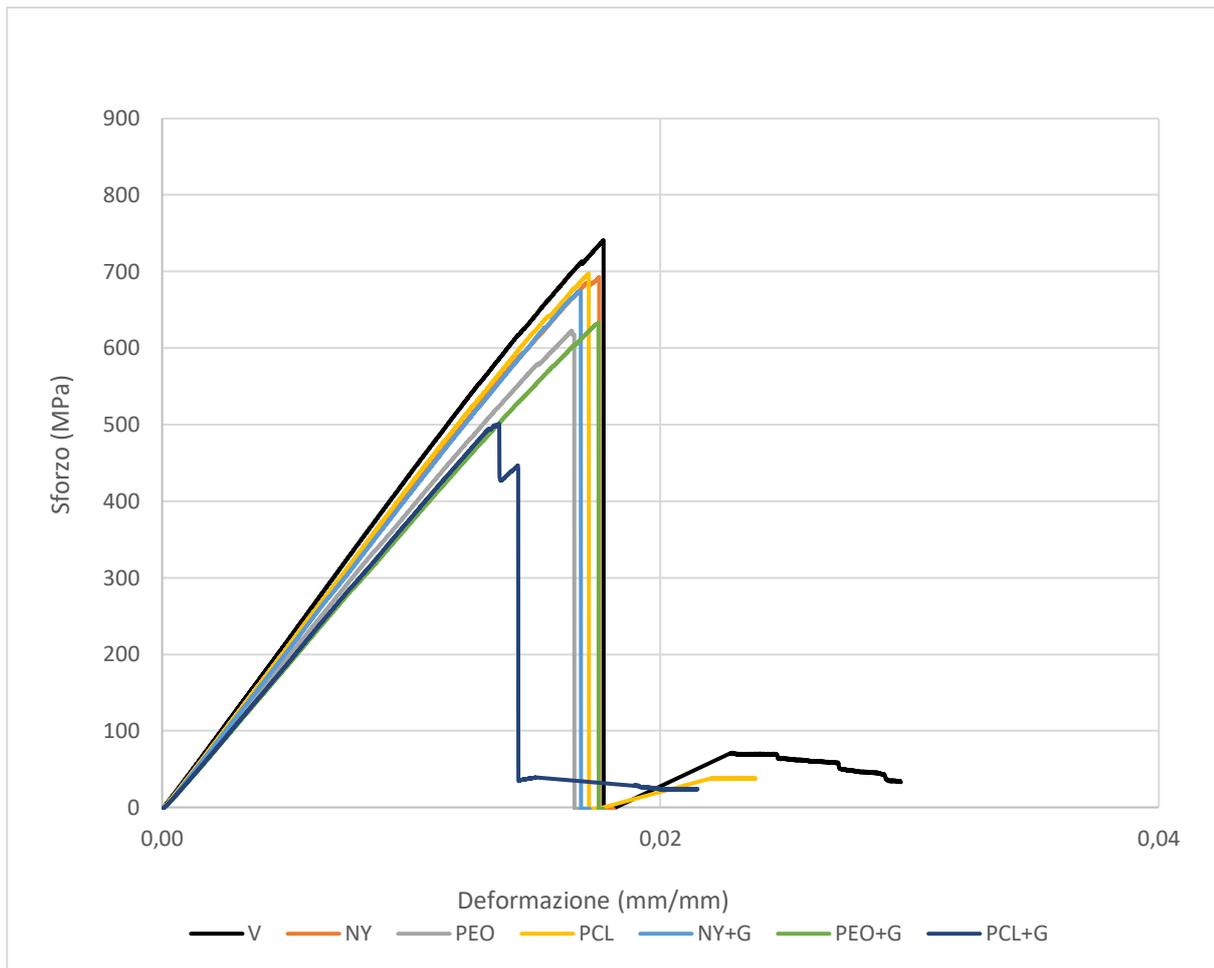


Figura 3.31- Grafico sforzo-deformazione relativo ai test 3PB

In Figura 3.31 è possibile notare come i principali cambiamenti apportati dai tessuti nanofibrosi riguardino principalmente il modulo elastico e lo sforzo massimo. Negli istogrammi successivi sono riportati i risultati ottenuti, confrontando modulo elastico, sforzo massimo e deformazione massima. Tutti i provini, sia il vergine che i nanomodificati, sono caratterizzati da una deformazione elastica che provoca una rottura fragile, non è presente quindi alcun punto di snervamento che segna il passaggio dalla deformazione elastica a quella plastica, come è lecito aspettarsi da materiali ad elevata rigidità quali sono i CFRP a matrice epossidica.

Tramite il calcolo di queste proprietà è possibile capire se l'integrazione di tappetini nanofibrosi, aventi come obiettivo quello di migliorare la delaminazione in modo I e II, apporti dei peggioramenti per quanto riguarda le proprietà meccaniche del materiale. In tal modo si può verificare se l'integrazione delle nanofibre sia "meccanicamente" vantaggioso oppure no.

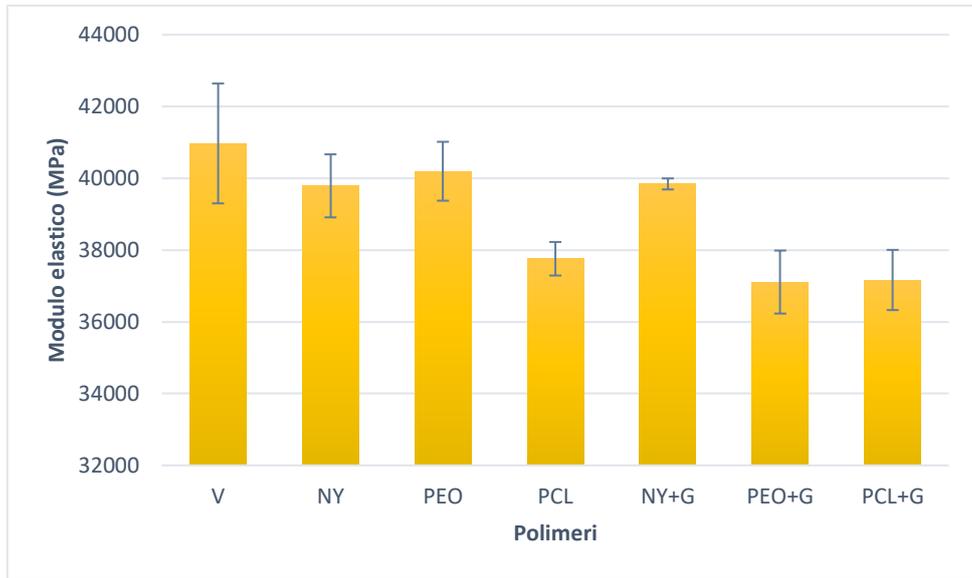


Figura 3.32- Modulo elastico dei provini testati in 3PB

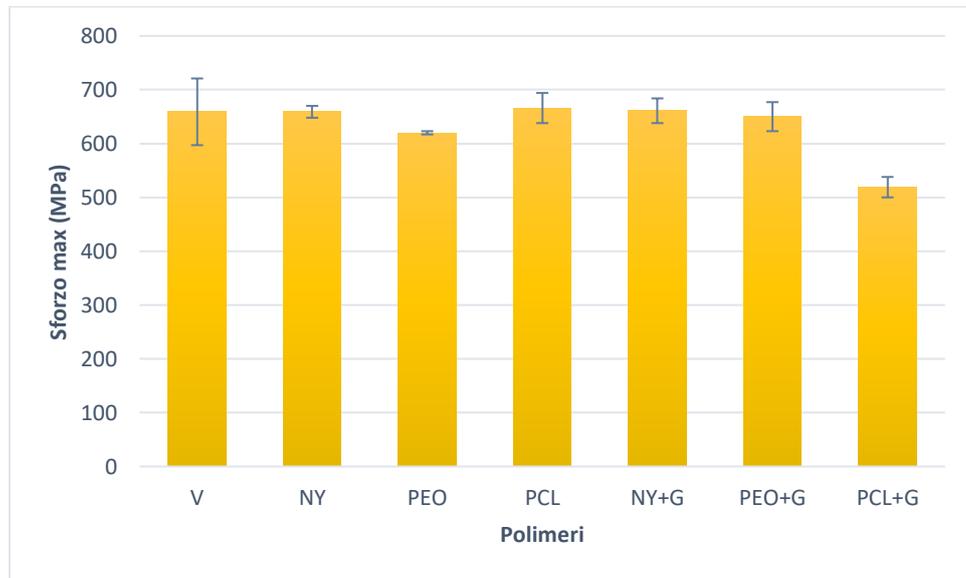


Figura 3.33- Sforzo massimo dei provini testati in 3PB

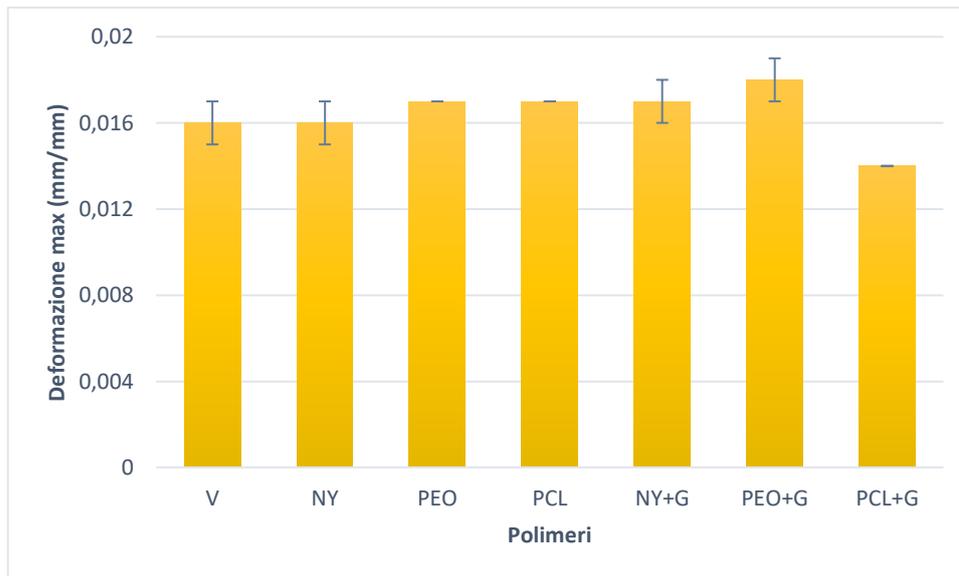


Figura 3.34- Deformazione massima dei provini testati in 3PB

In Tab.3.8 sono riportate le variazioni percentuali dei vari campioni rispetto al provino vergine.

Tabella 3.8- Variazioni percentuali delle principali proprietà meccaniche rispetto al laminato vergine

<i>Polimeri</i>	<i>Modulo elastico</i>	<i>Sforzo max</i>	<i>Deformazione max</i>
<i>NY</i>	-3%	0	0
<i>PEO</i>	-2%	-6%	+6%
<i>PCL</i>	-8%	+1%	+6%
<i>NY+G</i>	-3%	0	+6%
<i>PEO+G</i>	-10%	-1%	+12%
<i>PCL+G</i>	-10%	-22%	-11%

Dai dati precedentemente illustrati, si osserva come in nessun caso è presente un sostanziale miglioramento della proprietà e in alcuni casi il confronto può risultare difficile per via dell'elevato valore della deviazione standard.

I risultati peggiori sono dati dalla membrana PCL+G, che ha portato a peggioramenti per tutte e tre le proprietà analizzate e che anche nei test DCB ed ENF aveva fornito dei discostamenti in negativo rispetto al materiale vergine. Per quanto riguarda le altre membrane, i risultati risultano confrontabili con il vergine. Ciò è sinonimo del fatto che pur introducendo una terza fase al composito, avente proprietà meccaniche inferiori rispetto a quelle della resina epossidica e del tessuto in fibra di carbonio, le sue proprietà meccaniche risultano quasi inalterate.

## Capitolo 4

### Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi è stato valutato l'effetto di membrane nanofibrose di Nylon 6,6, PEO e PCL, sia tal quali che additivate con 50000 ppm di grafene, sulla tenacità a frattura interlaminare in modo I e II di CFRP laminati a matrice epossidica. È stato eseguito anche un test *Three-Point Bending* per verificare se l'integrazione di tali membrane avesse un effetto negativo sulle proprietà meccaniche del composito.

I tessuti nanofibrosi sono stati prodotti tramite la tecnica dell'elettrofilatura, ottimizzando i parametri di processo quali voltaggio applicato, portata volumetrica e distanza ago-collettore al fine di ottenere membrane con uno spessore costante di 40  $\mu\text{m}$  prive di difetti macro e microscopici, con orientazione random e con diametro nanometrico.

Tali membrane sono state caratterizzate morfologicamente tramite microscopia elettronica (SEM), che ha dimostrato la possibilità di ottenere nanofibre additivate di grafene utilizzando il medesimo sistema solvente e gli stessi parametri di processo delle nanofibre prive di nanorinforzo.

E' stato osservato come il grafene influenzi il diametro di tali nanofibre: per quanto riguarda PEO e Nylon si è avuta una diminuzione del diametro, mentre nel caso del PCL l'effetto è opposto. È stato notato, inoltre, come il grafene in una quantità pari a 50000 ppm influenzi il grado di cristallinità portando ad una generale diminuzione di tale valore.

Tutte le membrane prodotte sono state poi laminate assieme ai tessuti in fibra di carbonio per ottenere, a seguito di opportuni trattamenti e ciclo di cura, i compositi nanomodificati da testare. La resistenza alla delaminazione è stata valutata tramite test DCB (Double Cantilever Beam) per il modo I ed ENF (End Notched Flexure) per il modo II. I test DCB hanno dimostrato che la delaminazione viene sfavorita utilizzando membrane di polimeri vergini: i migliori risultati si osservano con il PEO (+117% in  $G_I$  di inizio e 267% in  $G_I$  in propagazione). Le membrane rinforzate con grafene non apportano miglioramenti se non per quanto riguarda la membrana PEO+G, che apporta un incremento rispetto al laminato vergine ma miglioramento inferiore rispetto all'uso di solo PEO nanofibroso. Le membrane NY+G e PCL+G portano invece ad una diminuzione della tenacità a frattura sia per quanto riguarda l'inizio che la propagazione.

I test ENF, in cui viene simulata una condizione tale per cui le lamine scorrono su di esse, mostrano dei miglioramenti per le membrane di PEO e PCL, mentre per le altre membrane i risultati sono in linea con il provino vergine, considerando anche gli elevati valori di deviazione standard. Il test 3PB ha infine dimostrato come le principali proprietà meccaniche investigate (modulo a

flessione, sforzo massimo e deformazione massima) risultino pressoché invariate ad eccezione del provino PCL+G, che anche nei confronti della delaminazione non si era rivelato efficace. Tramite i risultati di questo test è possibile affermare che qualora l'integrazione di tappetini nanofibrosi sia efficace nei confronti della delaminazione non inficia le caratteristiche meccaniche del materiale. In ulteriori studi futuri potrebbe essere interessante indagare anche come tali compositi nanomodificati si comportino nei confronti del damping, ovvero nello smorzamento delle vibrazioni.

## Capitolo 5

### Parte sperimentale

#### 5.1 Reagenti e materiali

Il Nylon 6,6 è prodotto da DuPont ed è stato utilizzato senza trattamenti preliminari. Il polietilenossido (PEO) è prodotto da Sigma-Aldrich ed ha un peso molecolare di 100.000 Da, è stato utilizzato senza purificazioni preliminari.

Il policaprolattone (PCL) è prodotto da Sigma-Aldrich ed ha un peso molecolare di 90.000 Da, è stato utilizzato senza purificazioni preliminari.

Il grafene utilizzato (PURE G+) è prodotto dalla Directa Plus.

I solventi cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ , 99,8%), acetone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , 99%), dimetilformammide (DMF, 99,8%) e acido formico ( $\text{HCOOH}$ , 99%) sono prodotti dalla Sigma-Aldrich e sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

I *prepregs* utilizzati per la realizzazione del laminato composito sono i GG200P IMP503Z (tessuto plain e resina epossidica) forniti dall'azienda Mind Resources S.r.l di Zola Predosa (BO).

#### 5.2 Metodi e strumenti

Tutte le soluzioni, vergini e con grafene, sono state preparate in *vials* da 20 mL con tappo a vite a tenuta ermetica.

##### 5.2.1 Preparazione soluzioni polimeriche prive di grafene

Le soluzioni polimeriche vergini sono state preparate nella seguente maniera:

- Nylon 6,6: i pellet di Nylon sono stati solubilizzati in una soluzione di  $\text{CHCl}_3$ : $\text{HCOOH}$  1:1 in peso, sotto costante agitazione e se necessario un blando riscaldamento (massimo  $60^\circ\text{C}$ ). Sono state prodotte soluzioni al 10% e al 13% in peso di Nylon
- PCL: il polimero è stato disciolto in una soluzione di  $\text{CHCl}_3$ :DMF 1:1 in peso, sotto costante agitazione e se necessario un blando riscaldamento (massimo  $60^\circ\text{C}$ ). Sono state prodotte soluzioni al 10% in peso di PCL.
- PEO: il polimero è stato disciolto in una soluzione di  $\text{CHCl}_3$ :Acetone 60:40 in peso, sotto costante agitazione e se necessario un blando riscaldamento (massimo  $60^\circ\text{C}$ ). Sono state prodotte soluzioni al 12% in peso di PEO.

### **5.2.2 Preparazione soluzioni polimeriche contenenti grafene**

Le soluzioni contenenti grafene sono state preparate con lo stesso sistema solvente delle soluzioni prive di esso. È stata aggiunta una quantità di grafene pari al 5% in peso del polimero (50000 ppm). Per disperdere il grafene sono stati necessari cicli di sonicazione come descritto nel paragrafo 3.1.2.

### **5.2.3 Elettrofilatura membrane e caratterizzazione**

La macchina impiegata per la realizzazione delle membrane nanofibrose è una Lab Unit prodotta dalla Spinbow. È munita di una testa traslante sulla quale si possono posizionare fino a 4 aghi ed un collettore cilindrico in alluminio che viene rivestito con carta politenata per raccogliere le nanofibre. Per l'elettrofilatura sono state utilizzate siringhe in vetro da 5 mL e aghi con un diametro di 0,84 mm. Le condizioni di elettrofilatura delle soluzioni sono descritte nel paragrafo 3.1.3.

La caratterizzazione morfologica è stata eseguita tramite un microscopio elettronico in scansione (SEM) da banco, modello Pro X della Phenom, previa metallizzazione con oro dei campioni. Le analisi termiche sono state eseguite con una DSC (*differential scanning calorimetry*) Q2000 della TA instruments utilizzando pan di alluminio non ermetici e semiermetici pesando dai 5 a 10 mg di campione.

Il calcolo del diametro medio è stato effettuato misurando il diametro di circa 30 fibre tramite un software analizzatore di immagini (Digimizer), calcolandone media e deviazione standard. Il programma utilizzato per le membrane di PEO e PCL tal quali e caricate con grafene prevede una rampa da -88°C a 120 °C a 20°C/min, un raffreddamento fino a -88°C a 20°C/min ed infine un secondo riscaldamento sempre di 20°C/min fino a 120°C.

Per il Nylon tal quale e caricato con grafene, invece, il programma prevede una rampa da 40°C fino a 120°C a 20°C/min, poi un raffreddamento fino a -88°C a 20°C/min, un riscaldamento fino a 320°C con la medesima rampa di temperatura, un raffreddamento fino a -88°C ed infine un riscaldamento fino a 320°C il tutto sempre a 20°C/min.

### **5.2.4 Strumentazione per sonicazione**

Per la preparazione delle soluzioni con grafene sono stati utilizzati due tipi di sonicazione: uno tramite un bagno di sonicazione ed un altro tramite l'utilizzo di un sonicatore a sonda VC 505-VC 750 della Sonic & Materials con una sonda microtip.

### **5.2.5 Preparazione provini DCB, ENF e 3-Point Bending**

I provini DCB sono costituiti da 14 *layers* in cui viene modificata l'interfaccia centrale con la membrana nanofibrosa, ad eccezione dei provini vergini in cui si hanno solamente le 14 lamine di composito. I provini, modificati e non, sono stati ricavati da lastre di dimensioni 150x100 mm. Per i provini ENF, la realizzazione dei provini è la medesima dei provini DCB ad eccezione delle

dimensioni delle lastre, che sono di 180x100 mm.

I provini 3-Point Bending sono costituiti da 10 lamine in cui ogni interfaccia è modificata con il tessuto nanofibroso; le dimensioni della lastra finale sono di 130x80 mm.

Una volta curati in autoclave per 120 minuti a 135°C, dopo un pretrattamento di fluidificazione per 2 ore a 40°C, i provini sono stati ottenuti tagliando le lastre tramite una sega circolare da banco.

La preparazione dei provini DCB segue la normativa ASTM D5528-13, che prevede tali dimensioni: lunghezza pari a 120 mm, larghezza di 20 mm e foglio di Teflon per innescare la cricca di 50 mm. I provini ENF invece sono stati preparati secondo la normativa ASTM D7905/D7905M-14 aventi dimensioni finali di: lunghezza 150 mm, larghezza 20 mm e foglio di teflon per innescare la cricca di 50 mm. Per quanto riguarda i provini DCB, per consentire l'aggraffaggio alla macchina, sono stati incollati due blocchetti di alluminio forati dal lato dove è presente il film di teflon tramite una resina epossidica curabile a temperatura ambiente. Entrambi i provini sono stati poi colorati con un pennarello bianco lungo il profilo orizzontale in modo da osservare meglio l'avanzamento della cricca e successivamente è stato applicato un righello di carta al fine di poter valutare l'avanzamento della cricca durante la prova.

#### **5.5.6 Test DCB, ENF, DMA e 3PB**

I test DCB e ENF sono stati eseguiti tramite una macchina di prova universale Remet TC-10, avente una cella di carico rispettivamente da 1 kN e da 10 kN. La propagazione della cricca è stata filmata tramite una videocamera Logitech. I test sono stati eseguiti ad una velocità pari a 3 mm/min per quanto riguarda i DCB, mentre pari a 2 mm/min per i test ENF.

Il test *Three-Point Bending* è stato eseguito rispettando la normativa D7264/D7264M-07 impostando una lunghezza di span pari a 85 mm (rapporto 32:1 span : spessore provino) ed una velocità di prova pari a 2 mm/min.

## Capitolo 6

### Bibliografia

- [1] E. J. Barbero, *Introduction to composite materials design*, Third edition. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, an informa business, 2018.
- [2] T. W. Clyne e D. Hull, *An Introduction to Composite Materials*, 3<sup>a</sup> ed. Cambridge University Press, 2019. doi: 10.1017/9781139050586.
- [3] P. K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites : Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition*. CRC Press, 2007. doi: 10.1201/9781420005981.
- [4] Griffith, «The phenomena strength of rupture and flow in solids» , *Philosophical Transaction of the Royal Society*, 221A, 163-198
- [5] J. N. Reddy *Mechanics of Laminated Composite Plates and Shells Theory and Analysis, Second Edition* CRC Press, 2004
- [6] L. Liu, Y. M. Liang, G. Y. Xu, H. S. Zhang, e Z. M. Huang, «Mode I Interlaminar Fracture of Composite Laminates Incorporating with Ultrathin Fibrous Sheets», *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 27, n. 11, pagg. 1147–1162, lug. 2008, doi: 10.1177/0731684407086504.
- [7] G. Minak, R. Palazzetti, I. Trendafilova, e A. Zucchelli, «Localization of a delamination and estimation of its length in a composite laminate beam by the VSHM and pattern recognition methods», *Mech. Compos. Mater.*, vol. 46, n. 4, pagg. 387–394, nov. 2010, doi: 10.1007/s11029-010-9155-9.
- [8] J. P. Davim e P. Reis, «Study of delamination in drilling carbon fiber reinforced plastics (CFRP) using design experiments», *Compos. Struct.*, vol. 59, n. 4, pagg. 481–487, mar. 2003, doi: 10.1016/S0263-8223(02)00257-X.
- [9] T. Ireman, T. Ranvik, e I. Eriksson, «On damage development in mechanically fastened composite laminates», *Compos. Struct.*, vol. 49, n. 2, pagg. 151–171, giu. 2000, doi: 10.1016/S0263-8223(99)00130-0.
- [10] D30 Committee, «Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites», ASTM International. doi: 10.1520/D5528-13.
- [11] «BS EN 6034:2015 - Aerospace series. Carbon fibre reinforced plastics. Test method. Determination of interlaminar fracture toughness energy. Mode II. GIIC».

- [12] R. Palazzetti e A. Zucchelli, «Electrospun nanofibers as reinforcement for composite laminates materials – A review», *Compos. Struct.*, vol. 182, pagg. 711–727, dic. 2017, doi: 10.1016/j.compstruct.2017.09.021.
- [13] R. Velmurugan e S. Solaimurugan, «Improvements in Mode I interlaminar fracture toughness and in-plane mechanical properties of stitched glass/polyester composites», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, n. 1, pagg. 61–69, gen. 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2006.03.032.
- [14] X.-S. Yi e X. F. An, «Effect of interleaf sequence on impact damage and residual strength in a graphite/epoxy laminate», *J. Mater. Sci.*, vol. 39, n. 9, pagg. 3253–3255, mag. 2004, doi: 10.1023/B:JMASC.0000025872.39337.16.
- [15] D. Stevanovic, S. Kalyanasundaram, A. Lowe, e P.-Y. B. Jar, «Mode I and mode II delamination properties of glass/vinyl-ester composite toughened by particulate modified interlayers», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, n. 13, pagg. 1949–1964, ott. 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00162-3.
- [16] D. W. Y. Wong, L. Lin, P. T. McGrail, T. Peijs, e P. J. Hogg, «Improved fracture toughness of carbon fibre/epoxy composite laminates using dissolvable thermoplastic fibres», *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, n. 6, pagg. 759–767, giu. 2010, doi: 10.1016/j.compositesa.2010.02.008.
- [17] D. Bonincontro *et al.*, «Pd/Au Based Catalyst Immobilization in Polymeric Nanofibrous Membranes via Electrospinning for the Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural», *Processes*, vol. 8, n. 1, Art. n. 1, gen. 2020, doi: 10.3390/pr8010045.
- [18] A. Sensini, G. Massafra, C. Gotti, A. Zucchelli, e L. Cristofolini, «Tissue Engineering for the Insertions of Tendons and Ligaments: An Overview of Electrospun Biomaterials and Structures», *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 9, 2021, doi: 10.3389/fbioe.2021.645544.
- [19] Dzenis Y.A., Reneker D.H., «Delamination resistant composites prepared by small fibre reinforcement at ply interfaces». Patent US6265333 B1; 1999
- [20] L. Daelemans, S. van der Heijden, I. De Baere, H. Rahier, W. Van Paepegem, e K. De Clerck, «Damage-Resistant Composites Using Electrospun Nanofibers: A Multiscale Analysis of the Toughening Mechanisms», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n. 18, pagg. 11806–11818, mag. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b02247.
- [21] Y. Yang, A. Centrone, L. Chen, F. Simeon, T. Alan Hatton, e G. C. Rutledge, «Highly porous electrospun polyvinylidene fluoride (PVDF)-based carbon fiber», *Carbon*, vol. 49, n. 11, pagg. 3395–3403, set. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.04.015.
- [22] J. Yao, C. W. M. Bastiaansen, e T. Peijs, «High Strength and High Modulus Electrospun Nanofibers», pag. 30, 2014.

- [23] L. Daelemans, S. van der Heijden, I. De Baere, H. Rahier, W. Van Paepegem, e K. De Clerck, «Nanofibre bridging as a toughening mechanism in carbon/epoxy composite laminates interleaved with electrospun polyamide nanofibrous veils», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 117, pagg. 244–256, set. 2015, doi: 10.1016/j.compscitech.2015.06.021.
- [24] G. Li *et al.*, «Inhomogeneous toughening of carbon fiber/epoxy composite using electrospun polysulfone nanofibrous membranes by in situ phase separation», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, n. 3, pagg. 987–994, mar. 2008, doi: 10.1016/j.compscitech.2007.07.010.
- [25] N. T. Phong, M. H. Gabr, K. Okubo, B. Chuong, e T. Fujii, «Improvement in the mechanical performances of carbon fiber/epoxy composite with addition of nano-(Polyvinyl alcohol) fibers», *Compos. Struct.*, vol. 99, pagg. 380–387, mag. 2013, doi: 10.1016/j.compstruct.2012.12.018.
- [26] S. Alessi *et al.*, «Effects of Nylon 6,6 nanofibrous mats on thermal properties and delamination behavior of high performance CFRP laminates», *Polym. Compos.*, vol. 36, n. 7, pagg. 1303–1313, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/pc.23035>.
- [27] T. Brugo e R. Palazzetti, «The effect of thickness of Nylon 6,6 nanofibrous mat on Modes I–II fracture mechanics of UD and woven composite laminates», *Compos. Struct.*, vol. 154, pagg. 172–178, ott. 2016, doi: 10.1016/j.compstruct.2016.07.034.
- [28] Y. K. Kang, H. C. Park, J. Kim, e S.-B. Choi, «Interaction of active and passive vibration control of laminated composite beams with piezoceramic sensors/actuators», *Mater. Des.*, vol. 23, n. 3, pagg. 277–286, mag. 2002, doi: 10.1016/S0261-3069(01)00081-4.
- [29] A. D. Nashif, D. I. G. Jones, e J. P. Henderson, *Vibration Damping*. John Wiley & Sons, 1985.
- [30] I. C. Finegan e R. F. Gibson, «Recent research on enhancement of damping in polymer composites», *Compos. Struct.*, vol. 44, n. 2–3, pagg. 89–98, feb. 1999, doi: 10.1016/S0263-8223(98)00073-7.
- [31] Y. Rostamiyan, A. H. Mashhadzadeh, e A. Fereidoon, «Investigation of damping and toughness properties of epoxy-based nanocomposite using different reinforcement mechanisms: polymeric alloying, nanofiber, nanolayered, and nanoparticulate materials», *Sci. Eng. Compos. Mater.*, vol. 22, n. 3, pagg. 223–229, mag. 2015, doi: 10.1515/secm-2013-0210.
- [32] H. Kishi, M. Kuwata, S. Matsuda, T. Asami, e A. Murakami, «Damping properties of thermoplastic-elastomer interleaved carbon fiber-reinforced epoxy composites», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, n. 16, pagg. 2517–2523, dic. 2004, doi: 10.1016/j.compscitech.2004.05.006.
- [33] E. Maccaferri, L. Mazzocchetti, T. Benelli, T. M. Brugo, A. Zucchelli, e L. Giorgini, «Rubbery nanofibrous interleaves enhance fracture toughness and damping of CFRP laminates», *Mater. Des.*, vol. 195, pag. 109049, ott. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.109049.

- [34] C. Garcia, J. Wilson, I. Trendafilova, e L. Yang, «Vibratory behaviour of glass fibre reinforced polymer (GFRP) interleaved with nylon nanofibers», *Compos. Struct.*, vol. 176, pagg. 923–932, set. 2017, doi: 10.1016/j.compstruct.2017.06.018.
- [35] A. Frenot e I. S. Chronakis, «Polymer nanofibers assembled by electrospinning», *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 8, n. 1, pagg. 64–75, mar. 2003, doi: 10.1016/S1359-0294(03)00004-9.
- [36] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, e S. Ramakrishna, «A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, n. 15, pagg. 2223–2253, nov. 2003, doi: 10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- [37] A. Baji, Y.-W. Mai, S.-C. Wong, M. Abtahi, e P. Chen, «Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, n. 5, pagg. 703–718, mag. 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2010.01.010.
- [38] E. Uslu, M. Gavgali, M. O. Erdal, Ş. Yazman, e L. Gemi, «Determination of mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with electrospinning N66, PAN, PVA and PVC nanofibers: A comparative study», *Mater. Today Commun.*, vol. 26, pag. 101939, mar. 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101939.
- [39] J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, e N. C. Beck Tan, «The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles», *Polymer*, vol. 42, n. 1, pagg. 261–272, gen. 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(00)00250-0.
- [40] X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, e B. Chu, «Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes», *Polymer*, vol. 43, n. 16, pagg. 4403–4412, lug. 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00275-6.
- [41] K. H. Lee, H. Y. Kim, Y. M. La, D. R. Lee, e N. H. Sung, «Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N,N-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats», *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 40, n. 19, pagg. 2259–2268, 2002, doi: <https://doi.org/10.1002/polb.10293>.
- [42] T. Jarusuwannapoom *et al.*, «Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers», *Eur. Polym. J.*, vol. 41, n. 3, pagg. 409–421, mar. 2005, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.10.010.
- [43] B. Cramariuc, R. Cramariuc, R. Scarlet, L. R. Manea, I. G. Lupu, e O. Cramariuc, «Fiber diameter in electrospinning process», *J. Electrostat.*, vol. 71, n. 3, pagg. 189–198, giu. 2013, doi: 10.1016/j.elstat.2012.12.018.

- [44] H. Liu e Y.-L. Hsieh, «Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate», *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 40, n. 18, pagg. 2119–2129, 2002, doi: <https://doi.org/10.1002/polb.10261>.
- [45] L. Mazzocchetti *et al.*, «Poly-m-aramid electrospun nanofibrous mats as high-performance flame retardants for carbon fiber reinforced composites», *Compos. Part B Eng.*, vol. 145, pagg. 252–260, lug. 2018, doi: [10.1016/j.compositesb.2018.03.036](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.03.036).
- [46] C. Li e T.-W. Chou, «Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, n. 11, pagg. 1517–1524, ago. 2003, doi: [10.1016/S0266-3538\(03\)00072-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00072-1).
- [47] S. Hamer *et al.*, «Mode I and Mode II fracture energy of MWCNT reinforced nanofibrilmats interleaved carbon/epoxy laminates», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 90, pagg. 48–56, gen. 2014, doi: [10.1016/j.compscitech.2013.10.013](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.10.013).
- [48] V. Eskizeybek, A. Yar, e A. Avci, «CNT-PAN hybrid nanofibrous mat interleaved carbon/epoxy laminates with improved Mode I interlaminar fracture toughness», *Compos. Sci. Technol.*, vol. 157, pagg. 30–39, mar. 2018, doi: [10.1016/j.compscitech.2018.01.021](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.01.021).
- [49] A. M. Al-Dhahebi, «Graphene impregnated electrospun nanofiber sensing materials: a comprehensive overview on bridging laboratory set-up to industry», pag. 23, 2020.
- [50] E. Maccaferri, L. Mazzocchetti, T. Benelli, A. Zucchelli, e L. Giorgini, «Morphology, thermal, mechanical properties and ageing of nylon 6,6/graphene nanofibers as Nano2 materials», *Compos. Part B Eng.*, vol. 166, pagg. 120–129, giu. 2019, doi: [10.1016/j.compositesb.2018.11.096](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.096).
- [51] M. Goodarz, S. H. Bahrami, M. Sadighi, e S. Saber-Samandari, «The influence of graphene reinforced electrospun nano-interlayers on quasi-static indentation behavior of fiber-reinforced epoxy composites», *Fibers Polym.*, vol. 18, n. 2, pagg. 322–333, feb. 2017, doi: [10.1007/s12221-017-6700-3](https://doi.org/10.1007/s12221-017-6700-3).
- [52] S. Polat, A. Avci, e M. Ekrem, «Fatigue behavior of composite to aluminum single lap joints reinforced with graphene doped nylon 66 nanofibers», *Compos. Struct.*, vol. 194, pagg. 624–632, giu. 2018, doi: [10.1016/j.compstruct.2018.04.043](https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.04.043).
- [53] J. C. Slonczewski e P. R. Weiss, «Band Structure of Graphite», *Phys. Rev.*, vol. 109, n. 2, pagg. 272–279, gen. 1958, doi: [10.1103/PhysRev.109.272](https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.272).
- [54] A. K. Geim e K. S. Novoselov, «The rise of graphene», *Nat. Mater.*, vol. 6, n. 3, Art. n. 3, mar. 2007, doi: [10.1038/nmat1849](https://doi.org/10.1038/nmat1849).
- [55] P. Wick *et al.*, «Classification Framework for Graphene-Based Materials», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, n. 30, pagg. 7714–7718, 2014, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201403335>.

- [56] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, e J. Hone, «Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene», *Science*, vol. 321, n. 5887, pagg. 385–388, lug. 2008, doi: 10.1126/science.1157996.
- [57] F. Liu, P. Ming, e J. Li, «*Ab initio* calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension», *Phys. Rev. B*, vol. 76, n. 6, pag. 064120, ago. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.064120.
- [58] A. A. Balandin *et al.*, «Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene», *Nano Lett.*, vol. 8, n. 3, pagg. 902–907, mar. 2008, doi: 10.1021/nl0731872.
- [59] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, e S. Seal, «Graphene based materials: Past, present and future», *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, n. 8, pagg. 1178–1271, ott. 2011, doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
- [60] A. S. Mayorov *et al.*, «Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature», *Nano Lett.*, vol. 11, n. 6, pagg. 2396–2399, giu. 2011, doi: 10.1021/nl200758b.
- [61] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, e R. S. Ruoff, «Graphene-Based Ultracapacitors», *Nano Lett.*, vol. 8, n. 10, pag. 5, 2008.
- [62] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010: GRAPHENE, Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm. (2010)
- [63] M. Sauer, M. Kuhnel, «Composites Market Report», 2019
- [64] M. Inoue, «Studies on crystallization of high polymers by differential thermal analysis», *J. Polym. Sci. A*, vol. 1, n. 8, pagg. 2697–2709, 1963, doi: 10.1002/pol.1963.100010813.
- [65] B. Gupta, Geeta, e A. R. Ray, «Preparation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/poly( $\epsilon$ -caprolactone-co-lactide) (PCL/PLCL) blend filament by melt spinning», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 123, n. 4, pagg. 1944–1950, 2012, doi: 10.1002/app.34728.
- [66] S. Cimmino, E. D. Pace, E. Martuscelli, e C. Silvestre, «Evaluation of the equilibrium melting temperature and structure analysis of poly(ethylene oxide)/poly(methyl methacrylate) blends», *Makromol. Chem.*, vol. 191, n. 10, pagg. 2447–2454, 1990, doi: 10.1002/macp.1990.021911022.
- [67] S. Sabagh, A. R. Bahramian, e M. H. Madadi, «Improvement in phase-change hybrid nanocomposites material based on polyethylene glycol/epoxy/graphene for thermal protection systems», *Iran. Polym. J.*, vol. 29, n. 2, pagg. 161–169, feb. 2020, doi: 10.1007/s13726-020-00783-y.

[68] D30 Committee, «Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composite Materials», ASTM International. doi: 10.1520/D7264\_D7264M-07.