

---

**ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

Scuola di Scienze

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

---

Corso di Laurea Magistrale in

**CHIMICA INDUSTRIALE**

Classe LM-71 – Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Incremento della tenacità a frattura  
interlaminare di Modo I e II in CFRP  
mediante l'uso di nanofibre polimeriche  
ottenute per elettrofilatura**

Tesi di laurea sperimentale

Candidato:

**Simone Russo**

Relatore:

**Prof. Loris Giorgini**

Correlatori:

**Dott. Emanuele Maccaferri**

**Dott.ssa Laura Mazzocchetti**

**Ing. Juri Belcari**

---

Anno Accademico 2016-2017

---



---

## INDICE

|  |        |
|--|--------|
| <b>Capitolo 1 - INTRODUZIONE</b>   | pag. 1 |
| 1.1 - I materiali compositi .....  | 1      |
| 1.1.1 - Compositi a matrice polimerica e rinforzo fibroso .....                                  | 2      |
| 1.2 - Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP) .....   | 4      |
| 1.2.1 - Fibra di Carbonio .....  | 5      |
| 1.2.2 - Produzione dei CFRP .....  | 8      |
| 1.2.3 - Compositi laminati .....   | 12     |
| 1.3 - Delaminazione in compositi laminati .....  | 15     |
| 1.3.1 - Difetti nei compositi laminati .....   | 15     |
| 1.3.2 - Meccanismo di propagazione delle cricche .....   | 17     |
| 1.3.3 - Rinforzi contro la delaminazione .....   | 18     |
| 1.4 - Damping .....  | 22     |
| 1.5 - L'electrospinning .....  | 28     |
| 1.5.1 - I principi teorici del processo di electrospinning .....                                 | 28     |
| 1.5.2 - Descrizione e funzionamento dell'apparato per l'electrospinning .....                    | 29     |
| 1.5.3 - I parametri che influenzano il processo .....  | 30     |
| 1.6 Proprietà do NBR e PCL .....   | 32     |
| <br>   |        |
| <b>Capitolo 2 - SCOPO DELLA TESI</b>   | 35     |
| <br>   |        |
| <b>Capitolo 3 - RISULTATI E DISCUSSIONE</b>  | 37     |
| 3.1 - Soluzioni e blend NBR/PCL .....  | 37     |
| 3.2 - Elettrofilatura: produzione delle membrane ed analisi morfologica delle<br>nanofibre ..... | 38     |
| 3.3 - Analisi termica e prove meccaniche dei filati .....  | 44     |
| 3.3.1 - Analisi DSC delle membrane nanofibrose .....   | 44     |
| 3.3.2 - Prove di trazione dei tessuti nanofibrosi .....  | 46     |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.4 - Produzione dei compositi laminati: laminazione e preparazione dei provini ..... | 53        |
| 3.4.1 - Test DCB .....  | 55        |
| 3.4.2 - Test ENF .....  | 61        |
| 3.4.3 - Studio morfologico della superficie di frattura .....                         | 65        |
| 3.5 - Analisi DMA .....   | 66        |
| <b>Capitolo 4 - CONCLUSIONI</b>   | <b>73</b> |
| <b>Capitolo 5 - PARTE SPERIMENTALE</b>  | <b>75</b> |
| 5.1 - Reagenti e materiali .....  | 75        |
| 5.2 - Strumenti e metodi .....  | 75        |
| 5.2.1 - Preparazione soluzioni .....  | 75        |
| 5.2.2 - Elettrofilatura e caratterizzazione dei filati .....                          | 76        |
| 5.2.3 - Preparazione provini per test DCB, ENF e analisi DMA .....                    | 76        |
| 5.2.4 - Test DCB ed ENF .....   | 77        |
| 5.2.5 - Analisi DMA .....   | 77        |
| <b>Capitolo 6 - BIBLIOGRAFIA</b>  | <b>79</b> |

# Capitolo 1

## INTRODUZIONE

### 1.1 I materiali compositi

Con il termine “materiale composito”, in generale, si intende un materiale ottenuto combinando più componenti in modo che il prodotto finale abbia proprietà diverse da quelle possedute dai singoli costituenti [1]. Un composito è costituito da almeno due componenti, chiamate fasi, combinate in varie proporzioni. Una delle fasi, la matrice, è in forma continua, e ha perlopiù lo scopo di assicurare la forma al pezzo, nonché quello di proteggere la fase di rinforzo e, soprattutto, di trasmetterle in modo uniforme il carico sostenuto. L'altra, in forma discontinua, è rappresentata dal rinforzo: questo ha il compito di sostenere la maggior parte delle sollecitazioni meccaniche a cui il materiale è sottoposto, migliorandone la resistenza meccanica. Un rinforzo, per essere definito tale e non ricadere nella categoria dei riempitivi, deve possedere una rigidità (modulo elastico) di gran lunga superiore a quella mostrata dalla matrice. Inoltre, è richiesta un'elevata capacità di accoppiarsi alla matrice senza modificarne le sue qualità. I compositi risultano particolarmente interessanti in quanto permettono di ottenere un manufatto con particolari combinazioni di proprietà che non possono essere contemporaneamente presenti nei materiali tradizionali quali acciaio, alluminio, ferro, legno e comuni materiali polimerici. In base alla combinazione di rinforzo e matrice scelta, ed alla proporzione tra queste, è possibile modulare le proprietà del materiale finale. Nei compositi è possibile ottenere elevate proprietà meccaniche pur garantendo una certa leggerezza del manufatto. In particolare, i materiali compositi rinforzati con fibre di carbonio possiedono un modulo elastico ( $E$ ) simile a quello dell'acciaio, a fronte di una densità ( $\rho$ ) molto minore (Tabella 1.1). È proprio in virtù della loro densità relativamente bassa che le proprietà meccaniche specifiche esibite da questi compositi sono di un ordine di grandezza superiori a quelle di acciaio e alluminio.

Esistono diversi tipi di compositi, classificabili a seconda dei materiali costituenti, in particolare in base alla natura della matrice:

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

## 1. Introduzione

---

- **Materiali compositi a matrice polimerica.**

Tabella 1.1: Confronto tra le caratteristiche di compositi fibrosi e materiali convenzionali [3]

| Materiale                    | Modulo elastico (GN/m <sup>2</sup> ) | Resistenza alla trazione (GN/m <sup>2</sup> ) | Densità (g/cm <sup>3</sup> ) |
|------------------------------|--------------------------------------|---|------------------------------|
| Composito                    |                                      |   |                              |
| Con fibre di vetro           | 78,9                                 | 4,1   | 2,51                         |
| Con fibre di carbonio lunghe | 390,0                                | 2,5   | 1,90                         |
| Con fibra di carbonio corte  | 240,0                                | 2,1   | 1,90                         |
| Con fibre di Kevlar          | 130,0                                | 2,8   | 1,5                          |
| Materiali convenzionali      |                                      |   |                              |
| Acciaio                      | 210,0                                | 0,34 – 2,1                                    | 7,8                          |
| Alluminio                    | 70,0                                 | 0,14 – 0,62                                   | 2,7                          |
| Vetro                        | 70,0                                 | 0,7 – 2,1                                     | 2,5                          |
| Tungsteno                    | 350,0                                | 0,7   | 1,83                         |

Rispetto alla forma del rinforzo impiegato, è possibile distinguere tra rinforzi di tipo particellare e di tipo fibroso. Nel caso di compositi per applicazioni che necessitano di elevate prestazioni meccaniche, la scelta migliore è costituita da questi ultimi.

### 1.1.1 Compositi a matrice polimerica e rinforzo fibroso

In questi compositi la matrice di natura polimerica conferisce al materiale una densità complessivamente bassa, ovvero una elevata leggerezza dell'oggetto finito, pur mantenendo adeguate proprietà meccaniche. Ciò è particolarmente apprezzato in tutte quelle applicazioni in cui il contenimento del peso è un fattore chiave. L'uso di manufatti in compositi polimerici è però da valutare attentamente, in quanto le proprietà meccaniche dipendono fortemente dalla temperatura di utilizzo [2]. È, infatti, fondamentale che la matrice rimanga allo stato di solido vetroso, senza passare a gomma o a fluido viscoso, per poter assicurare la tenuta tra le fibre di rinforzo.

In base alla natura della matrice, queste si distinguono in termoplastiche e termoindurenti.

- **Matrici termoplastiche:** sotto l'azione del calore (superata la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) o di fusione) acquistano fluidità, benché la viscosità del sistema si mantenga elevata; in questa fase possono essere modellate e lavorate. Poi, per successivo raffreddamento, tornano ad essere rigide, mantenendo la forma ricevuta. Questo processo può essere ripetuto più volte, anche se ad ogni ciclo di riscaldamento è possibile avere un certo degrado delle proprietà meccaniche del polimero. Ciò permette il riciclo del polimero a fine vita, ma, di fatto, ne limita l'uso solamente ad

applicazioni a bassa temperatura. In questa categoria rientrano, tra gli altri, tutti i polimeri appartenenti alle cosiddette “commodities”, reperibili in grandi quantità ed a basso costo. L’elevata viscosità del fluido polimerico può rendere complessa una buona impregnazione del rinforzo.

- Matrici termoindurenti: a temperatura ambiente sono generalmente in forma di precursori liquidi, o comunque fluidi che possono essere formati e lavorati; dopo l’applicazione combinata di calore e pressione (ciclo di cura), induriscono irreversibilmente. Non è possibile fare alcuna successiva lavorazione basata sull’applicazione di calore: se vengono riscaldati nuovamente non riacquistano più fluidità, ma ad un certo punto iniziano a degradarsi. Ciò avviene poiché durante il ciclo di cura si ha la formazione di legami covalenti tra le catene polimeriche (reticolazione chimica). Queste resine, rispetto alle termoplastiche, hanno il vantaggio di poter essere utilizzate anche ad alte temperature. D’altra parte l’impossibilità di renderle nuovamente fluide mediante l’applicazione di calore ne impedisce il riciclo. Queste matrici, inoltre, devono essere stoccate a bassa temperatura in modo da evitare che reticolino spontaneamente.

Per la produzione di compositi ad alte prestazioni le matrici più utilizzate sono sicuramente quelle termoindurenti, in particolare fenoliche ed epossidiche. Queste possiedono infatti eccellenti proprietà adesive nei confronti dei rinforzi fibrosi, buona resistenza chimica e al calore, oltre ad elevate proprietà meccaniche.

Accoppiando matrici polimeriche e rinforzi fibrosi si ottengono i cosiddetti “compositi fibrosi a matrice polimerica” (FRP, Fiber Reinforced Polymers). Sono impiegate fibre corte e discontinue, oppure fibre lunghe e continue caratterizzate da un alto rapporto lunghezza/diametro (rapporto d’aspetto).

In base alla lunghezza e al diametro le fibre si suddividono in tre gruppi principali:

- whisker: fibre corte con diametro di qualche micron;
- fibre: fibre lunghe sottili con diametro compreso tra pochi micron e qualche millimetro;
- fili: fibre lunghe spesse;

Al diminuire del diametro aumenta il rapporto superficie/volume; quest’ultimo influisce sulle proprietà meccaniche perché più è alto, più è grande la superficie di contatto tra fibra e matrice e quindi anche l’adesione [3].

Per avere un grado di rinforzo significativo è necessario un legame interfacciale fibra-matrice forte. Tuttavia, in condizioni di carico, questo legame tende ad annullarsi alle estremità delle fibre: la conseguenza è che in questi punti non vi è alcun trasferimento dello sforzo. Pertanto per ottenere un effettivo rafforzamento ed irrigidimento della struttura è necessario che la fibra raggiunga almeno una certa lunghezza critica. Le fibre per le quali la lunghezza è molto maggiore della lunghezza critica sono definite fibre continue, mentre quelle più corte di essa vengono chiamate fibre discontinue. In questo secondo caso la matrice si deforma intorno alle fibre quindi il trasferimento di carico è molto basso così come l'effetto rinforzante [4].

Le proprietà degli FRP sono determinate oltre che dal tipo di fibre e alle loro dimensioni, anche dall'orientazione che queste hanno nel manufatto. Le fibre possono essere disposte secondo orientazioni casuali oppure lungo una determinata direzione, in modo da impartire, in modo mirato, specifiche proprietà meccaniche nelle diverse orientazioni spaziali.

La scelta della direzione di orientazione delle fibre è quindi di grande importanza perché le proprietà meccaniche di un composito con fibre continue allineate sono fortemente isotrope. L'azione di rinforzo raggiunge il massimo valore solo nella direzione di allineamento ed il minimo nella direzione perpendicolare. Lungo quest'ultima direzione l'effetto di rinforzo delle fibre è praticamente nullo, tutto lo sforzo viene praticamente sostenuto dalla sola matrice [5]. Di conseguenza, lungo la direzione perpendicolare all'asse delle fibre le proprietà meccaniche del composito sono pressappoco uguali a quelle della matrice.

In generale si può affermare che le proprietà meccaniche dei compositi con fibre lunghe sono più elevate di quelle dei materiali polimerici convenzionali, per questo sta aumentando sempre di più il loro utilizzo per le applicazioni ad alte prestazioni [6].

## 1.2 Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP)

I CFRP, ovvero i compositi in fibra di carbonio a matrice polimerica, impiegano la fibra di carbonio come rinforzo. La matrice polimerica che si utilizza per questi materiali è spesso una matrice termoindurente, solitamente una resina epossidica.

Questa presenta un prepolimero con gruppi epossidici terminali che vengono poi fatti reticolare, grazie a diammine che legano tra loro le varie catene polimeriche (Fig. 1.1).



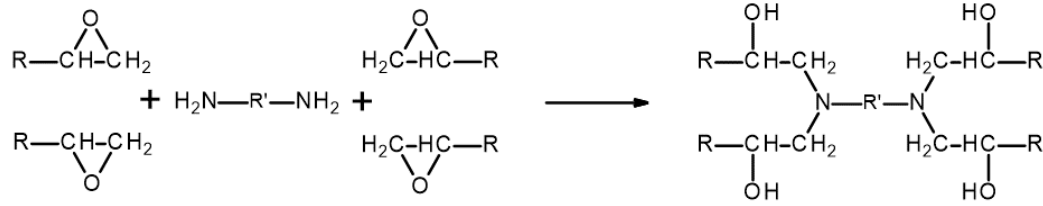


Figura 1.1: Reazione di reticolazione di una resina epossidica

Le fibre di carbonio possono essere utilizzate sia come fibre corte che come fibre lunghe. Per applicazioni ad elevate prestazioni si utilizzano fibre lunghe o tessuti.

Storicamente, le prime applicazioni dei CFRP riguardavano soprattutto il settore aeronautico [7]. Le ottime proprietà di questi materiali, quali le elevate prestazioni meccaniche ed il peso ridotto, hanno determinato un loro crescente utilizzo a scapito dei materiali convenzionali anche in altri settori. Negli ultimi anni, infatti, è fortemente aumentato il loro utilizzo in ambito automobilistico e nello sport (Fig. 1.2).

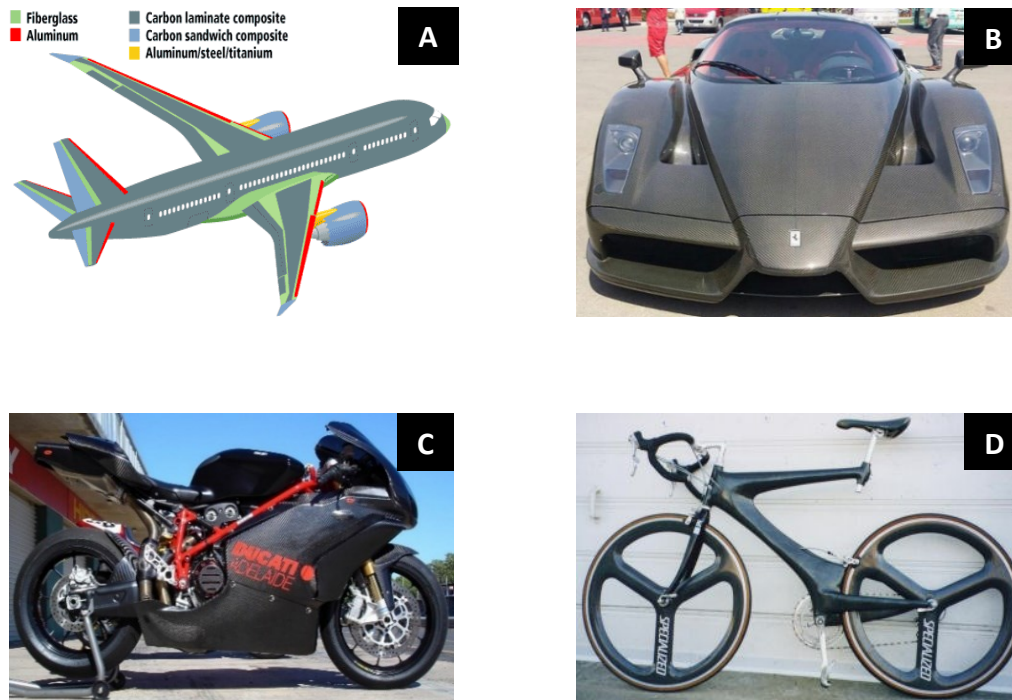


Figura 1.2: Esempi di applicazioni dei CFRP: Boeing 787 (A), Ferrari Enzo Carbon (B), Ducati 848 Carbon Fiber (C) e una bicicletta da corsa dal telaio in fibra di Carbonio (D)

### 1.2.1 Fibra di Carbonio

Le fibre di Carbonio, scoperte nel 1878 da Edison e utilizzate per realizzare la prima lampada ad incandescenza [8], sono state prodotte commercialmente solo dal 1960 secondo un procedimento messo a punto da William Watt [9]. Esse rappresentano il punto di confine tra le fibre organiche e le fibre inorganiche, in quanto sono prodotte a partire da fibre organiche che vengono poi degradate termicamente fino a completa carbonizzazione.

## 1. Introduzione

---

La diffusione delle fibre di Carbonio ha segnato la nascita e l'uso dei CFRP, prima per impieghi militari e aeronautici, in seguito in ambito automobilistico e per il tempo libero.

Uno dei processi con cui si producono queste fibre consiste nella pirolisi controllata di diversi precursori contenenti Carbonio, come il poliacrilonitrile (PAN) [10].

La fibra di PAN è stato il precursore utilizzato da Watt ed è tuttora il processo è più comune a livello industriale [9]. Nella pagina successiva sono riportati tutti gli step reattivi al processo di produzione delle fibre di carbonio a partire dal Poliacrilonitrile (Fig. 1.3). Riscaldando il PAN, il calore fa ciclizzare i gruppi laterali CN delle unità ripetitive, formando così degli anelli a 6 termini (Fig. 1.3A). La reazione è esotermica e viene condotta ad una temperatura compresa tra i 220 e i 260 °C per alcune ore. Il risultato di questa reazione è un materiale nero ignifugo, detto PAN ossidato, le cui proprietà meccaniche sono modeste. Viene poi effettuato un secondo step in cui gli atomi di Carbonio perdono i loro idrogeni rendendo gli anelli aromatici (Fig. 1.3B).

Innalzando la temperatura a circa 400-600 °C le catene adiacenti si uniscono tra loro, liberando altro idrogeno (Fig. 1.3C). Alzando nuovamente la temperatura fino a 1300 °C, si libera azoto e i vari nastri si uniscono (Fig. 1.3D).

Durante questa fase si sviluppa una struttura grafitica e si ha la perdita di Azoto e Idrogeno. Parallelamente si possono sviluppare anche CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O in funzione della quantità di Ossigeno che il precursore ossidato ha legato durante il trattamento a 220-260 °C in aria. Il risultato finale è una fibra in cui gran parte dell'Azoto è stato rilasciato ed è costituita quindi per circa il 90% da Carbonio nella forma di grafite.

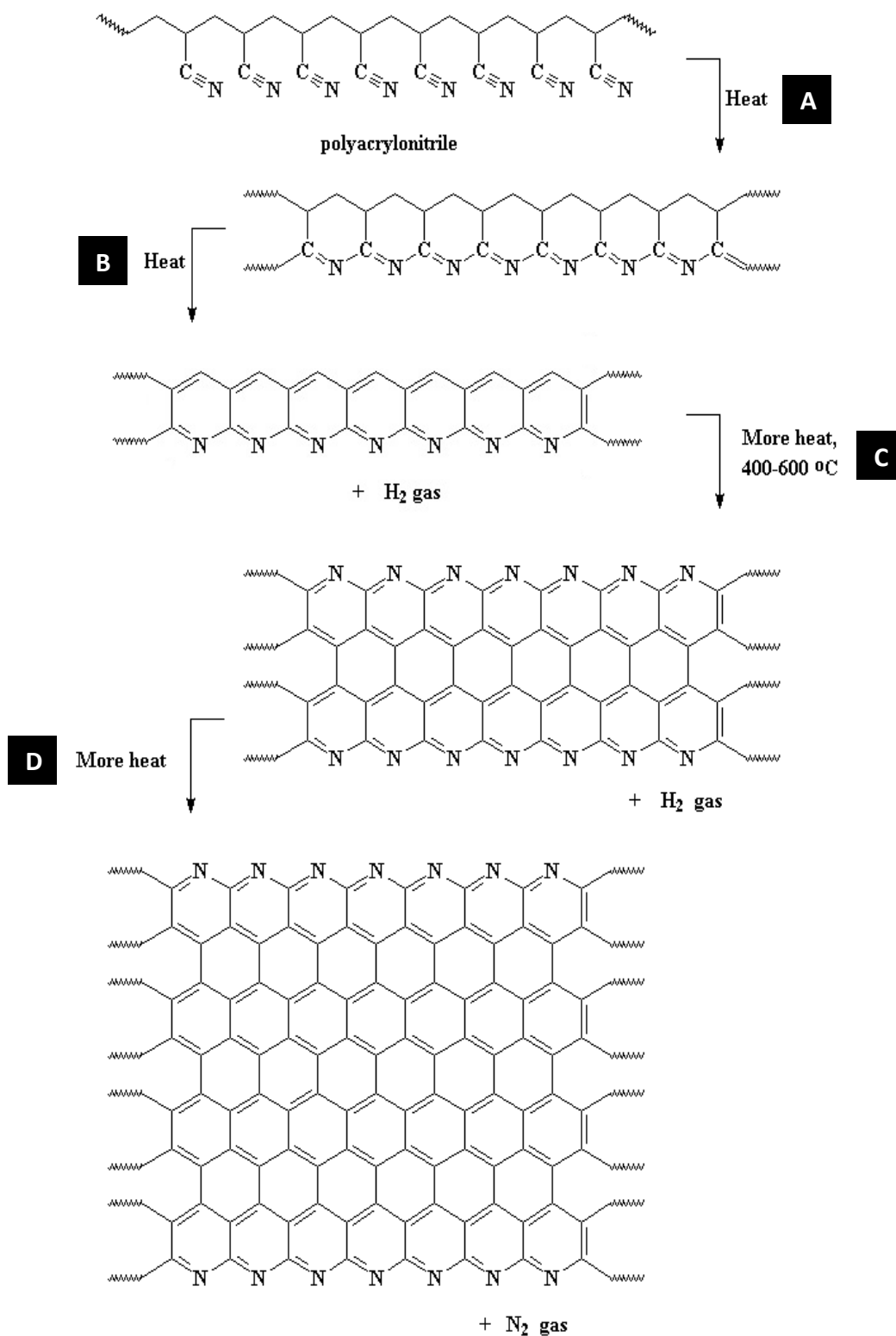


Figura 1.3: Reazioni del processo di produzione delle fibre di carbonio dal poliaccrilonitrile: ciclizzazione del PAN (A), eliminazione di H e formazione di cicli aromatici (B), unione di più catene tramite eliminazione di idrogeno (C) e formazione della fibra di carbonio ad alta temperatura (D)

## 1. Introduzione

---

Come si può osservare dalla Tabella 1.2, la fibra di carbonio possiede un modulo elastico confrontabile con quello dell'acciaio e nettamente superiore rispetto a quello delle altre fibre quali fibre di vetro o Nylon. La resistenza alla trazione della fibra di carbonio risulta addirittura essere molto più elevata di quella dell'acciaio ed è confrontabile con quella del

Tabella 1.2: Proprietà fisiche di fibra di carbonio, acciaio, fibra di vetro, Nylon 6,6 e Kevlar.

|   | FIBRA C | ACCIAIO | VETRO S | NYLON 6,6 | KEVLAR |
|---|---------|---------|---------|-----------|--------|
| <b>Modulo elastico a trazione (GPa)</b> | 220,6   | 200,0   | 85,5    | 5,5       | 91,4   |
| <b>Resistenza a trazione (Mpa)</b>      | 3.100   | 1.970   | 4.590   | 990       | 3.000  |
| <b>Densità (g/cm<sup>3</sup>)</b>       | 1,80    | 7,75    | 2,50    | 1,16      | 1,44   |
| <b>Allungamento a rottura (%)</b>       | 1,4     | 2,0     | 5,4     | 18,3      | 3,0    |

Kevlar. Il grande vantaggio che però possiede la fibra di carbonio è la sua bassa densità, pari a circa un quarto di quella dell'acciaio e poco più della metà di quella della fibra di vetro, e questo si traduce quindi in manufatti dalle proprietà meccaniche confrontabili o superiori a quelle dei materiali convenzionali ma anche dal peso decisamente minore.

### 1.2.2 Produzione dei CFRP

La produzione dei CFRP inizia con la lavorazione delle fibre di carbonio che, a parte l'uso come fibre corte, vengono lavorate per ottenere dei fogli, come nel caso delle fibre unidirezionali o biassiali, o dei veri e propri tessuti. Nel caso di questi ultimi, le fibre di carbonio sono considerate alla stregua di filati tradizionali, come lana e cotone, e sono perciò trattate con le tecniche proprie dell'industria tessile. Nei tessuti con fibre non unidirezionali, in base a come trama e ordito vengono intrecciati fra loro si possono ottenere diverse "trame", alcune delle quali riportate in Fig. 1.4.

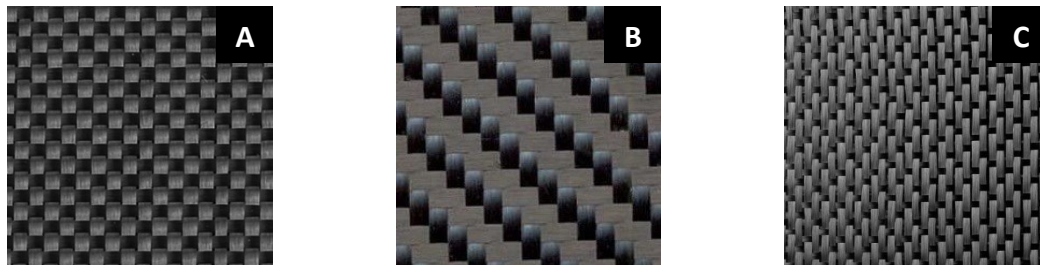


Figura 1.4: Principali trame dei tessuti in fibra di Carbonio: Plain (A), Twill (B) e Satin (C)

Il tessuto ottenuto può poi essere usato per produrre il CFRP impiegando diverse tecniche. Tra le più semplici e versatili vi è l'impregnazione manuale, che consiste nel porre il tessuto

nello stampo, quindi un operatore applica la resina per colata e la spalma con un rullo (Fig. 1.5).

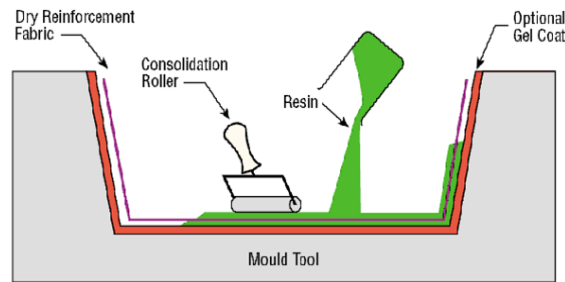


Figura 1.5: Schema del processo di impregnazione manuale

Lo stampo viene poi posto in autoclave dove viene effettuato un riscaldamento in modo da far reticolare la resina. Questa tecnica possiede il vantaggio di poter essere utilizzata per produrre manufatti di forma complessa e particolareggiata, ma presenta lo svantaggio di avere un elevato costo di mano d'opera [11].

Una variante è il cosiddetto Resin Transfer Moulding (RTM): in questo processo il tessuto è posto nello stampo, chiuso sigillandolo con un foglio di materiale plastico e l'impregnazione con la resina viene effettuata iniettandola in pressione nell'intercapedine, a volte anche dopo aver posto lo stampo sotto vuoto per favorire l'impregnazione della fibra (Fig. 1.6).

La reticolazione avviene a temperatura ambiente o a caldo. Esiste anche una variante che prevede l'iniezione sotto vuoto di resina non in pressione.

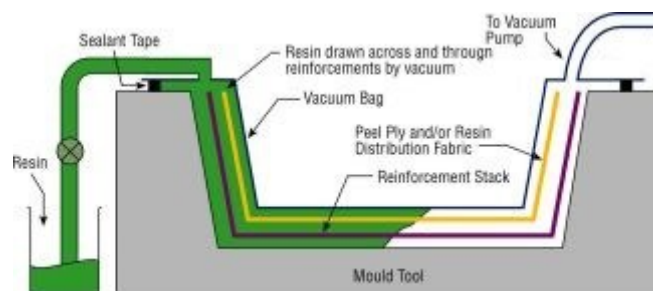


Figura 1.6: Schema del processo RTM

Il vantaggio di questa tecnica è che l'impregnazione del tessuto avviene in maniera uniforme ed inoltre il costo del processo è inferiore, non essendo necessario effettuare l'impregnazione manuale del tessuto. Il processo, però, risulta poco indicato per la produzione di manufatti che presentano una forma irregolare poiché negli angoli si possono generare dei vuoti che compromettono la resistenza della struttura [11].

Per produrre manufatti CFRP si fa spesso ricorso all'uso di tessuti pre-impregnati di resina parzialmente reticolata (prepreg); si ottengono così i cosiddetti compositi laminati (laminated CFRP). Questi vengono impilati fra loro con una sequenza di orientazione della

fibra ben definita fino a raggiungere forma e spessore desiderati, quindi sottoposti ad un opportuno ciclo di cura per completare la reticolazione della resina ed ottenere il pezzo finale. In Figura 1.7 è riportato lo schema del processo di produzione di un prepreg.

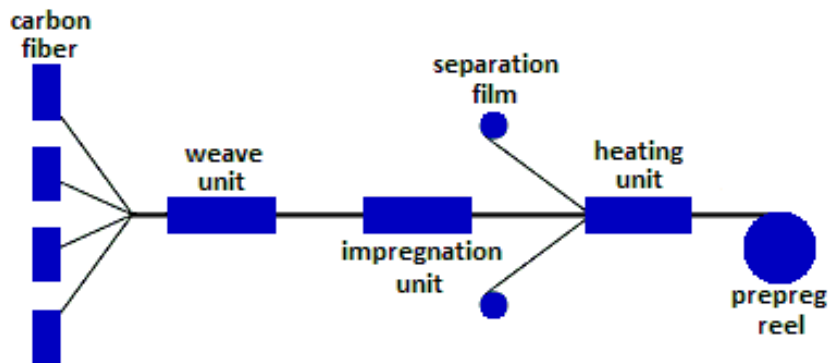


Figura 1.7: Schema del processo utilizzato per la produzione di un rotolo di prepreg.

Le fibre di carbonio vengono impiegate per produrre un tessuto nell'unità di tessitura, il quale viene poi immerso in un bagno di resina per impregnarlo. Le facce superiori ed inferiori dell'impregnato vengono poi coperte con un film per evitarne l'adesione nell'ultima fase di avvolgimento nel rullo. L'impregnato passa poi in un'unità di riscaldamento in cui viene blandamente riscaldato in modo da far reticolare parzialmente la matrice (b-stage). È importante che la reticolazione non si completi durante questa fase poiché le successive lavorazioni risulterebbero poi impossibili. Il prepreg così ottenuto viene poi avvolto a formare un rotolo, da stoccare a bassa temperatura in modo che la reazione di reticolazione non continui a velocità significative.

Gli stadi principali del processo (Fig. 1.8) che portano all'ottenimento di un manufatto finito in composito a partire dal prepreg sono:

- taglio prepreg nelle giuste dimensioni;
- rimozione del film distaccante;
- impilamento dei prepreg all'interno dello stampo fino ad ottenere forma e spessore desiderati (fase di laminazione);
- applicazione e sigillatura del sacco da vuoto;
- applicazione del vuoto all'interno del sacco;
- introduzione dello stampo in autoclave;
- consolidamento sotto l'azione combinata di pressione e temperatura (ciclo di cura);
- estrazione e finitura del manufatto.

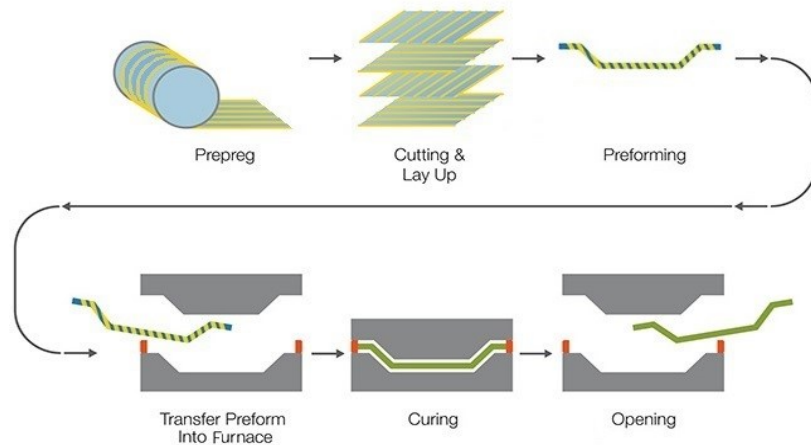


Figura 1.8: Stadi del processo di produzione di un manufatto laminato di

Il ciclo di cura ha come effetto macroscopico quello far passare la matrice da uno stato fluido ad elevata viscosità allo stato solido. Come già detto, ciò avviene grazie a reazioni di reticolazione che portano alla formazione di un reticolo macromolecolare di dimensione infinita basato su legami covalenti.

Le condizioni (temperatura e pressione) in cui il ciclo di cura viene effettuato giocano un ruolo determinante nell'ottenere un manufatto con adeguate proprietà meccaniche. Infatti, nel caso in cui la reticolazione della resina non sia completa o rimangano dei vuoti, le prestazioni meccaniche del manufatto possono essere fortemente compromesse. La scelta di una rampa di riscaldamento adeguata è importante: infatti all'aumentare della temperatura la viscosità della resina inizialmente diminuisce, favorendo così l'espulsione di vuoti ed aria eventualmente presenti.

La temperatura durante il processo viene aumentata in maniera controllata fino al valore desiderato e mantenuta costante per il tempo necessario al consolidamento del pezzo.

In Fig. 1.9 è riportato, a titolo esemplificativo, un ciclo di cura.

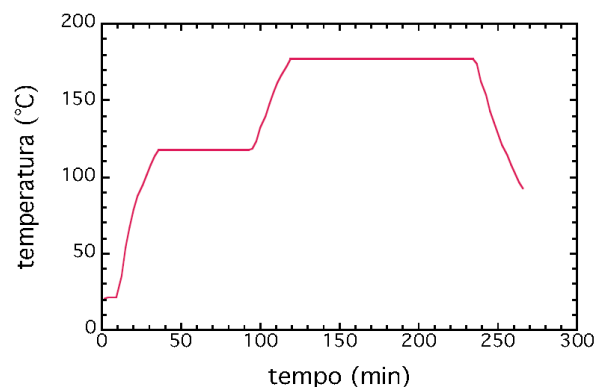


Figura 1.9: Andamento della temperatura nel tempo durante il ciclo di cura

Anche la pressione ha un ruolo importante. Il pezzo, oltre ad essere mantenuto sotto vuoto

internamente al sacco, viene sottoposto all'applicazione di una pressione esterna positiva, avente lo scopo di favorire l'espulsione di aria intrappolata, ridurre i vuoti ed uniformare la distribuzione della resina. L'applicazione del vuoto ha essenzialmente il compito di consentire la rapida evacuazione dei solventi e dell'aria contenuti nel laminato durante prime fasi del riscaldamento quando la viscosità della resina è sufficientemente bassa da consentire la migrazione delle bolle e la loro espulsione.

Un'autoclave per compositi consiste in un recipiente in pressione provvisto di un controllo di temperatura, di una pompa da vuoto e di una porta di accesso (Fig. 1.10).

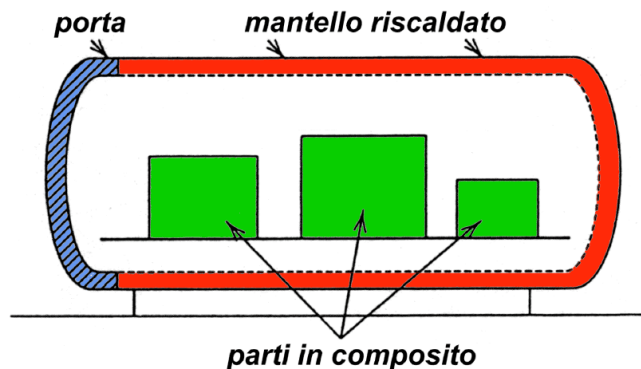


Figura 1.10: Schema di un'autoclave per compositi

La sua elevata capacità termica garantisce una buona stabilità delle condizioni di processo e quindi un buon controllo sull'andamento della reazione di reticolazione della matrice. Le sue dimensioni possono essere considerevoli, fino a 30 m di diametro e 50 m di lunghezza. Poiché le temperature di ciclo possono raggiungere, e in alcuni casi superare, i 200°C, e la pressione applicata può raggiungere i 700 kPa, le autoclavi devono essere realizzate con acciai speciali da costruzione e sono quindi apparecchiature costose. Le grandi dimensioni di questi apparati comportano inoltre una grande inerzia termica e la necessità di procedere a rampe di rialimentato molto lente. Inoltre la necessità di usare l'autoclave a pieno carico fa in modo che non sempre sia consentita l'ottimizzazione del ciclo di cura per singolo pezzo.

Le principali limitazioni di questo processo consistono nel costo elevato delle attrezzature, in particolare dell'autoclave, e nella lentezza del ciclo di produzione che è caratterizzato da una bassa produttività, causata dalla lunga durata del ciclo di cura in autoclave.

### 1.2.3 Compositi laminati

I compositi laminati, come introdotto nel paragrafo precedente, sono caratterizzati da una struttura multistrato costituita da diverse lamine sovrapposte (Fig. 1.11).



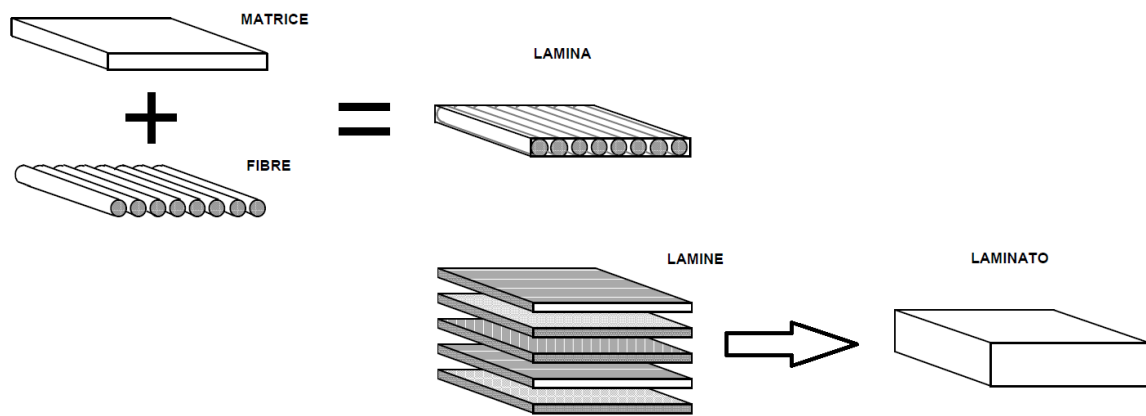


Figura 1.11: Schema della struttura di una lamina e di un laminato

Con lamina si intende il risultato dell'accoppiamento fibra-matrice, in cui le fibre possono essere unidirezionali o intrecciate a formare un tessuto. Un composito laminato viene ottenuto quindi dalla sovrapposizione di più lamine che aderiscono tra loro a formare, macroscopicamente, un unico elemento strutturale.

Un aspetto importante da mettere in evidenza, è la forte anisotropia delle proprietà possedute da una lamina [11]. Un solido anisotropo ha proprietà meccaniche differenti in tutte le direzioni e tali proprietà sono funzione dell'orientazione lungo la quale vengono misurate. I materiali compositi sono generalmente materiali anisotropi: possiedono diverse proprietà lungo ciascuna delle tre direzioni dello spazio [12]. Tale anisotropia si ripercuote ovviamente anche sul composito laminato, per questo la fase di progettazione del composito risulta essere di fondamentale importanza perché, tramite un'opportuna sequenza di laminazione, si possono ottenere materiali con proprietà approssimativamente isotrope, o comunque ottimizzate nelle direzioni di maggiore sollecitazione. Questa proprietà viene ottenuta disponendo le lamine in modo tale che la direzione principale di orientazione delle fibre di ciascuna lamina sia angolata rispetto alle adiacenti. In questo modo si ottengono compositi capaci di resistere a sollecitazioni esterne applicate lungo più direzioni. In generale i compositi laminati vengono suddivisi in:

- unidirezionali: in cui tutte le lamine hanno fibre orientate lungo la stessa direzione;
- angle-ply in cui le lamine hanno alternativamente orientazione sfalsata di un certo angolo, generalmente indicato con  $\theta$ ;
- simmetrici: in cui per ogni lamina con una certa orientazione  $\theta$ , vi è un'altra lamina disposta simmetricamente rispetto al piano di simmetria del laminato;
- bilanciati: in cui per ogni lamina con fibre orientate con un certo  $\theta$  esiste un'altra lamina con fibre orientate con un angolo  $-\theta$ , disposta dovunque nel laminato;

- quasi-isotropi: in cui le proprietà sono approssimativamente uguali in tutte le direzioni nel piano e si ottiene tramite la sovrapposizione di lamine che differiscono, nell'orientazione, per un valore di  $\theta$  costante. Si considera quasi isotropo un laminato costituito da almeno tre lamine con direzioni delle fibre sfalsate di  $60^\circ$ .

Le proprietà meccaniche del composito laminato quindi dipendono fortemente dalla direzione lungo la quale è applicato lo sforzo. Queste risultano massime lungo la direzione parallela alle fibre, mentre perpendicolarmente ad esso sono confrontabili con le proprietà della sola matrice.

Analizzando, ad esempio, il sistema più semplice costituito da una lamina con fibre unidirezionali e un carico applicato alla struttura nella stessa direzione delle fibre [12], il modulo elastico del composito lungo questa direzione ( $E_1$ ) è dato dall' Equazione 1.1:

$$E_1 = \varphi_f E_f + (1 - \varphi_f) E_m$$

Equazione 1.1

In cui  $\varphi_f$  è la frazione di fibre presenti,  $E_f$  è il modulo elastico della fibra e  $E_m$  è il modulo elastico della matrice. Il modulo quindi è dato dalla media ponderata dei moduli di fibra e matrice. Poiché  $E_f \gg E_m$ , l'equazione si può approssimare a (Equazione 1.2):

$$E_1 \approx \varphi_f E_f$$

Equazione 1.2

Secondo la relazione così formulata, il modulo  $E_1$  quindi è direttamente proporzionale al contenuto di fibra.

Nella direzione perpendicolare, il modulo del laminato ( $E_2$ ) può essere calcolato mediante l'Equazione 1.3:

$$E_2 = \frac{E_f E_m}{\varphi_f E_m + (1 - \varphi_f) E_f}$$

Equazione 1.3

considerando sempre che  $E_f \gg E_m$ , si ottiene la forma approssimata (Equazione 1.4):

$$E_2 = \frac{E_m}{(1 - \varphi_f)}$$

Equazione 1.4

Quindi si può dedurre che il modulo elastico nella direzione perpendicolare viene incrementato rispetto a quello della matrice solo se le fibre sono presenti in elevata quantità.

Riportando in grafico le equazioni precedentemente ottenute (Fig. 1.12) possiamo vedere

come il modulo  $E_1$  sia sempre maggiore del modulo  $E_2$  e che quindi in un composito laminato, le proprietà meccaniche nella direzione perpendicolare rispetto a quello delle fibre siano notevolmente inferiori, portando in questo modo ad uno dei maggiori problemi che affliggono i laminati compositi, la delaminazione.

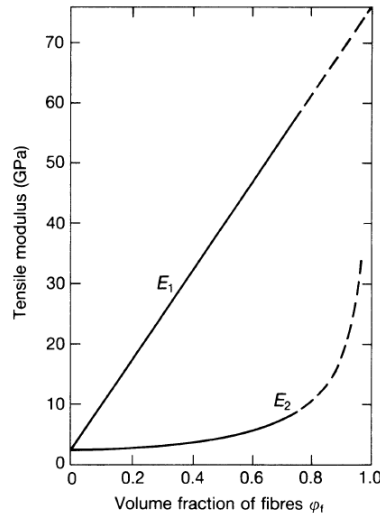


Figura 1.12: Andamento dei moduli elastici  $E_1$  e  $E_2$  in funzione della frazione volumetrica di fibre  $\phi_f$

### 1.3 Delaminazione in compositi laminati

A causa della loro struttura, la tipologia di rottura maggiormente probabile che interessa i compositi laminati è la delaminazione, ovvero lo scollamento tra le lamine che lo costituiscono. Questa può condurre ad un calo della resistenza del composito fino al 50% [13]. Il fenomeno della delaminazione, insieme alla resistenza alla frattura, sono tutt'ora i principali problemi che minano l'affidabilità a lungo termine dei compositi. Le cause della delaminazione possono essere molteplici, andando dalle zone soggette ad eccessive concentrazioni degli sforzi, alle microcricche che si formano all'interno della matrice, fino alle discontinuità delle proprietà fisiche e meccaniche degli strati adiacenti [14]. L'aspetto sicuramente più pericoloso è che la delaminazione avviene anche a carichi relativamente bassi rispetto a quelli previsti in fase di progettazione per causare la rottura del laminato. Questa solitamente si innesca in corrispondenza di spigoli, fori e dove siano presenti difetti, ed è dovuta ad una condizione di stato di tensione in questi punti.

#### 1.3.1 Difetti nei compositi laminati

Il fallimento meccanico dei materiali compositi è nella stragrande maggioranza dei casi dovuto alla presenza di difetti [15]; sono essenzialmente tre gli elementi che possono

essere sede di difetti:

- le fibre;
- la matrice;
- l'interfaccia tra fibra e matrice, in cui avviene l'adesione fra le due fasi eterogenee;

Ognuno di questi elementi è caratterizzato da particolari difetti che possono innescare meccanismi differenti di frattura della struttura. I difetti possono nascere e svilupparsi in un composito durante le fasi di:

- **Fabbricazione:** durante questo processo possono crearsi numerosi difetti, come ad esempio i vuoti; questi costituiscono un difetto presente in molte strutture e si trovano con maggiore frequenza agli angoli. Il livello di porosità in un composito dipende da diversi parametri, fra i quali il contenuto di umidità, l'entità e la durata di applicazione della pressione cui il composito è sottoposto durante il ciclo di cura. Un altro tipo di difetto che si osserva frequentemente sono gli accumuli di resina; queste imperfezioni possono essere responsabili di notevoli riduzioni delle prestazioni meccaniche dei materiali. Un altro problema molto comune è la presenza di inclusioni tra le lamine, dovute principalmente a pezzi di film distaccanti usati per il confezionamento dei prepreg. La loro presenza può avere serie conseguenze sulle prestazioni meccaniche dei laminati perché impedisce, di fatto, il contatto tra le lamine, favorendone il distacco [16].
- **Lavorazioni meccaniche:** in questa fase si possono generare delle microcricche nella matrice che poi, a causa delle sollecitazioni a cui va incontro il materiale durante la normale vita d'uso, fungono da punto di partenza per le fratture. Si può anche avere, nei casi più gravi, il distacco tra fibra e matrice; ciò avviene quando le tensioni all'interfaccia fibra-matrice sono troppo elevate. Lo scollamento, inoltre, può permettere l'ingresso di acqua o umidità all'interno del composito e questo può comportare un ulteriore degrado delle proprietà meccaniche [17].
- **Durante la vita d'uso:** si possono generare dei difetti a causa di carichi ciclici, forti sbalzi di temperatura o impatti. Nella maggior parte dei casi, il collasso della struttura avviene per effetto combinato di queste cause. In Fig. 1.13 sono evidenziati alcuni fenomeni locali di rottura, come il distacco tra fibra e matrice, la rottura delle fibre e la frattura duttile della matrice [13].

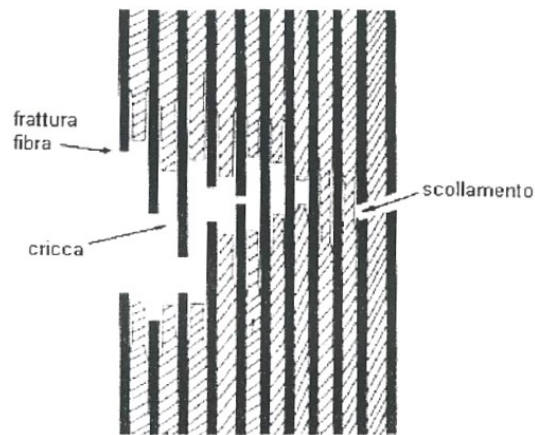


Figura 1.13: Processi di rottura maggiormente presenti in fase d'uso

### 1.3.2 Meccanismo di propagazione delle cricche

I difetti presenti possono condurre, come già illustrato, al cedimento del pezzo, specialmente per delaminazione. Questo fenomeno si presenta con maggiore frequenza ai bordi dei laminati oppure intorno ai fori dei bulloni e dei rivetti perché in questi punti si concentrano gli sforzi.

Il meccanismo di propagazione della cricca in un manufatto soggetto ad uno sforzo può essere schematizzato in quattro fasi [18]:

- le fibre e la matrice inizialmente si deformano elasticamente;
- le fibre continuano a deformarsi elasticamente, mentre la matrice si deforma plasticamente;
- ad un certo punto sia le fibre che la matrice si deformano plasticamente;
- la matrice cede e a questo punto può iniziare la delaminazione del composito.

Da studi micrografici si evince che le crepe non si muovono attraverso le fibre di carbonio, ma si propagano nell'interfaccia fibra-matrice o in zone ricche di matrice (Fig. 1.14) [19]. Questo fenomeno è dovuto al fatto che al momento della propagazione, la cricca incontra lo strato costituito dal tessuto di fibre e non riesce ad attraversarlo. Di conseguenza la cricca prosegue il suo percorso nella zona delimitata tra le fibre e matrice, che è caratterizzata da minori proprietà meccaniche.

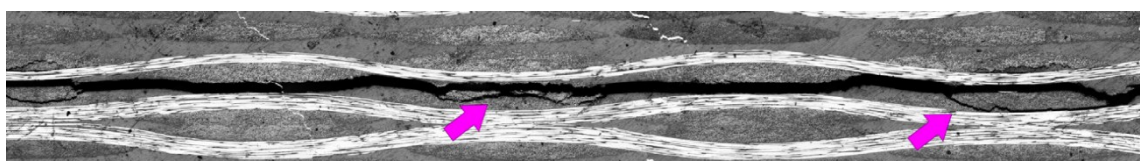


Figura 1.14: Micrografia della propagazione della cricca tra fibre e matrice. La propagazione è lineare con delle piccole deviazioni (frecce viola) [19]

### 1.3.3 Rinforzi contro la delaminazione

Il problema della delaminazione rappresenta una criticità molto sentita nel settore aerospaziale e aeronautico. Questo fenomeno infatti non permette l'uso dei CFRP in certe applicazioni in sostituzione dei materiali tradizionali (metalli soprattutto) e, di conseguenza, non permette di beneficiare dei loro vantaggi, primi fra tutti l'elevata leggerezza, che si tradurrebbe in risparmi sui consumi. Quindi il miglioramento della resistenza alla delaminazione è fondamentale per poter ampliare l'uso di compositi ad una platea più ampia di applicazioni. Da ciò ne consegue lo spiccato interesse per lo studio di sistemi capaci di limitarlo, conducendo alla nascita di diverse soluzioni applicative.

Lo studio in laboratorio del fenomeno di delaminazione si basa sui fondamenti della teoria delle travi, la quale approssima la geometria dei sistemi laminati come sistemi costituiti da travi elastiche sovrapposte. Per cui, conoscendo i carichi applicati, tramite un'analisi del campo degli sforzi si può determinare la tenacità a frattura per delaminazione.

I test per lo studio della delaminazione si differenziano a seconda del modo in cui vengono applicati gli sforzi, in particolare si parla di delaminazione in Modo I se viene applicata uno sforzo perpendicolare alla cricca, o delaminazione in Modo II se viene applicato uno sforzo parallelo alla cricca che genera uno scorrimento delle travi [20] (Fig. 1.15).

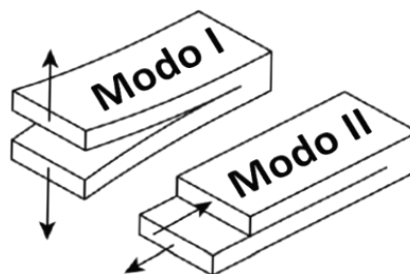


Figura 1.15: Modello di delaminazione di Modo I e II

Ciascuno di questi due modi viene studiato tramite test specifici e in particolare il test DCB (Double Cantilever Beam) studia la rottura per Modo I mentre il test ENF (End Notched Flexure) studia quella per Modo II.

Gran parte delle soluzioni studiate e poi sviluppate per aumentare la resistenza alla delaminazione si basano sul concetto di tenacizzazione della matrice, cioè si cerca di aumentare la tenacità della matrice termoindurente senza ridurre in maniera significativa le sue proprietà meccaniche. Il modo migliore per farlo consiste nella realizzazione di sistemi eterofasici attraverso l'impiego di materiali gommosi o con un buon grado di cristallinità [21]. La scelta del tenacizzante è fatta sulla base della sua compatibilità con la

matrice che si vuole modificare. Il tenacizzante influisce sul tipo di frattura che avviene, come visibile in Fig. 1.16.

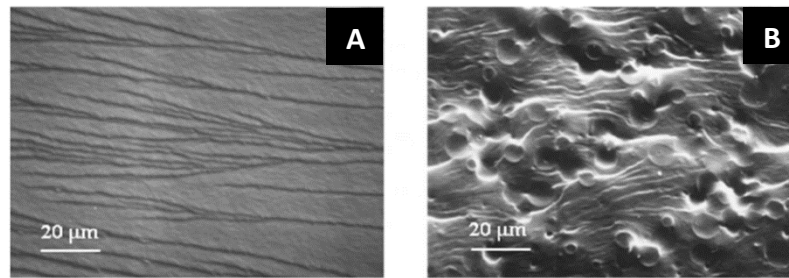


Figura 1.16: Superficie di rottura della matrice pura (A) e frattura della matrice tenacizzata (B) [21]

Nella resina pura solitamente si ha una frattura che avviene in maniera fragile, caratterizzata da una superficie di frattura liscia, mentre dopo la tenacizzazione il processo di deformazione della matrice subisce una modifica. La superficie di rottura non è più liscia: sono chiaramente visibili fenomeni di snervamento localizzati (frattura duttile) che ritardano il processo di frattura con conseguente aumento della tenacità.

Partendo da questi presupposti, sono stati studiati molti metodi di rinforzo basati sull'introduzione di particelle tenacizzanti nella matrice o di film polimerici tra gli strati. Ad esempio, uno studio [22] mostra come l'utilizzo di particelle di polisolfone (PSF) in CFRP a resina epossidica aumenti la resistenza alla frattura della matrice fino al 220% rispetto alla resina vergine. In un altro studio [22], al posto delle particelle di PSF è stato utilizzato un film del medesimo polimero osservando che il film ha un effetto migliore rispetto al rinforzo di forma particellare. Matsuda et al. [23] hanno studiato l'influenza dello spessore di film di polietilene sulla resistenza alla frattura interlaminare di Modo I. In particolare, si è osservato che aumentando lo spessore del film applicato tra gli strati del composito aumentava anche la resistenza alla frattura. Infatti, nei provini con un film di spessore minore il percorso della frattura rimane principalmente nell'interfaccia tra la zona di interfase e la zona in cui è presente solo il film, mentre nei provini con film di spessore maggiore il percorso della frattura rimane soprattutto nella zona di interfase (Fig. 1.17).

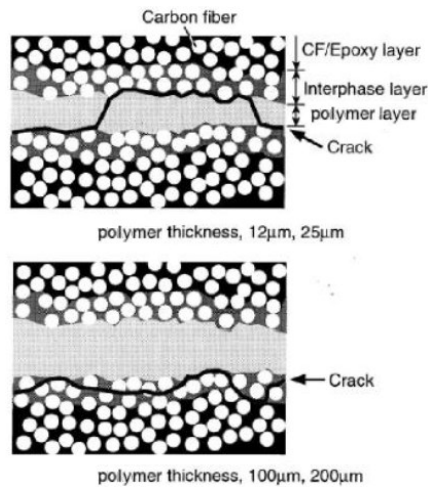


Figura 1.17: Propagazione della cricca con differenti spessori di PE [23]

In tempi più recenti è stato proposto anche l'uso di tessuti nanofibrosi inglobati in compositi laminati per contrastare il fenomeno della delaminazione. Le nanofibre presentano caratteristiche più interessanti rispetto ad altre forme dello stesso materiale poiché, rispetto alle forme più tradizionali, possiedono un maggiore rapporto superficie/volume, una maggiore flessibilità e resistenza. Inoltre il rinforzo con nanofibre possiede il vantaggio di influire in maniera trascurabile sullo spessore e sul peso del composito. In più è possibile rinforzare il composito in maniera mirata, solo dove è necessario, lasciando così inalterato il resto del materiale. L'azione di rinforzo della nanofibra è principalmente dovuta al fatto che la cricca durante la propagazione deve oltrepassare anche la membrana nanofibrosa e, di conseguenza, si propaga con minore facilità. Inoltre si ha un effetto di riduzione della concentrazione degli sforzi dovuta alla non omogeneità delle proprietà di ogni strato, senza allo stesso tempo aumentare il peso specifico e lo spessore del laminato; infatti, l'effetto dell'aggiunta di nanofibre su queste due grandezze è praticamente trascurabile [24].

L'uso di membrane nanofibrose come interstrato tra i prepreg è stato proposto inizialmente da Dzenis e Reneker nel loro brevetto [25]. I due, utilizzando una membrana di nanofibre polimeriche ottenute tramite elettrofilatura, hanno osservato un consistente aumento della resistenza alla delaminazione.

Un altro studio interessante è quello di Li et al. [26] in cui hanno usato polisolfone (PSF) sotto forma di nanofibre per la tenacizzazione di laminati CFRP, riscontrando un aumento della resistenza alla frattura di Modo I del 280%. Zhang et al. [24] hanno studiato anche i parametri ottimali per la produzione di nanofibre in policaprolattone (PCL),



polivinilidenfluoruro (PVDF) e poliacrilonitrile (PAN), testando le proprietà meccaniche di rinforzo delle fibre tramite test DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis). Il sistema migliore per aumentare la resistenza alla frattura di Modo I, risulta essere una membrana ottenuta a partire da una soluzione al 15%wt di PCL che ha portato un aumento della resistenza alla delaminazione del composito del 92% rispetto al vergine.

Brugo et al. [27] hanno accuratamente approfondito l'effetto rinforzante di nanofibre di Nylon 6,6, studiando la resistenza a frattura di Modo I a fatica di CFRP rinforzati: nei test statici le nanofibre hanno aumentato la resistenza alla frattura del 124%, mentre nei test a fatica del 96%.

Inoltre, dallo studio delle micrografie riportate in Fig. 1.18, è emerso che le nanofibre modificano il percorso di propagazione delle cricche: queste infatti forzano la cricca a passare attraverso diverse interfacce, con un movimento a zig-zag che causa un aumento dell'energia necessaria alla propagazione.

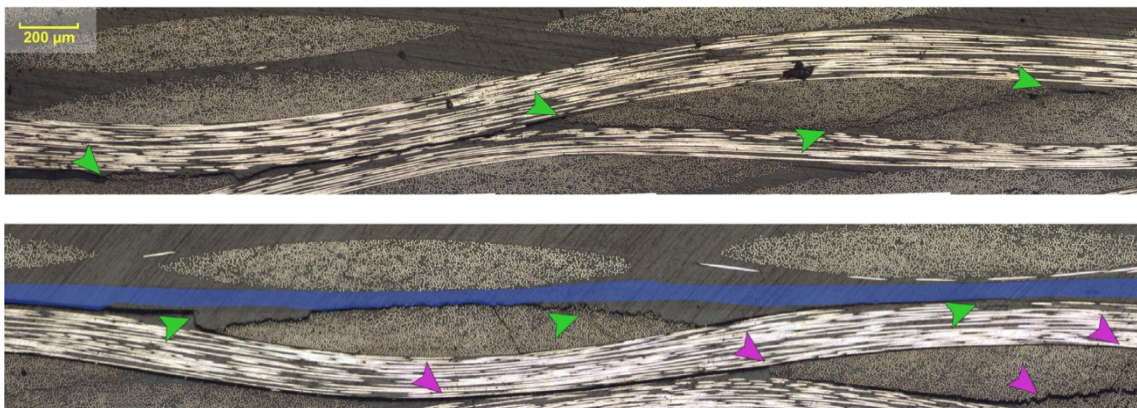


Figura 1.18: Micrografie della diversa propagazione della cricca tra provino vergine e rinforzato con un tappetino di nanofibre (in blu). Le frecce verdi mostrano la fratture principali, quelle viola, invece, le fratture secondarie incoraggiate dalla presenza di nanofibre [27]

In un altro lavoro [19] Brugo et al. hanno analizzato anche l'influenza dello spessore delle membrano nanofibrose, dell'orientazione delle nanofibre e del loro diametro. I test DCB per la rottura di Modo I hanno evidenziato che l'aumento di spessore dello strato di rinforzo porta a una diminuzione della resistenza alla frattura. Al contrario, i test ENF per la rottura di Modo II, hanno dimostrato che lo spessore del tessuto di fibre non influisce significativamente sulle performance del composito. Riguardo l'allineamento delle fibre, i test DCB hanno mostrato che l'orientazione casuale è più adatta di quella orientata perché il tappetino risulta essere più poroso, più impregnabile dalla resina, risultando in un effetto rinforzante maggiore. L'effetto del diametro delle nanofibre si può riassumere affermando che, perlomeno nel caso in esame, più questo è grande, più è bassa l'azione di rinforzo; un

diametro piccolo, invece, migliora la loro capacità di assorbire energia e quindi permette di sostenere un carico maggiore prima della frattura.

Come mostrato negli esempi proposti, sono molti i modi con cui rinforzare i laminati compositi al fine di sfavorire la delaminazione. Tra questi, sicuramente quello potenzialmente più efficace e versatile è rappresentato dall'utilizzo di membrane di nanofibre inserite tra gli strati dei laminati CFRP.

### 1.4 Damping

Di pari passo alla diffusione dei CFRP per le applicazioni strutturali in ambito aeronautico e automobilistico, è andata accrescendosi l'importanza data al fenomeno del damping (smorzamento). Questa proprietà consiste nella capacità di un materiale di smorzare le vibrazioni senza propagarle [28]. La capacità di damping è stata molto studiata, negli ultimi tempi, in ambito automobilistico perché collegata al controllo del rumore, alla resistenza a fatica e alla resistenza agli urti [29]. Inoltre, materiali con elevate proprietà smorzanti sono apprezzabili per il miglioramento generale del comfort in auto.

Le vibrazioni possono essere definite come oscillazioni meccaniche di un sistema che viene spostato dalla sua posizione di equilibrio meccanico. Ogni oggetto ha una risposta diversa alle sollecitazioni meccaniche ricevute, a seconda delle proprietà del materiale, della geometria e delle condizioni ambientali. In generale, i CFRP, non hanno un'elevata capacità di smorzamento e necessitano di alcuni miglioramenti per aumentare la soppressione delle vibrazioni [30]. La loro capacità di damping dipende dal contributo di diversi parametri sia strutturali che di utilizzo. Kumar et al. [31] hanno notato come questa sia una proprietà anisotropa, cioè la dissipazione è minima nella direzione delle fibre mentre è massima nella direzione trasversale.

La proprietà di smorzamento può essere ottimizzata tramite opportune caratteristiche di progettazione del manufatto, con sistemi di smorzamento attivi o passivi:

- Il controllo attivo viene generalmente espletato attraverso l'uso di meccanismi e dispositivi esterni. Questi sistemi prevedono l'utilizzo di sensori che monitorano la sollecitazione di vibrazione della struttura in tempo reale. Il sistema genera una risposta attiva istantanea che contrasta le vibrazioni. Il vantaggio di questo tipo di controllo è che rispetto a quello passivo, la risposta è istantanea; d'altra parte, però, c'è lo svantaggio che è richiesta una complessa attrezzatura e, di conseguenza, si ha un

incremento del peso ed una elevata complessità del sistema. Nonostante questo, però, per alcune applicazioni i sistemi di controllo attivi rimangono la soluzione migliore perché forniscono una risposta immediata di feedback, consentendo un continuo allineamento del livello di smorzamento desiderato;

- Il controllo passivo si riferisce alla dissipazione dell'energia basata sull'utilizzo di tecnologie passive. Queste si realizzano ricoprendo o integrando un materiale smorzante viscoelastico nella struttura del composito. Il risultato finale è quindi una riduzione dell'effetto di disturbo delle vibrazioni, con un certo aumento della stabilità strutturale. Questo tipo di controllo presenta maggiori vantaggi in termini di efficienza energetica ed economica, ma richiede una comprensione accurata della posizione della regione del materiale sottoposta alle vibrazioni e della loro entità.

I trattamenti che prevedono l'incorporazione di materiali viscoelastici nei compositi rappresentano un modo più efficace per aumentare la capacità di smorzamento rispetto ai sistemi che prevedono la deposizione di strati superficiali, quindi sono i più studiati.

L'introduzione di un materiale smorzante, però, solitamente genera delle riduzioni di rigidità e resistenza della struttura [32] che, a seconda dei casi, possono essere più o meno elevate. Un materiale viscoelastico è un materiale che possiede una capacità intrinseca di dissipare energia vibrazionale sotto forma di calore quando questo subisce una deformazione. I materiali viscoelastici, come dice il nome stesso, hanno la particolarità di possedere, contemporaneamente, sia comportamenti viscosi che elastici.

I modelli usati per lo studio delle proprietà viscoelastiche di questi materiali si basano sull'assunzione che il sistema sia costituito da una componente che si comporta in maniera puramente elastica e da un'altra che si comporta in maniera puramente viscosa; e che quindi il comportamento complessivo può essere considerato una sorta di media dei due. A tal proposito sono stati sviluppati diversi modelli che tentano di spiegare la viscoelasticità. Il modello di Maxwell descrive bene i materiali viscoelastici liquidi che si comportano in modo elastico su intervalli di tempo brevi e in modo viscoso su intervalli di tempo lunghi. Questo modello è rappresentato da un dissipatore viscoso collegato in serie a una molla. Si applica solitamente nello studio di sistemi in cui avvengono piccole deformazioni (Fig. 1.19).

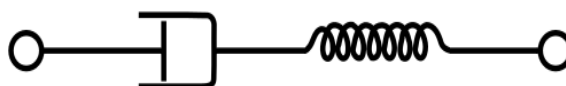


Figura 1.19: Schema del modello di Maxwell

## 1. Introduzione

---

Quando le estremità vengono sottoposte a trazione con una certa forza, lo sforzo su ciascun elemento è uguale allo sforzo applicato. La velocità di deformazione totale è uguale alla somma della velocità di deformazione della molla e del dissipatore. La deformazione assoluta può essere quindi suddivisa ugualmente tra i due componenti, quello elastico e quello viscoso. La risposta elastica, corrispondente al contributo della molla, si esplica istantaneamente mentre il contributo della componente viscosa cresce per tutta la durata del tempo di applicazione dello sforzo.

L'accuratezza di questo sistema riguardo la previsione della risposta dei materiali viscoelastici a condizioni di stress costante è limitata. Inoltre, questo modello dimostra che la deformazione aumenta linearmente con il tempo, mentre lo sforzo necessario per ottenere la deformazione decresce in modo esponenziale nel tempo.

Il modello di Kelvin-Voigt viene impiegato per prevedere il comportamento dei materiali viscoelastici solidi. Questo modello è rappresentato da un dissipatore viscoso collegato in parallelo a una molla (Fig. 1.20)

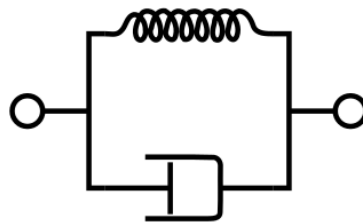


Figura 1.20: Schema del modello di Kelvin-Voigt

Questo sistema può essere considerato come una miscela di un solido elastico e di un fluido viscoso che coesistono. Lo sforzo applicato è la somma degli sforzi applicati su ciascun componente. Inoltre, poiché le due componenti del modello sono disposte in parallelo, le deformazioni di ciascun componente sono le stesse. Nel caso di uno sforzo applicato costante, questo modello prevede una deformazione decrescente nel tempo. Anche se il modello non descrive accuratamente il rilassamento dello sforzo, la risposta dinamica è caratterizzata da un graduale rilassamento dello stato di deformazione.

Il comportamento viscoelastico di un materiale è visibile anche analizzando l'andamento della curva sforzo/deformazione di un provino sottoposto ciclicamente ad un certo carico (Fig. 1.21).

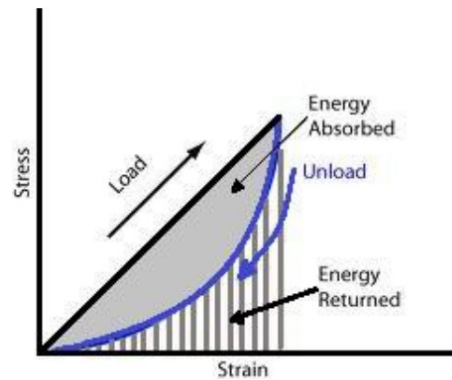


Figura 1.21: Curva stress-strain di un materiale viscoelastico

Il provino viene sottoposto inizialmente ad un ciclo di carico in cui il materiale si deforma e l'energia viene immagazzinata. Quando lo sforzo viene rimosso, il provino tende ad assumere nuovamente la sua forma iniziale, quindi la deformazione diminuisce e l'energia immagazzinata viene rilasciata sotto forma di calore. Si può effettuare una misura di questa energia tramite l'integrazione dell'area sottesa dalla curva.

I materiali viscoelastici presentano un ritardo nel tornare alla loro forma originaria a causa di questa perdita di energia. Infatti quando su questi materiali viene applicato un carico, parte della deformazione ha natura elastica e si azzererà quando la forza viene rimossa. L'altra parte della deformazione non tornerà a zero perché lo spostamento viscoso ha provocato una modifica irreversibile del sistema, con uno spostamento del suo baricentro [33].

Come detto quindi questi materiali presentano una doppia natura, una elastica e una viscosa. A ciascuna di queste possiamo associare un modulo:

- Modulo conservativo: che è legato al comportamento elastico e misura l'energia immagazzinata ( $E'$ );
- Modulo dissipativo: che è legato al comportamento viscoso e misura l'energia dissipata sotto forma di calore ( $E''$ );

Il rapporto tra il modulo dissipativo e il modulo conservativo viene detto "loss factor" ed esprime la capacità di damping di un materiale. Questo si indica generalmente con  $\eta$  (Equazione 1.5) [34].

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

Equazione 1.5

Tabella 1.3: Esempi del valore del loss factor per alcuni materiali

| Specimen           | $E'$ (GPa) | $E''$ (GPa) | $\eta$                |
|--------------------|------------|-------------|-----------------------|
| Carbon fiber/epoxy | 63.9       | 2.42        | $4.32 \times 10^{-2}$ |
| Glass fiber/epoxy  | 32.2       | 1.02        | $3.14 \times 10^{-2}$ |
| Carall             | 60.9       | 1.37        | $2.26 \times 10^{-2}$ |
| Glare              | 50.1       | 1.46        | $2.94 \times 10^{-2}$ |
| Aluminum           | 66.1       | 0.82        | $1.24 \times 10^{-2}$ |

## 1. Introduzione

---

Come si può osservare in Tabella 1.3, compositi in fibra di carbonio ed alluminio possiedono modulo conservativo simile; i primi, però, hanno un loss factor decisamente superiore, dovuto ad un modulo dissipativo più elevato, riuscendo perciò ad associare buona resistenza meccanica ad una migliore capacità di dissipazione delle vibrazioni.

Lo smorzamento può essere determinato mediante prove DMA (Dynamic Mechanical Analysis). Queste si basano sull'applicazione di una forza oscillante sul provino e sulla misura della sua risposta. Le prove possono essere condotte in diverse condizioni, ad esempio si può lavorare a frequenza costante, variando la temperatura in modo programmato, oppure a temperatura costante variando la frequenza.

Riportando sforzo e deformazione in funzione del tempo (Fig. 1.22) si può osservare come in un materiale puramente elastico, lo sforzo e la deformazione sono in fase, mentre nel caso di un materiale puramente viscoso sforzo e deformazione risulteranno fuori fase di 90°. I materiali viscoelastici, invece, presentano uno sfasamento tra sforzo e deformazione, indicato con  $\delta$ , compreso tra 0 e 90°.

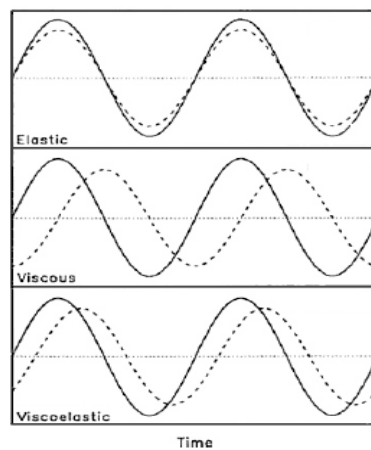


Figura 1.22: Andamento di Stress (linea continua) e Strain (linea tratteggiata) rispetto al tempo per materiali elastici, viscosi e viscoelastici [35]

Essendo il valore di  $\tan \delta$  matematicamente uguale a  $\eta$  (Equazione 1.2), ne consegue che maggiore è il rapporto tra i moduli dissipativo e conservativo, tanto più lo sfasamento sarà grande e migliore l'effetto di damping.

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

Equazione 1.2

La proprietà di damping dei materiali viscoelastici è influenzata soprattutto da temperatura e frequenza. Si possono distinguere tre regioni principali di interesse [35]:

- la regione vetrosa;
- la regione di transizione;
- la regione gommosa;

Osservando la Fig. 1.23, la regione vetrosa corrisponde ad una temperatura relativamente bassa (sotto  $T_g$ ) in cui il loss factor è caratterizzato da piccoli valori. In questa regione, il materiale presenta un'elevata rigidità per cui non è in grado di deformarsi allo stesso modo di come avverrebbe nelle regioni di transizione o gommosa, in cui è meno rigido.

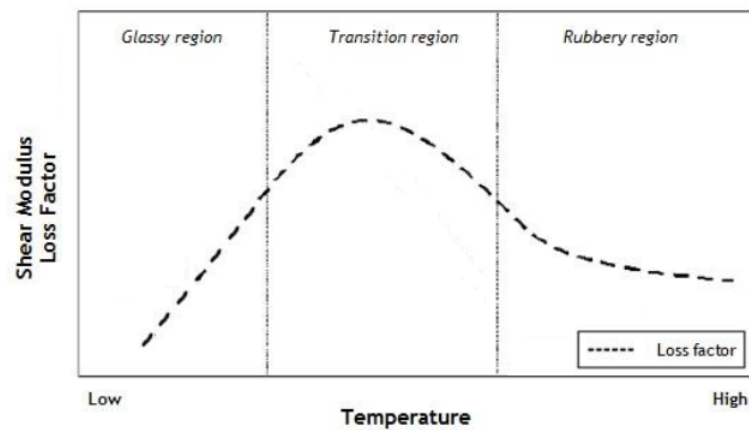


Figura 1.23: Influenza della temperatura, a frequenza costante, sul loss factor [36]

Per temperature di esercizio elevate, i materiali viscoelastici presentano una bassa rigidità ma anche un valore di loss factor modesto a causa della crescente mobilità strutturale del materiale, essendo facilmente deformabile [36]. Per sfruttare appieno la capacità di damping, è importante trovarsi nella regione di transizione; in questa zona infatti il loss factor è massimo.

La variazione di frequenza della forza applicata può avere un effetto significativo nella risposta viscoelastica del materiale. Come mostrato in Fig. 1.24, la frequenza influenza il

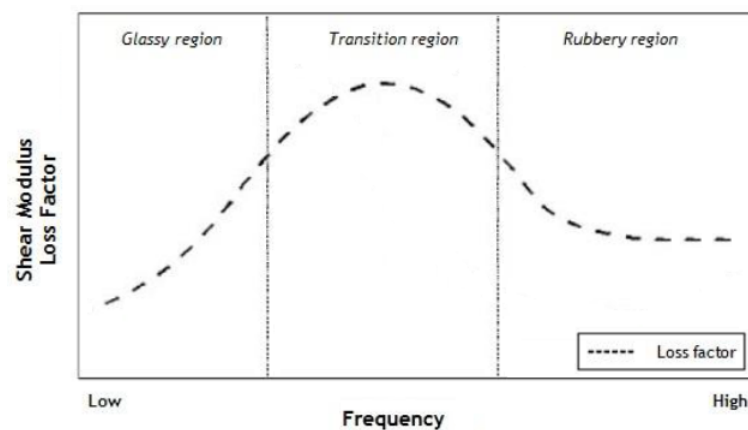


Figura 1.24: Influenza della frequenza, a temperatura costante, sul loss factor [36]

loss factor in maniera simile al fattore temperatura: con l'aumentare della frequenza, questo raggiunge un massimo nella regione di transizione, per poi diminuire nuovamente ad alte frequenze [37].

## 1.5 L'electrospinning

L'electrospinning, o elettrofilatura, è un processo tramite il quale è possibile ottenere fibre polimeriche aventi diametri dell'ordine di grandezza dei nanometri o, al massimo, di pochi micron. Nonostante il processo sia studiato da molto più tempo, il termine "electrospinning", che deriva da "electrostatic spinning", viene usato relativamente da poco, circa dal 1994.

### 1.5.1 I principi teorici del processo di electrospinning

Il processo si basa sull'applicazione di un intenso campo elettrostatico che induce una certa polarità alla soluzione, tale da generare un getto di materiale che viene progressivamente stirato, fino ad ottenere fibre aventi diametri di scala nanometrica. Queste vengono poi raccolte su un collettore, sotto forma di tessuti-non-tessuti.

Le prime tracce di elettrofilatura o meglio di "filatura elettrostatica" come veniva chiamata all'epoca, risalgono ai primi del 1900, ma solo nel 1934 con Formhals si ha il primo brevetto di una macchina per elettrofilatura, poi perfezionata negli anni, in grado di produrre fibre sottili [38]. Dopo Formhals altri ricercatori si occuparono di questo argomento; tra questi ricordiamo Taylor, il quale negli anni Sessanta studiò la deformazione della goccia di soluzione all'estremità dell'ago dovuta al campo elettrico [39]. Egli ricavò il valore dell'angolo di apertura del cono che si forma all'estremità dell'ago che in suo onore prende il nome di "Cono di Taylor" (Fig. 1.25).

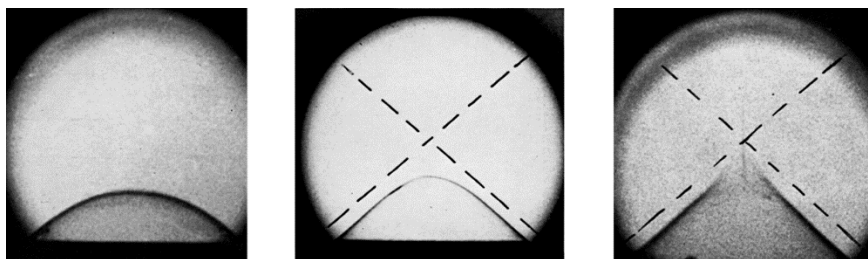


Figura 1.25: Immagini della deformazione della goccia di soluzione all'aumentare del campo elettrico con formazione del cono di Taylor [39]

Partendo dalla punta del cono di Taylor, (Fig. 1.26) il getto attraversa una prima zona detta "regione getto stabile", quindi subisce diversi cicli di instabilità che ne causano uno stiramento progressivo e di conseguenza si ha una diminuzione del diametro, oltre



all'evaporazione del solvente. Durante la fase di instabilità il getto assume un moto spiraleggiante [41].

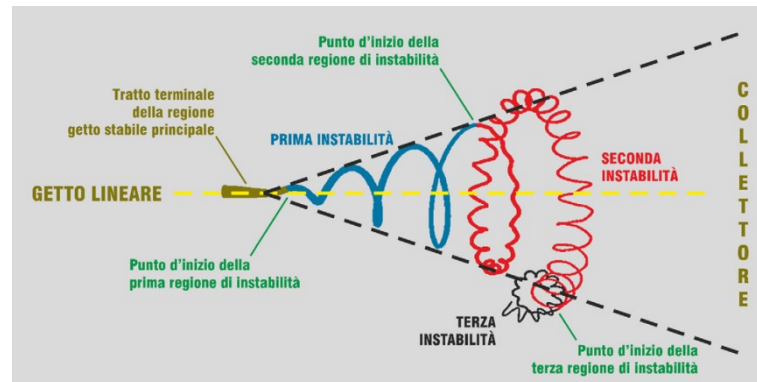


Figura 1.26: Moto spiraleggiante della nanofibra dall'ago al collettore

Immaginando di percorrere la traiettoria dal Cono di Taylor fino al collettore si vedrebbe un susseguirsi di traiettorie spiraleggianti simili tra loro, tranne che per il diametro della fibra che è via via decrescente. I cicli terminano quando il solvente è evaporato totalmente, oppure, nel caso in cui il solvente non sia completamente evaporato, quando la fibra arriva al collettore.

### 1.5.2 Descrizione e funzionamento dell'apparato per l'elettrofilatura

Come mostrato in Fig. 1.27, un'apparecchiatura per l'elettrofilatura è costituita da quattro elementi principali:

- un generatore di alta tensione;
- un serbatoio in cui è contenuta la soluzione polimerica;
- un ago metallico da cui esce la soluzione polimerica;
- un collettore di raccolta delle fibre collegato alla terra elettrica del sistema;

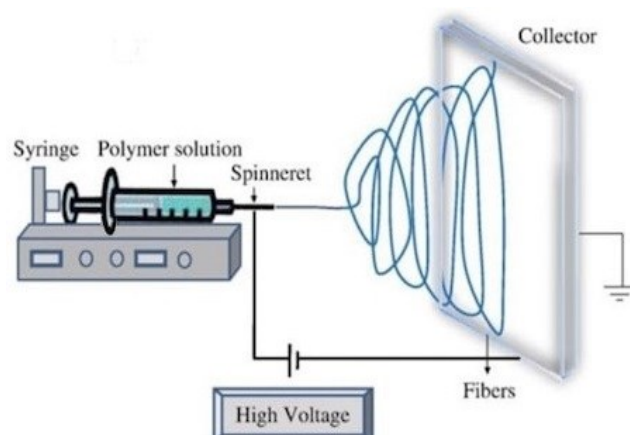


Figura 1.27: Schema dei componenti principali di un'apparecchiatura per l'elettrofilatura

La macchina utilizza il generatore come sorgente di alta tensione per applicare una certa polarità alla soluzione polimerica, la quale viene così accelerata verso il collettore, solitamente una lastra metallica o un cilindro rotante.

La soluzione, caricata nella siringa, viene spinta fino all'estremità dell'ago, grazie ad una pompa da infusione, formando una goccia di soluzione a causa della tensione superficiale. Il campo elettrostatico applicato carica la superficie del liquido e quando questa raggiunge un valore critico le forze repulsive, generate da cariche dello stesso segno, superano le forze di coesione e si genera il getto.

### 1.5.3 I parametri che influenzano il processo

Il processo di elettrofilatura e la morfologia delle fibre sono fortemente influenzati da diversi fattori. I più importanti sono:

- La concentrazione della soluzione polimerica: questa gioca un ruolo importante nella formazione delle fibre durante il processo perché è fortemente correlata alla viscosità della soluzione, da cui dipende la morfologia delle nanofibre [40]. Quando la viscosità è molto bassa si possono ottenere micro o nano particelle invece che fibre: avviene il cosiddetto processo di elettronebulizzazione [41]. Aumentando la concentrazione del polimero si ha il passaggio da particelle a fibre. È stato osservato che per valori di viscosità inferiori a quello ideale le fibre presentano dei rigonfiamenti, detti "beads", ovvero dei grumi di polimero che rappresentano dei difetti e pregiudicano la qualità della nanofibra. (Fig. 1.28) [42].

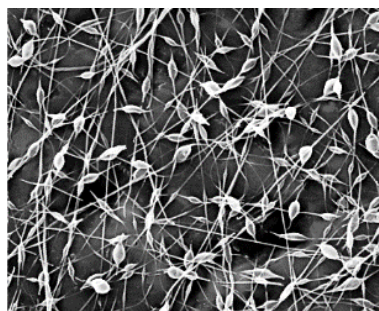


Figura 1.28: Esempio di nanofibre con beads [42]

Una concentrazione troppo elevata, invece, causa diversi problemi al processo, in quanto un aumento di viscosità rende più difficile la movimentazione della soluzione e le fibre elettrofilate non possiedono più dimensioni nanometriche, ma diametri dell'ordine delle decine di micron;

- La portata della soluzione polimerica: è un altro parametro fondamentale. In generale, è consigliata una portata non troppo elevata in modo tale da evitare che gocce di soluzione arrivino al collettore. Dagli studi di Yuan et al. [43] emerge, inoltre, come ad una portata molto alta corrisponde una maggiore possibilità di formazione di fibre grossi con beads, mentre con un flusso basso si ha la formazione di fibre lisce e sottili;
- La tensione applicata: solo una tensione superiore ad un certo valore di soglia permette la formazione del cono di Taylor e la generazione del getto polimerico. In vari articoli sono stati studiati gli effetti della variazione di tensione sul diametro delle nanofibre; l'effetto sui diametri spesso è divergente. A titolo esemplificativo, Zhang et al. [44] hanno osservato come una tensione più alta faciliterebbe la formazione di fibre con diametri maggiori. In altri articoli, al contrario, emerge che l'applicazione di un elevato voltaggio aumenta la forza elettrostatica repulsiva del getto che si traduce in fibre con diametro più piccolo [43];
- La distanza ago-collettore: anch'essa influenza il diametro delle fibre e la loro morfologia. Quando la distanza è piccola, e di conseguenza il tempo di volo non è sufficiente a permettere al solvente di evaporare completamente, non si ha la formazione di fibre completamente asciutte, mentre se la distanza è troppo grande le fibre possono presentare il difetto dei beads [45]. Di conseguenza è necessario trovare la distanza ottimale per giungere ad una buona qualità delle fibre;
- Il diametro dell'ago: all'estremità dell'ago si forma il cono di Taylor e si osserva come ad un diametro dell'ago inferiore corrisponda, di conseguenza, un cono di Taylor più piccolo e quindi un diametro minore delle fibre [44]. Bisogna tenere in considerazione però che l'uso di aghi con diametro molto piccolo può rendere il processo difficoltoso a causa della viscosità della soluzione, inoltre aumenta la probabilità che l'ago possa otturarsi.
- Le condizioni ambientali: parametri come temperatura e umidità possono influire, anche notevolmente, sul processo di elettrofilatura. Supaphol et al. [46] hanno osservato che una temperatura maggiore causa un assottigliamento delle fibre. hanno osservato anche l'influenza dell'umidità e in particolare un abbassamento dell'umidità favorisce l'evaporazione del solvente durante il processo. D'altra parte, un aumento dell'umidità porta all'ottenimento di fibre più spesse perché le cariche elettriche sono meno intense e di conseguenza le forze responsabili dell'allungamento delle fibre sono

più deboli [46];

## 1.6 Proprietà di NBR e PCL

NBR è la sigla della gomma acrilonitrile-butadiene. Questa è un copolimero formato da due monomeri principali: l'acrilonitrile e il butadiene (Fig. 1.29). Questi hanno proprietà differenti e le caratteristiche complessive della gomma sono la loro combinazione.

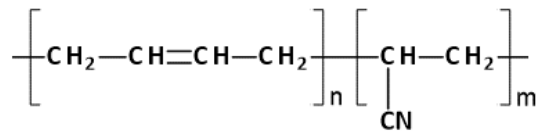


Figura 1.29: Unità ripetitiva del NBR

Il polibutadiene è uno dei primi elastomeri ad essere stato inventato. È molto simile alla gomma naturale ed adatto ad usi che prevedano l'esposizione a basse temperature, vista la temperatura di transizione vetrosa di  $-106^\circ\text{C}$ , ha una bassa permeabilità all'aria, ed è resistente all'invecchiamento. L'acrilonitrile è un derivato dell'acido acrilico, e a causa della presenza del gruppo CN, i suoi composti sono molto impermeabili ad oli ed idrocarburi [47]. Il copolimero formato da butadiene e acrilonitrile possiede delle ottime proprietà che gli ha permesso di raggiungere negli anni un ruolo centrale nell'industria delle gomme, infatti ha un'ottima impermeabilità a gas, oli, idrocarburi, una grande resistenza all'invecchiamento, e un'ampia finestra di temperature d'uso, infatti è utilizzabile sia a basse che ad alte temperature. Tuttavia ha scarsa resistenza ai solventi polari come chetoni, esteri, solventi aromatici, e, inoltre, a causa della presenza di legami insaturi nelle catene di butadiene la resistenza agli agenti atmosferici, quali ossigeno, è piuttosto scarsa, si preferisce, infatti, nella maggior parte delle applicazioni evitare il contatto con l'aria [48].

La percentuale di acrilonitrile (ACN) può variare tra il 18% e il 50% ed è il principale criterio per differenziare le proprietà del NBR. In particolare, all'aumentare dell'ACN si ottiene un sensibile miglioramento della resistenza agli oli e idrocarburi, una maggiore impermeabilità ai gas e all'aria, migliore resistenza a trazione, resistenza all'abrasione e resistenza al calore e all'invecchiamento. D'altra parte si ha un peggioramento di velocità di polimerizzazione, flessibilità alle basse temperature e resilienza [49].

Il contenuto di acrilonitrile presente nella gomma influisce sulla sua temperatura di transizione vetrosa: come si vede in Fig. 1.30 la Tg aumenta all'aumentare della percentuale di ACN [50].

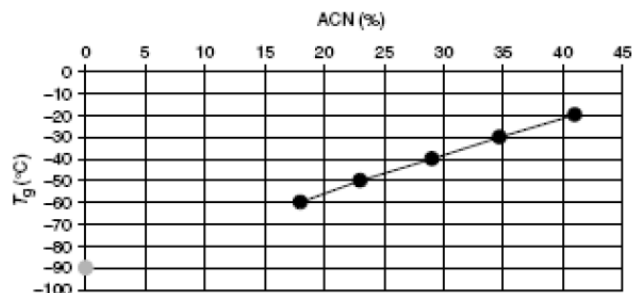


Figura 1.30: Influenza della % di acrilonitrile sulla Tg

Esistono vari modi per migliorare alcune proprietà dell’NBR, come ad esempio l’aggiunta di acido carbossilico, fino ad un massimo del 10% che produce un polimero più resistente a trazione, allo strappo e all’abrasione, si ha però un aumento della deformazione permanente, una diminuzione della resistenza all’acqua e della resilienza e un generale peggioramento delle proprietà alle basse temperature [51].

Il PCL, o poli-ε-caprolattone (Fig. 1.31), è un poliesteri sintetico biodegradabile, dotato di buone caratteristiche di biocompatibilità, infatti la maggior parte delle applicazioni sfruttano proprio questa sua caratteristica.

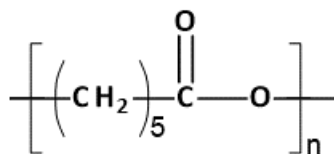


Figura 1.31: Unità ripetitiva del PCL

Possiede però anche altre qualità molto importanti a livello industriale, infatti ha un’ottima processabilità, vista la sua bassa viscosità, ha un’elevata stabilità termica, discrete proprietà meccaniche, un buon grado di cristallinità, pari a circa il 50%, e una buona resistenza nei confronti del cloro, degli olii, dell’acqua e dei solventi in genere [52]. Possiede una temperatura di fusione di 60°C, una Tg di -60°C e una temperatura di decomposizione di 360 °C [53]. Quindi a temperatura ambiente presenta la componente amorfa allo stato gommoso.

La sintesi del PCL può avvenire attraverso differenti meccanismi di polimerizzazione: anionica, cationica, radicalica e di coordinazione [54]. Il tipo di reazione di polimerizzazione influisce su alcune caratteristiche come peso molecolare, indice di polidispersità e natura dei gruppi terminali. Il PCL generalmente viene preparato per apertura del ciclo dell’ε-caprolattone, tramite una reazione detta “ring opening polymerization” (ROP), usando un alcool come iniziatore e in presenza di un centro di coordinazione metallico, solitamente alcossidi metallici (Fig. 1.32) [55].

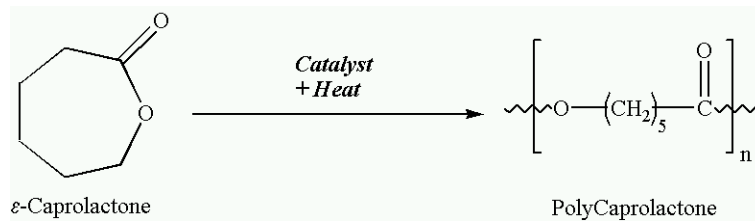


Figura 1.32: Schema della reazione ROP di sintesi del PCL

La polimerizzazione è di tipo anionica “vivente” e questo permette di controllare la lunghezza delle catene e la polidispersità regolando semplicemente la quantità di monomero introdotto rispetto all’ iniziatore.

Questi due materiali si prestano molto bene a migliorare le proprietà dei CFRP laminati, in particolare, come detto nel paragrafo 1.4, la capacità di damping può essere migliorata tramite un sistema di controllo passivo costituito da un materiale smorzante gommoso. L’NBR essendo una gomma possiede proprietà viscoelastiche e di conseguenza si candida come un possibile materiale consono a questo utilizzo. L’introduzione di un materiale esterno tra le lamine di un composito, però genera sempre una diminuzione delle proprietà meccaniche. Di conseguenza la scelta del materiale viscoelastico da introdurre deve essere vista anche in funzione del problema della delaminazione del composito. In conseguenza di ciò il PCL, come visto nel paragrafo 1.3.3, è stato molto studiato per applicazioni di rinforzo contro la delaminazione, ottenendo ottimi risultati [24].

## Capitolo 2

### SCOPO DELLA TESI

I CFRP, compositi in fibra di carbonio a matrice polimerica, possiedono ottime proprietà meccaniche, paragonabili o, addirittura superiori, a quelle dei materiali convenzionali come l'acciaio. Rispetto ai metalli, a parità di prestazioni meccaniche, permettono di produrre manufatti estremamente leggeri, grazie alla loro densità relativamente bassa. Ciò è particolarmente apprezzato in tutti quei settori in cui il contenimento del peso è un fattore chiave. L'utilizzo dei materiali compositi negli anni è perciò notevolmente aumentato, soprattutto nell'industria aeronautica, automobilistica e sportiva, poiché a fronte di pesi minori corrispondono risparmi in consumo di carburante e/o in prestazioni raggiungibili [3]. I CFRP, a fronte degli innumerevoli vantaggi offerti, però, non possiedono buone proprietà di damping, ovvero di smorzamento delle vibrazioni, comportandosi in tal senso in maniera simile ai materiali metallici; è perciò di grande interesse la ricerca di sistemi per incrementarne lo smorzamento [30]. Recentemente, presso il gruppo di ricerca in cui è stato svolto il presente lavoro di tesi, sono stati prodotti laminati CFRP a matrice epossidica con migliorate proprietà smorzanti, grazie all'aggiunta di membrane nanofibrose tra le lamine di fibra di carbonio. Tali nano-tessuti, ottenuti per elettrofilatura ed inglobati nei compositi in fase di laminazione, sono costituiti da blend di gomma nitrilica (NBR) e policaprolattone (PCL).

Le analisi dinamico-meccaniche (DMA) effettuate sui provini nano-modificati hanno mostrato un efficace miglioramento del damping rispetto ad analoghi provini vergini. A fronte di questi incoraggianti risultati, resta da valutare l'effetto che i nano-rinforzi hanno nei confronti della delaminazione, il principale problema che, per loro natura, affligge i compositi laminati, e che può portare al cedimento strutturale del pezzo per distacco delle lamine costituenti.

Il lavoro svolto nel presente lavoro di tesi è principalmente volto a valutare l'effetto delle suddette membrane, opportunamente preparate variando la % relativa di PCL e NBR, sulla tenacità a frattura interlaminare di Modo I e II, mediante, rispettivamente, test DCB (Double Cantilever Beam) [56] ed ENF (End Notched Flexure) [57] rispettivamente.





## Capitolo 3

### RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 3.1 Soluzioni e blend NBR/PCL

Per poter elettrofilare un polimero da soluzione è necessario che questo sia completamente solubilizzato in un solvente che sia, al contempo, anche compatibile col processo di elettrofilatura; di conseguenza la ricerca di un opportuno sistema solvente è fondamentale per la buona riuscita del processo. I sistemi solvente maggiormente adatti allo scopo sono stati scelti sulla base di prove di solubilizzazione e di elettrofilatura condotte in precedenza. Per solubilizzare la gomma nitrilica (NBR) è stato utilizzato DMAc (dimetilacetammide), mentre per disciogliere il policaprolattone (PCL) è stata utilizzata una miscela di cloroformio e DMF (dimetilformammide) 1:1 in peso. Il Nylon è stato disciolto in una miscela di TFA (acido trifluoroacetico) e acetone 1:1 vol.

Il sistema solvente, come detto, deve essere adatto al processo di elettrofilatura: le sue proprietà influiscono sia sul processo, sia sulla qualità delle nanofibre prodotte. I solventi citati possiedono tutte le caratteristiche necessarie: sufficiente conducibilità elettrica, una volatilità abbastanza elevata (tale da ottenere fibre asciutte senza portare però all'asciugatura alla punta dell'ago) ed una viscosità accettabile.

La gomma nitrilica, come descritto nel capitolo introduttivo, è largamente utilizzata nei compositi per migliorarne le proprietà smorzanti, sfruttando la sua elevata capacità di damping. Questa, però, possiede una temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) che è notevolmente inferiore alla temperatura ambiente. Di conseguenza, in mancanza di una reticolazione chimica, la struttura nanofibrosa, seppure inizialmente ottenibile a fronte della opportuna messa a punto dei parametri di processo, non viene mantenuta nel tempo: le nanofibre, infatti, tendono a coalescere le une alle altre, formando un film in pochi minuti. La scelta di preparare delle miscele (blend) di NBR con un secondo polimero si è resa quindi necessaria per ottenere, tramite elettrofilatura, una struttura nanofibrosa stabile nel tempo. Allo scopo, è stato scelto il PCL in quanto possiede buona compatibilità con la resina epossidica, le miscele con NBR risultano stabili e, di fondamentale importanza, presenta una temperatura di fusione superiore alla temperatura ambiente che permette di conferire rigidità alla struttura nanofibrosa. Le mescole (blend) NBR/PCL sono, inoltre,

miscibili in qualsiasi proporzione, permettendo di produrre filati costituiti dai due polimeri nelle proporzioni desiderate e, quindi, di modulare le proprietà delle membrane nanofibrose con estrema precisione.

Le soluzioni di NBR e PCL sono state preparate solubilizzando i polimeri in fiale con tappo a tenuta ermetica per evitare l'evaporazione dei solventi più volatili, modificando così le concentrazioni. Le blend sono state preparate mescolando le suddette soluzioni nelle adeguate proporzioni. Prima di essere elettrofilate, queste soluzioni sono state lasciate in agitazione magnetica per minimo un'ora, per essere certi di avere miscele perfettamente omogenee. In Tabella 3.1 sono riportate le soluzioni e le blend preparate.

Tabella 3.1: Riepilogo composizioni di soluzioni e blend preparati

| Soluzione/blend | Conc. Tot. (%wt) | NBR (%wt) | PCL (%wt) | Nylon (%wt) | Sistema Solvente              |
|-----------------|------------------|-----------|-----------|-------------|-------------------------------|
| S-NBR           | 10               | 10        | ---       | ---         | DMAc                          |
| S-PCL           | 10               | ---       | 10        | ---         | CHCl <sub>3</sub> /DMF 1:1 wt |
| S-20/80bl       | 10               | 2         | 8         | ---         | DMAc, CHCl <sub>3</sub> , DMF |
| S-40/60bl       | 10               | 4         | 6         | ---         | DMAc, CHCl <sub>3</sub> , DMF |
| S-60/40bl       | 10               | 6         | 4         | ---         | DMAc, CHCl <sub>3</sub> , DMF |
| S-80/20bl       | 10               | 8         | 2         | ---         | DMAc, CHCl <sub>3</sub> , DMF |
| S-NYLON         | 12               | ---       | ---       | 12          | TFA/acetone 1:1 vol           |

Le sigle assegnate sono funzionali all'identificazione della loro composizione. Il prefisso "S" indica che si tratta di una soluzione. Nel caso delle blend, identificate dal suffisso "bl", i valori vanno interpretati nel seguente modo: il primo numero indica la percentuale, in peso, di NBR sulla quantità totale di polimero presente, il secondo quella di PCL.

### 3.2 Elettrofilatura: produzione delle membrane ed analisi morfologica delle nanofibre

Il processo di elettrofilatura è fortemente influenzato dai parametri illustrati in dettaglio nel Paragrafo 1.5.3 del capitolo introduttivo. Perciò è richiesto un lungo ed attento studio volto all'ottimizzazione dei parametri di processo, con lo scopo di ottenere un procedimento che sia il più solido possibile, fibre prive di difetti e, se possibile, un'elevata produttività.

La macchina utilizzata, riportata in Fig. 3.1, possiede una testa traslante dotata di quattro aghi collegati, tramite dei tubi in Teflon, alle rispettive siringhe alloggiato sulla pompa; la configurazione multiago consente di avere una buona produttività.

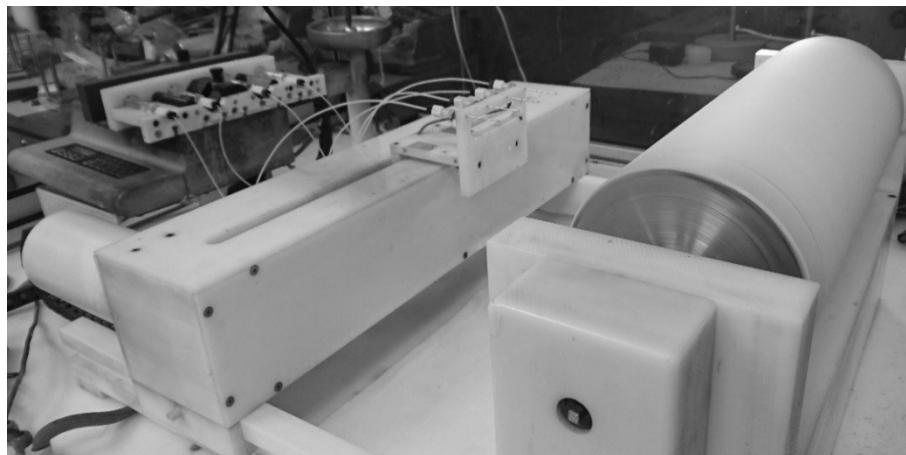


Figura 3.1: Macchina utilizzata per l'elettrofilatura

Il blocco aghi, capace di traslare orizzontalmente, permette di avere una distribuzione uniforme delle nanofibre sul collettore. Quest'ultimo, costituito da un cilindro metallico rotante collegato alla terra elettrica del sistema, è rivestito con un foglio di carta politenata per la raccolta del filato e per consentire, successivamente, il distacco del tessuto nanofibroso dal supporto. Il moto del blocco aghi unito alla rotazione del rullo, aventi velocità impostabili dall'operatore, permettono di ottenere membrane delle dimensioni desiderate (fino al formato A3) e caratterizzate da una buona uniformità di spessore. Tramite delle guide è possibile regolare la distanza ago-collettore. Tutta la strumentazione è posta in una teca dotata di aspirazione al fine di evitare la dispersione nell'ambiente esterno dei solventi evaporati durante il processo. I principali parametri di processo, eccetto la portata, sono controllati e regolabili tramite un sistema computerizzato. I parametri sperimentali utilizzati per il processo di elettrofilatura sono stati scelti in modo da ottenere nanofibre aventi dimensioni ed orientazione desiderate e prive di difetti (beads). La membrana, a filatura ultimata, viene poi smontata dal rullo di raccolta (Fig. 3.2) e ancorata alle estremità per evitare fenomeni di contrazione delle fibre con conseguente macroscopico restringimento.



Figura 3.2: Membrana ottenuta tramite electrospinning, ancorata alle estremità per evitare fenomeni di restringimento.

### 3. Risultati e discussione

---

In Tabella 3.2 sono riportati i parametri di processo (portata, potenziale, distanza ago-collettore, campo elettrostatico C.E.) ed ambientali (temperatura e umidità relativa RH, non controllabili) impiegati per l'elettrofilatura delle soluzioni riportate in Tabella 3.1.

Tabella 3.2: Riepilogo dei parametri di elettrofilatura

| Membrana  | Soluzione | Portata (mL/h) | Potenziale (kV) | Distanza (cm) | C. E. (kV/cm) | Temperatura (°C) | RH (%) |
|-----------|-----------|----------------|-----------------|---------------|---------------|------------------|--------|
| N-NBR     | S-NBR     | 0,78           | 18,3            | 13            | 1,4           | 24               | 30     |
| N-PCL     | S-PCL     | 0,70           | 13,3            | 15            | 0,9           | 22               | 21     |
| N-20/80bl | S-20/80bl | 0,74           | 17,3            | 13            | 1,1           | 23               | 31     |
| N-40/60bl | S-40/60bl | 0,63           | 17,3            | 13            | 1,1           | 24               | 26     |
| N-60/40bl | S-60/40bl | 0,60           | 15,5            | 13            | 1,2           | 23               | 30     |
| N-80/20bl | S-80/20bl | 0,62           | 18,5            | 13            | 1,4           | 24               | 30     |
| N-NYLON   | S-NYLON   | 0,15           | 20,5            | 18            | 1,1           | 25               | 26     |

Le sigle assegnate sono funzionali all'identificazione della composizione delle membrane. Il prefisso "N" indica che si tratta di tessuto nanofibroso. Nel caso delle blend, identificate dal suffisso "bl", i valori vanno interpretati nel seguente modo: il primo numero indica la percentuale, in peso, di NBR presente nella nanofibra, il secondo quella di PCL.

La rotazione del rullo è stata impostata in tutti i casi ad una velocità di 60 rpm, in modo tale che questa sia sufficiente ad avere una raccolta uniforme delle nanofibre, senza però indurre loro un'orientazione lungo una direzione preferenziale. Infatti, per lo scopo di rinforzo dei CFRP laminati, è importante che la distribuzione delle nanofibre sia di tipo casuale. In questo modo la membrana, oltre a risultare più porosa e di conseguenza più facilmente impregnabile dalla resina, esplica la propria azione di rinforzo in maniera isotropa nel piano.

I parametri di processo (portata, potenziale e distanza ago-collettore) sono stati scelti al fine di garantire la formazione di fibre dal diametro nanometrico, prive di beads, e capaci di dar luogo ad un processo stabile nel tempo che renda minimo l'intervento dell'operatore.

Sebbene tutti i parametri citati siano modificabili in maniera indipendente l'uno dall'altro, l'effetto complessivo che hanno sia sul processo che sulla morfologia della nanofibra mostra una forte interdipendenza degli uni dagli altri. Infatti potenziale e distanza ago-collettore determinano il campo elettrostatico, il quale rappresenta la forza trainante del processo di elettrofilatura. L'entità del campo elettrostatico necessario è a sua volta

dipendente dalla portata impostata. Quest'ultima, sebbene sia desiderabile mantenerla ad un valore elevato per assicurarsi un'alta produttività, non è però innalzabile oltre una certa soglia senza portare ad instabilità del processo. Gli effetti principalmente osservabili, in tali circostanze, sono il distacco massivo di materiale dall'estremità dell'ago che provoca la formazione di buchi macroscopici sul tessuto nanofibroso e/o l'aumento del diametro della nanofibra. Per questi motivi è preferibile impostare la portata ad un valore non eccessivamente elevato. Le soluzioni in questione, S-NYLON a parte, sono state elettrofilate con portate relativamente elevate, comprese tra gli 0,6 e gli 0,8 mL/ora.

Le membrane ottenute sono state osservate al microscopio elettronico a scansione (SEM) per determinarne morfologia e diametri.

Osservando le immagini della membrana N-NBR (Fig. 3.3), possiamo notare che il materiale raccolto sul collettore non ha forma fibrosa, ma piuttosto tende ad assomigliare ad un film, avente una certa porosità.

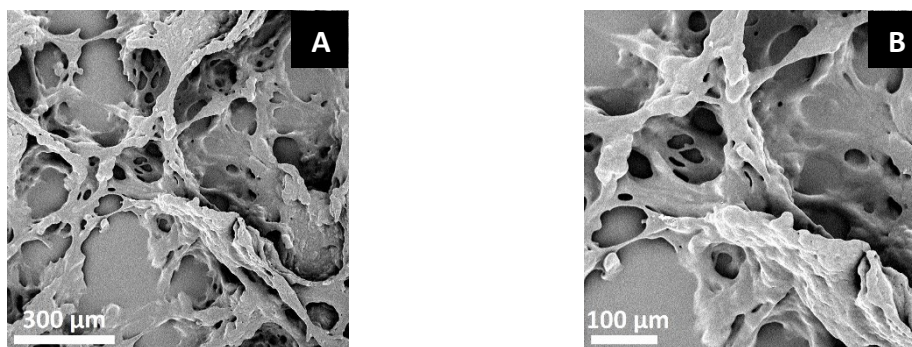


Figura 3.3: Ingrandimenti SEM a 260x (A) e a 500x (B) della membrana N-NBR.

Questo è dovuto al fatto che, come già precedentemente introdotto, l'NBR possiede una temperatura di transizione vetrosa inferiore a quella ambiente e per poter essere solubilizzato ed elettrofilato non è reticolato, quindi, nel tempo le nanofibre tendono a formare un film. La membrana non è stata depositata su carta polietilenata come le altre, ma su carta oleata per facilitarne il distacco. A livello macroscopico, il filato si presenta di color giallastro, colore posseduto dalla gomma di partenza. La membrana ha presentato un forte ritiro dimensionale nel tempo, per questo è stato necessario ancorare i bordi ad un supporto rigido.

Le immagini SEM della membrana N-PCL (Fig. 3.4) mostrano, invece, delle nanofibre di discreta qualità, aventi superfici lisce e disposte casualmente nel piano.

### 3. Risultati e discussione

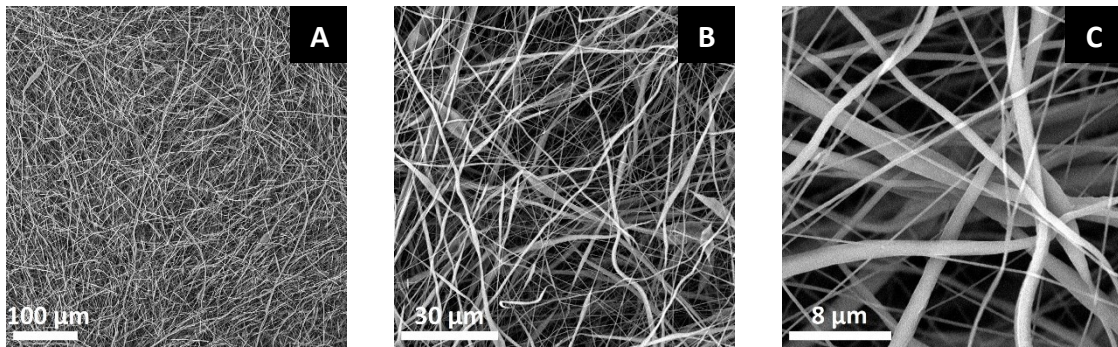


Figura 3.4: Ingrandimenti SEM a 500x (A), 2500x (B) e a 10000x (C) della membrana N-PCL.

Il diametro va da 1,5 µm per quelle più spesse ai 200 nm per quelle più sottili, mostrando quindi un'elevata disomogeneità nei diametri. La membrana si presenta di colore bianco e priva di difetti quali buchi o accumuli di materiale.

La membrana N-20/80bl (Fig. 3.5) è costituita da fibre lisce di elevata qualità, disposte casualmente, aventi diametro compreso tra i 200 nm e il micron. La presenza di un 20%wt di NBR non causa visibili fenomeni di fusione nei punti di contatto. Macroscopicamente, la membrana si presenta molto simile alla N-PCL, quindi di colore bianco e priva di difetti superficiali.

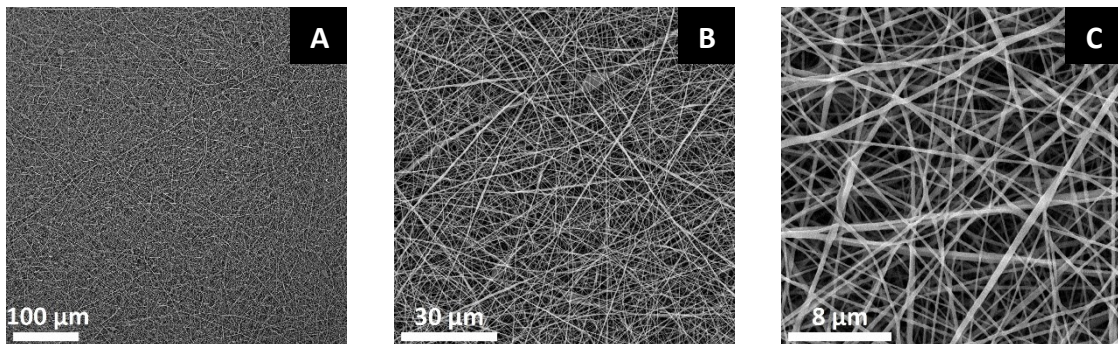


Figura 3.5: Ingrandimenti SEM a 500x (A), 2500x (B) e a 10000x (C) della membrana N-20/80bl.

Le nanofibre della membrana N-40/60bl (Fig. 3.6) si presentano in modo ben diverso rispetto alle precedenti; infatti la presenza di un 40%wt di NBR influisce in una certa misura sulla loro morfologia. Le fibre restano lisce, ma tendono ad unirsi nei punti di contatto;

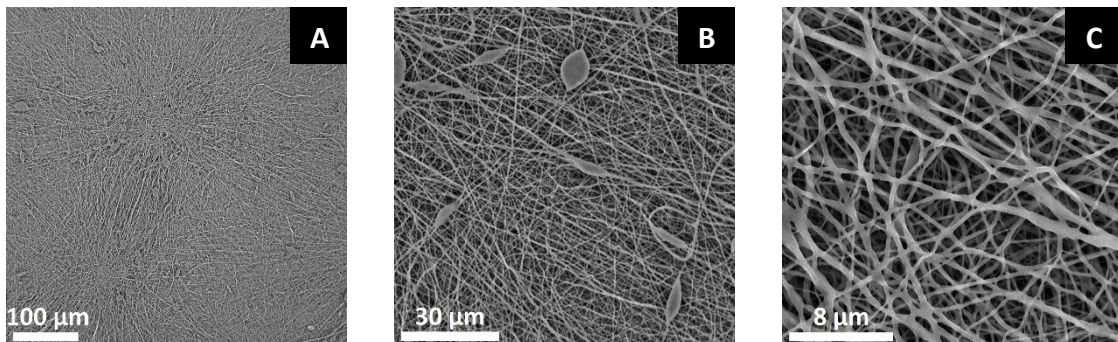


Figura 3.6: Ingrandimenti SEM a 500x (A), 2500x (B) e a 10000x (C) della membrana N-40/60bl.

in questi punti, infatti, i loro bordi non sono più ben definiti e si ha la fusione delle nanofibre.

Il diametro delle fibre va dai 2  $\mu\text{m}$  per quelle più spesse ai 100 nm per quelle più sottili. Possiamo notare anche la presenza di qualche beads, dovuta probabilmente ad un non ideale settaggio delle condizioni di elettrofilatura, nonostante questo la membrana comunque risulta essere di buona qualità. A livello macroscopico la membrana risulta essere senza difetti visibili e di colore bianco. È stato necessario ancorarla ad un supporto rigido per evitarne il restringimento.

La membrana N-60/40bl (Fig. 3.7) presenta un fenomeno di fusione delle fibre ancora più accentuato, a causa dell'elevata frazione in peso di gomma nella blend. Le fibre sono ancora distinguibili, ma nei punti di sovrapposizione sono completamente fuse. Sulla membrana non sono presenti buchi o accumuli di materiale e questa è stata ancorata ad un supporto per evitarne il ritiro dimensionale.

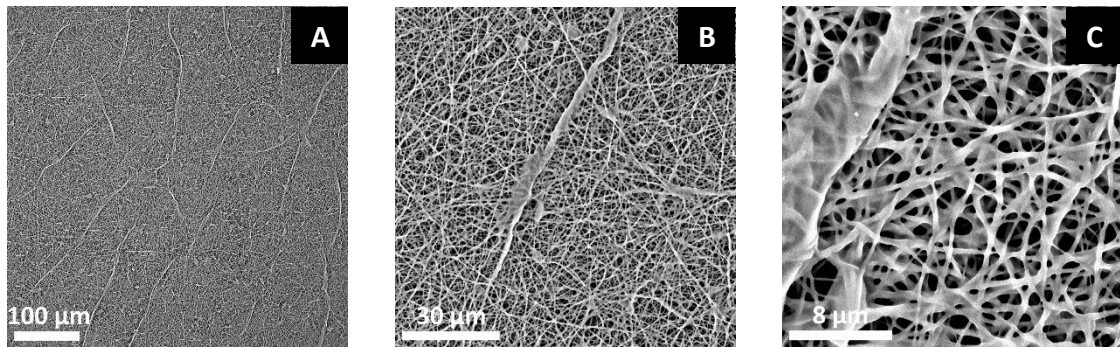


Figura 3.7: Ingrandimenti SEM a 500x (A), 2500x (B) e a 10000x (C) della membrana N-60/40bl.

Le nanofibre presentano un diametro che va da 1  $\mu\text{m}$  per quelle più spesse ai 150 nm per quelle più sottili.

Le immagini SEM della membrana N-80/20bl (Fig. 3.8) mostrano come qui il fenomeno di fusione delle fibre sia più accentuato, seppure sia ancora visibile la struttura nanofibrosa originaria.

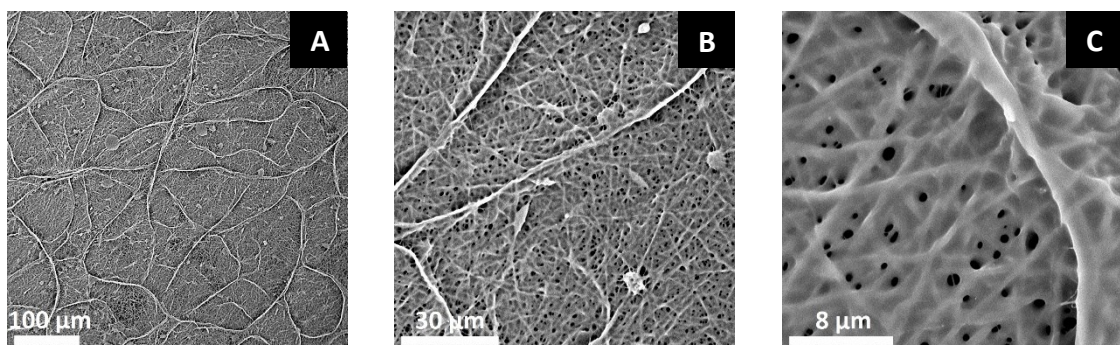


Figura 3.8: Ingrandimenti SEM a 500x (A), 2500x (B) e a 10000x (C) della membrana N-80/20bl.

È da sottolineare come la presenza di un 20% in peso di PCL sia sufficiente a garantire la presenza di una struttura nanofibrosa. Anche questa membrana è stata depositata su carta oleata per favorirne il successivo distacco dal supporto ed i bordi ancorati per evitare

fenomeni di ritiro.

La membrana N-NYLON (Fig. 3.9) è costituita da nanofibre lisce, prive di difetti, aventi diametro medio attorno i 200 nm, indice di una buona ottimizzazione dei parametri del processo. Le fibre sono disposte in maniera casuale e la membrana, a livello macroscopico, si presenta di colore bianco priva di particolari difetti.

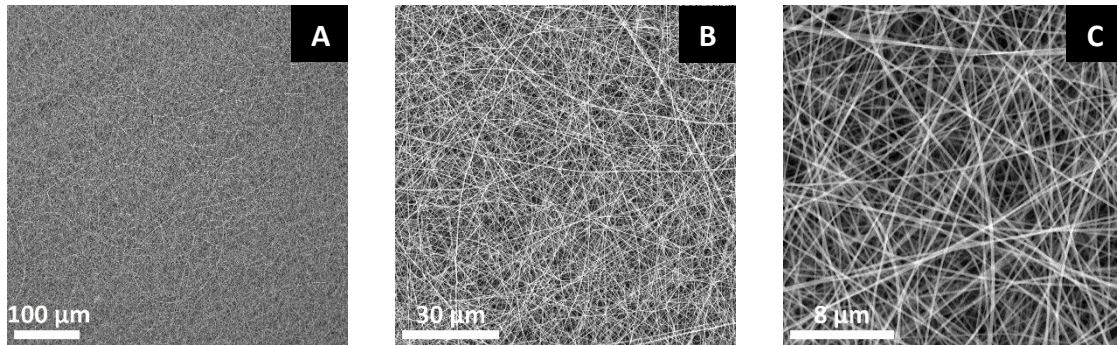


Figura 3.9: Ingrandimenti SEM a 500x (A), 2500x (B) e a 10000x (C) della membrana N-NYLON.

## 3.3 Analisi termica e prove meccaniche dei filati

### 3.3.1 Analisi DSC delle membrane nanofibrose

Il principio di base della DSC (Differential Scanning Calorimetry) consiste nel ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare, si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e un riferimento, mentre i due sono sottoposti ad una temperatura stabilita tramite un programma di riscaldamento. La misura differenziale del sistema permette di studiare il segnale risultante indipendentemente dagli effetti termici esterni al sistema, permettendo di valutare unicamente il comportamento proprio del materiale. Il flusso termico differenziale misurato è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura tra riferimento e campione in analisi. La misurazione del flusso permette di stimare i fenomeni termici che avvengono all'interno del materiale, quali eventi eso- o endotermici, o cambiamenti della sua capacità termica.

In particolare, nel nostro caso questa analisi ha permesso di valutare il fenomeno di fusione del PCL ed ha permesso di calcolare la frazione di fase cristallina. L'analisi DSC è stata eseguita su ciascuna delle membrane prodotte e dai risultati ottenuti, riportati in Tabella 3.3, è stato ricavato il grado di cristallinità del PCL contenuto nelle blend. I campioni sono stati sottoposti a due cicli di riscaldamento controllato a 20 °C/min. In Fig. 3.10 sono riportati i termogrammi DSC relative al primo ciclo di riscaldamento:



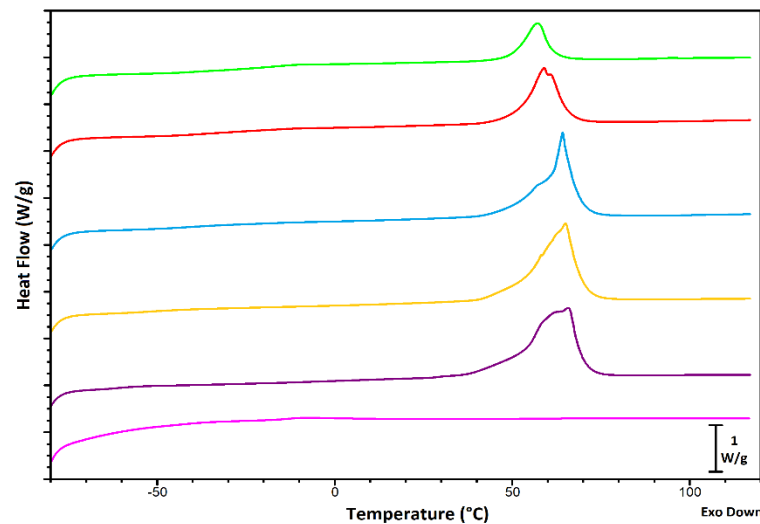


Figura 3.10: Curve DSC in prima scansione delle membrane N-PCL; N-20/80bl; N-40/60bl; N-60/40bl; N-80/20bl; N-NBR.

Le nanofibre di solo PCL presentano una transizione esotermica del primo ordine centrata intorno ai 60°C dovuta alla fusione della fase cristallina del polimero. Questa transizione appare ben visibile anche in tutte le membrane costituite dalla miscela di PCL e NBR, anche a frazione di PCL pari al 20% in peso. Integrando l'area del segnale e mettendola in relazione con la percentuale di PCL presente nel campione, possiamo ricavare il calore realmente generato dal fenomeno di fusione del PCL. Questo permette di comprendere quanto la presenza di un co-componente non cristallino nella miscela modifica la capacità di cristallizzare del polimero. Infatti è ben noto che la cristallizzazione di un polimero è fortemente inibita dalla presenza di altri componenti, tanto più quanto maggiore è la loro frazione. Calcolando il rapporto tra il calore misurato e il calore teorico che si avrebbe nel caso che la frazione di PCL presente fosse cristallina al 100% cristallino, che da letteratura risulta pari a 139.5 J/g [58], si può calcolare la percentuale di cristallinità posseduta dal polimero contenuto nella blend (Tabella 3.3).

Tabella 3.3: Tabella riassuntiva del calcolo della cristallinità.

| Membrana  | PCL % | Calore di fusione (W/g) | Calore di fusione riferito al PCL (W/g) | Grado di cristallinità del PCL % | T <sub>g</sub> (°C) |
|-----------|-------|-------------------------|---|----------------------------------|---------------------|
| N-PCL     | 100   | 70,0                    | 70,0                                    | 50,0                             | -60                 |
| N-20/80bl | 80    | 62,5                    | 78,2                                    | 55,8                             | -51                 |
| N-40/60bl | 60    | 51,5                    | 85,8                                    | 61,3                             | -42                 |
| N-60/40bl | 40    | 37,0                    | 92,4                                    | 66                               | -30                 |
| N-80/20bl | 20    | 20,0                    | 99,9                                    | 71,3                             | -18                 |
| N-NBR     | 0     | ---                     | ---                                     | ---                              | -14                 |

In Fig. 3.11 è riportato in grafico la percentuale di cristallinità del PCL in funzione della percentuale di NBR contenuto nella membrana.

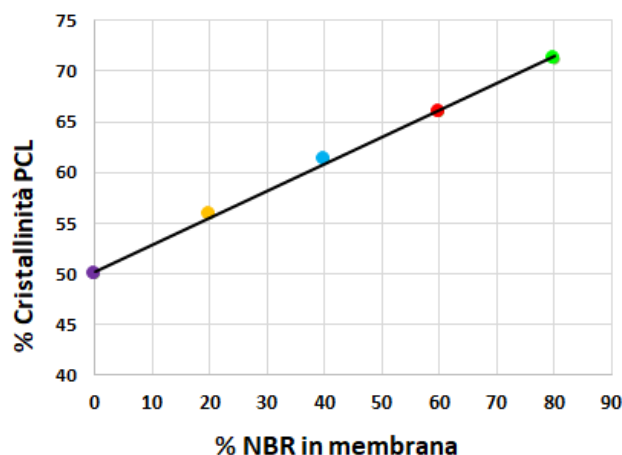


Figura 3.11: Andamento della percentuale di cristallinità del PCL a varie percentuali di NBR nella membrana (0%, 20%, 40%, 60% e 80%).

Contrariamente a quanto aspettato, si osserva un andamento crescente della cristallinità del PCL al diminuire della sua frazione all'interno della miscela. Infatti, la gomma NBR dovrebbe rappresentare un ostacolo allo sviluppo della fase cristallina del PCL, con un effetto tanto più forte quanto più è alta la percentuale del secondo polimero. Si può perciò ipotizzare che la presenza di gomma porti ad un aumento della cristallinità, fungendo probabilmente da agente nucleante. Questo effetto è però di grande interesse, perché lo sviluppo di una elevata fase cristallina permette di ottenere un tessuto-non-tessuto nanofibroso facilmente manipolabile anche per basse quantità di PCL.

Analizzando i valori delle  $T_g$  delle varie serie, si può osservare come sia presente un unico valore anche per le blend che aumenta all'aumentare del contenuto di NBR. Questo porta ad ipotizzare che le fasi amorphe dei due polimeri si mescolino a formare una vera e propria lega polimerica miscibile. In studi futuri questo fenomeno e l'aumento di cristallinità del PCL in relazione alla % di NBR delle blend verranno approfonditi (es. studi ai raggi X).

#### **3.3.2 Proprietà meccaniche dei tessuti nanofibrosi: prove di trazione**

Per valutare le proprietà meccaniche delle singole membrane, queste sono state sottoposte a prove di trazione. Bisogna precisare che i risultati di queste prove sono influenzati dalla natura stessa delle membrane nanofibrose, ovvero dalla loro significativa quantità di vuoti. Di conseguenza, con queste prove si valutano le proprietà meccaniche delle membrane nel complesso, non il materiale in sé. Infatti quando si mette in trazione una membrana la forza non è necessariamente orientata lungo l'asse della nanofibra,

quindi non si stanno misurando né le proprietà meccaniche del materiale costituente la nanofibra, né le proprietà meccaniche della singola fibra, ma l'effetto risultante di quello specifico assemblaggio di nanofibre.

Sono state investigate solo le membrane N-PCL, N-20/80bl, N-40/60bl e N-60/40bl in quanto i tappetini N-NBR e N-80/20bl non posseggono sufficiente rigidità per essere maneggiati e inseriti tra gli aggraffaggi della macchina di trazione. Poiché i tessuti nanofibrosi sono particolarmente delicati e la loro manipolazione è difficoltosa, questi sono stati incollati su cornici di carta in modo da facilitarne la manipolazione ed il corretto montaggio negli aggraffaggi della macchina. La presenza della cornice di carta evita inoltre un eventuale eccessivo pretensionamento della membrana in fase di montaggio del campione. Le cornici vengono tagliate prima dell'avvio della prova in modo che non influiscano sulla misurazione. Per ciascun tessuto nanofibroso sono stati testati 5 provini.

In Fig. 3.12 è mostrato il taglio della cornice di un provino montato sulla macchina.

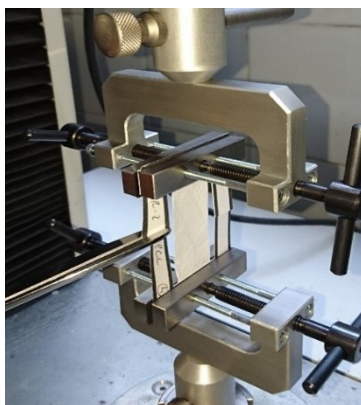


Figura 3.12: Taglio della cornice di supporto.

La riproducibilità delle prove all'interno di ogni serie si è dimostrata molto buona, ovvero gli andamenti delle curve sono fortemente sovrapponibili, come mostrato a titolo esemplificativo per la serie N-20/80bl (Fig. 3.13).

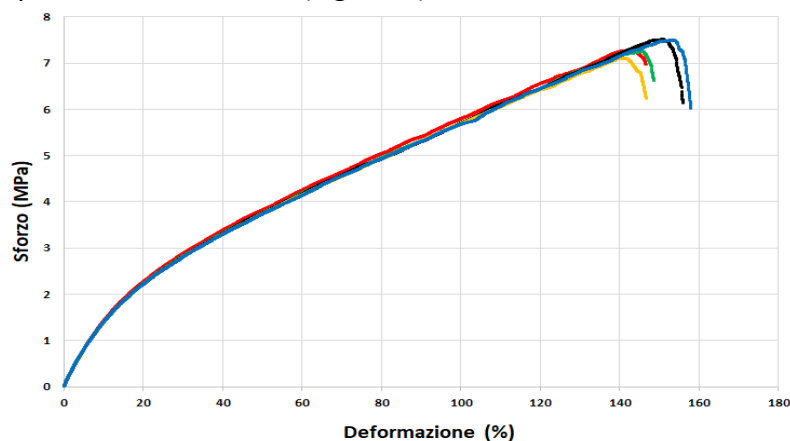


Figura 3.13: Grafico sforzo/deformazione dei 5 provini della serie N-20/80bl.

### 3. Risultati e discussione

Vista la buona riproducibilità delle misure, a titolo di esempio, un campione di riferimento è stato selezionato per ogni set e lo si è confrontato con gli altri: in Fig. 3.14 è mostrato l'andamento dello sforzo in funzione della deformazione percentuale dei provini testati.

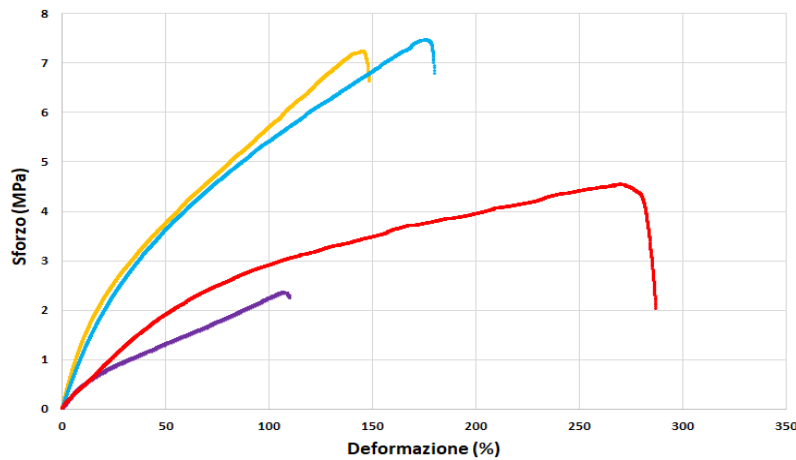


Figura 3.14: Andamento delle curve di sforzo/deformazione relative ai provini N-PCL; N-20/80bl; N-40/60bl; N-60/40bl.

Si osserva, innanzitutto, che la membrana N-PCL è meno tenace rispetto alle blend, in quanto costituita interamente da un materiale semicristallino. Gli altri campioni, invece, possiedono una tenacità a rottura, ovvero la capacità di assorbire energia di deformazione prima della rottura, molto maggiore rispetto al solo PCL, e questa proprietà è conferita dalla gomma NBR. Si può notare infatti come la tenacità dei provini delle blend sia da 4 volte, per la serie N-20/80bl, fino a 5 volte e 5,5 volte per le serie N-40/60bl e N-60/40bl, maggiore di quella del provino in solo PCL. Bisogna ricordare inoltre che i tessuti nanofibrosi possiedono, per loro natura, una elevata porosità, ovvero una grande presenza di vuoti al loro interno. Per tenerne conto, è stata effettuata anche una normalizzazione della forza misurata rispetto alla massa del campione; in Fig. 3.15 sono mostrate le curve normalizzate, in funzione della deformazione percentuale dei medesimi provini considerati.

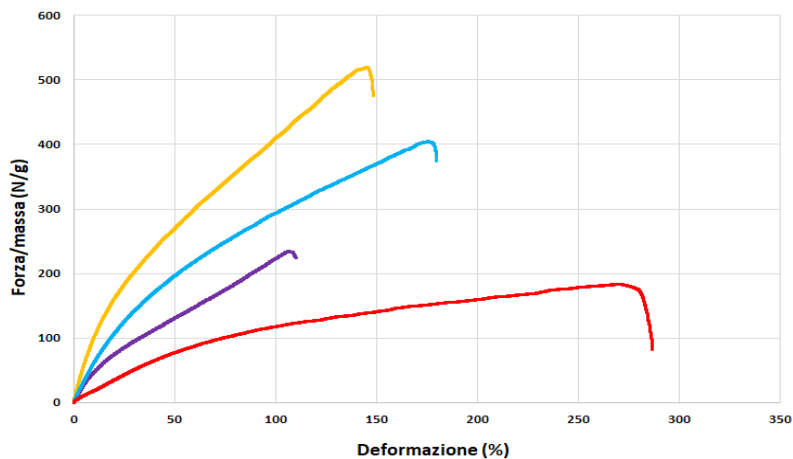


Figura 3.15: Forza/massa in funzione della % Deformazione dei provini: N-PCL; N-20/80bl; N-40/60bl; N-60/40bl.

In questo modo si ha una visione più realistica delle proprietà meccaniche possedute dai tappetini nanofibrosi. Poiché quindi questo differente modo di esprimere i risultati risulta essere più veritiero è stato calcolato un secondo tipo di modulo, espresso in N/g, che per brevità chiameremo “modulo in massa”.

In Tabella 3.4 sono riportati i principali risultati sperimentali ottenuti mediante le prove di trazione:

Tabella 3.4: Tabella riassuntiva dei risultati delle prove di trazione sulle membrane nanofibrose.

| Provino   | Modulo Elastico (MPa) | Modulo in massa (N/g) | Deformazione a rottura (%) |
|-----------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| N-PCL     | 0,055                 | 5,4                   | 107                        |
| N-20/80bl | 0,17                  | 11,9                  | 146                        |
| N-40/60bl | 0,11                  | 6,2                   | 176                        |
| N-60/40bl | 0,05                  | 2,1                   | 271                        |

In Fig. 3.16 sono riportati in grafico i valori di modulo elastico e modulo in massa mostrati nella precedente tabella.

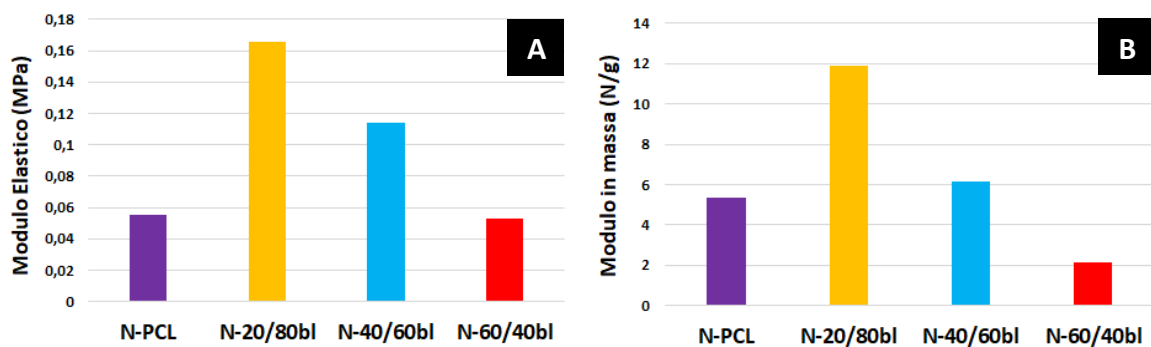


Figura 3.16: Grafici riassuntivi dei valori del (A) modulo elastico e (B) modulo in massa delle serie testate.

È interessante sottolineare come il modulo elastico del provino di N-PCL sia inferiore a quello delle varie blend. Questo lo si può spiegare ricordando che le nanofibre sono disposte casualmente, quindi in realtà, tramite questa analisi si valuta quanto queste riescono, pur non essendo allineate lungo la direzione del carico, a trasferirlo fra loro grazie alla presenza di concatenamenti e ad eventuali punti di giunzione. Nelle blend, grazie alla presenza di gomma, le nanofibre nei punti di contatto tendono ad unirsi, e di conseguenza presentano proprietà meccaniche migliori del tappetino N-PCL in cui tale fenomeno non è presente. Se si osservano i risultati dei moduli in massa si può notare come la differenza tra le membrane N-PCL e N-40/60bl si riduce, questo si può spiegare considerando l’apporto della porosità alle proprietà della membrana. In questo caso, quindi, poiché le due membrane possiedono porosità differente e in particolare quella della membrana N-PCL è molto maggiore, nel momento in cui si effettua la normalizzazione, i moduli dei due

### 3. Risultati e discussione

---

materiali che prima erano molto differenti, tendono ad avvicinarsi.

Per avvalorare la tesi che il modulo elastico più elevato posseduto dalle blend sia dovuto all'unione delle nanofibre nei punti di contatto, sono stati preparati dei film per solvent casting a partire dalle soluzioni S-PCL, S-20/80bl e S-40/60bl, ottenendo i film F-PCL, F-20/80bl e F-40/60bl rispettivamente, e sottoposti a prova di trazione.

In Fig. 3.17 sono mostrate le curve sforzo/deformazione di questi ultimi.

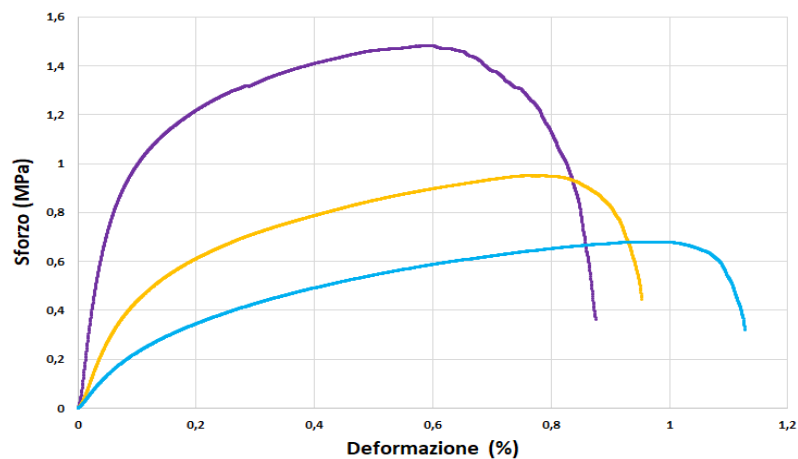


Figura 3.17: Curve sforzo/deformazione dei film F-PCL; F-20/80bl; F-40/60bl.

Anche in questo caso è stato calcolato il rapporto forza/massa del provino e riportato in grafico in funzione della deformazione percentuale (Fig. 3.18):

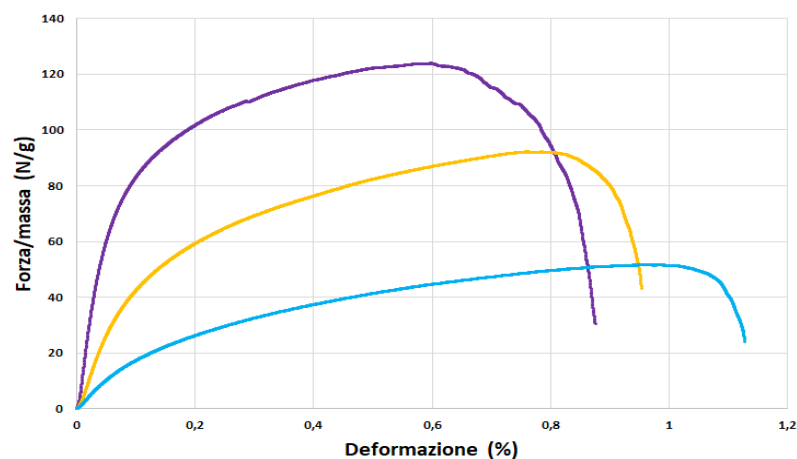


Figura 3.18: Forza/massa in funzione della % Deformazione. Le curve sono rispettivamente: F-PCL; F-20/80bl; F-40/60bl.

Osservando le curve dei grafici in Fig. 3.17 e in Fig. 3.18, si può notare come per questi provini gli andamenti siano molto simili, a differenza di quanto avviene per i tessuti nanofibrosi. Questo è dovuto al fatto che nel caso dei film si misura un materiale massivo, in cui non vi è l'influenza dei vuoti.

In Tabella 3.5 sono riportati i principali valori ricavati dalle prove di trazione dei film ottenuti per solvent casting delle blend polimeriche.

Tabella 3.5: tabella riassuntiva dei risultati delle prove di trazione sui film.

| Provino   | Modulo Elastico (MPa) | Modulo in massa (N/g) | Deformazione a rottura (%) |
|-----------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| F-PCL     | 0,20                  | 16,7                  | 60                         |
| F-20/80bl | 0,06                  | 6,2                   | 78                         |
| F-40/60bl | 0,03                  | 2,4                   | 99                         |

Possiamo vedere quindi come nel caso dei film siano rispettate le previsioni, ovvero il film con il maggiore tenore di PCL possiede il modulo elastico maggiore, che diminuisce all'aumentare della presenza di gomma (Fig. 3.19).

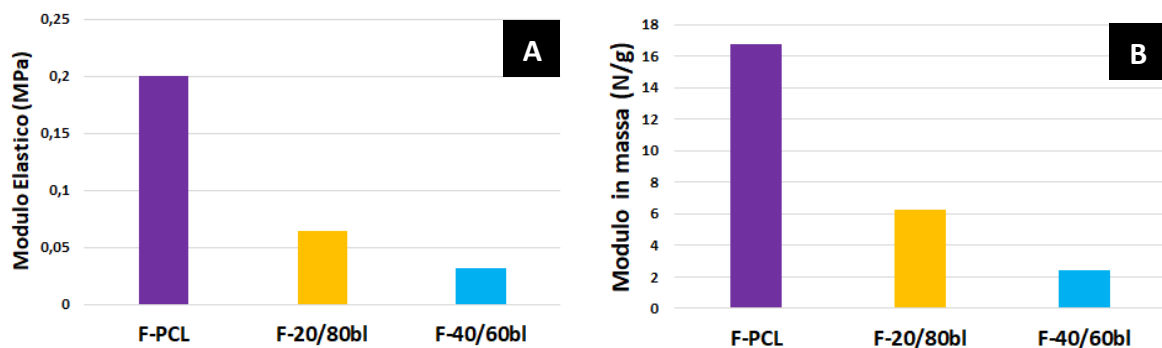


Figura 3.19: Grafici riassuntivi dei valori di (A) modulo elastico e (B) modulo in massa delle serie di film Il PCL, essendo un polimero semicristallino, presenta una fase cristallina responsabile in larga misura dalle migliori proprietà meccaniche esibite dal polimero; di conseguenza maggiore è il tenore di PCL, maggiore è il modulo.

Confrontando i valori del modulo elastico ottenuti per le due serie di campioni, nanofibre e film (Fig. 3.20), possiamo notare come il campione di PCL presenti una notevole differenza se misurato in forma di membrana nanofibrosa o come film.

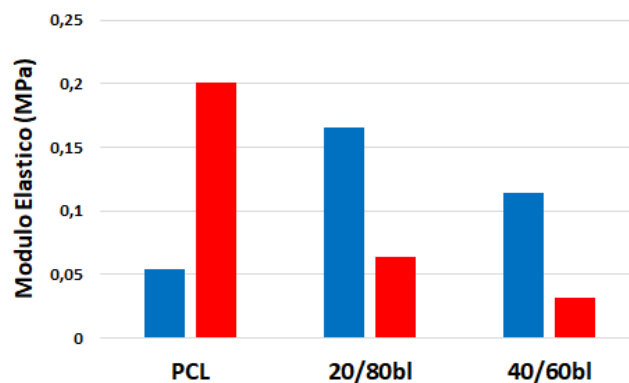


Figura 3.20: Modulo elastico (MPa) dei provini di nanofibre (in blu) e di film (in rosso).

### 3. Risultati e discussione

Questa differenza, come detto è dovuta alla diversa porosità dei due materiali, però sottolinea ancora una volta come queste prove svolte sulle membrane non determinino il materiale in sé, ma più che altro l'oggetto "membrana nanofibrosa".

Confrontando anche il modulo in massa dei provini nanofibrosi e dei rispettivi film (Fig. 3.21), si può notare come per le blend, gli andamenti siano analoghi, ovvero si può osservare come i provini delle blend 20/80bl presentino un modulo maggiore di quelli della blend 40/60bl, che siano membrane nanofibrose o film.

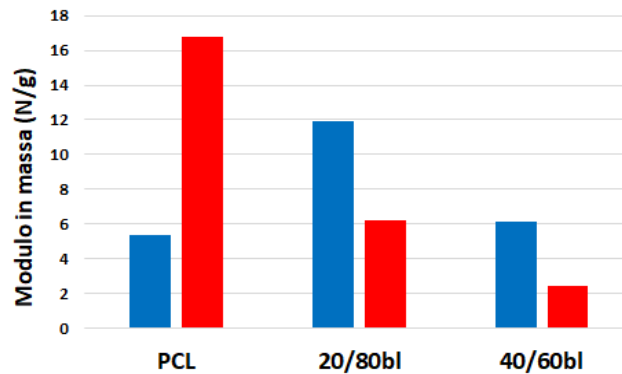


Figura 3.21: Modulo in massa (N/g) dei provini di nanofibre (in blu) e dei film (in rosso).

È interessante sottolineare anche la grande differenza presente nei valori di deformazione a rottura mostrata da nanofibre e film; infatti i tessuti nanofibrosi, a parità di materiale costituente, presentano una percentuale di deformazione circa doppia rispetto ai rispettivi film (Fig. 3.22):

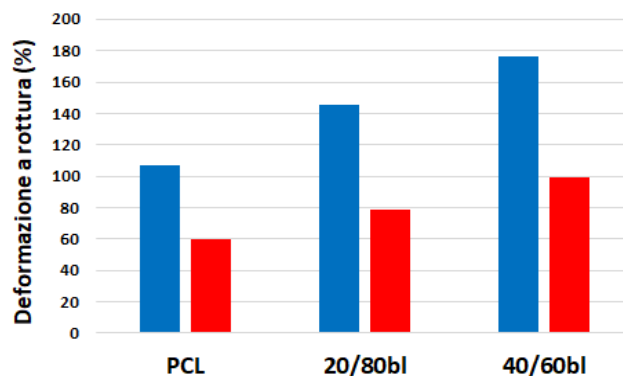


Figura 3.22: Deformazione a Rottura (%) per i provini di nanofibre (in blu) e di film (in rosso).

Possiamo quindi affermare che i tessuti nanofibrosi possiedono elevata tenacità e discreta resistenza meccanica.



### 3.4 Produzione dei compositi: laminazione e preparazione dei provini

Le analisi dinamico-meccaniche (DMA) effettuate sui provini nano-modificati prodotti in precedenza dal gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto il seguente lavoro hanno mostrato un efficace miglioramento del damping rispetto ad analoghi provini vergini (Paragrafo 3.5). A fronte di questi risultati entusiasmanti, resta da valutare l'effetto apportato dalla membrana nanofibrosa sulla tenacità a frattura interlaminare di materiali compositi, ovvero nei confronti della delaminazione, sono stati prodotti laminati di composito a matrice epossidica rinforzata in fibra di carbonio con inglobate le membrane prodotte (riportate in Tabella 3.2). Per ciascun tessuto nanofibroso sono state prodotte due lastre di composito (oltre a due lastre prive di nano-rinforzo da cui ottenere i "bianchi" di confronto) da impiegare per ricavare in un caso i provini per test DCB (Double Cantilever Beam), e nell'altro quelli per i test ENF (End Notched Flexure) e DMA (Dynamic Mechanical Analysis). I compositi sono costituiti da 14 pelli e nell'interfaccia centrale (tranne nel provino di riferimento vergine) sono stati incorporati una membrana nanofibrosa e un foglio di teflon che funge da innesco della cricca.

Nonostante la presenza, durante il processo di elettrofilatura, della rotazione del collettore e della traslazione del blocco aghi le zone esterne dei tessuti prodotti presentano spessori minori rispetto alla parte centrale, in quanto queste zone non sono raggiunte dai getti di tutti gli aghi; quindi sono state scartate in fase di laminazione.

In Tabella 3.6 sono riportati i compositi prodotti ed i rispettivi provini.

Tabella 3.6: Riepilogo dei compositi prodotti da cui sono stati ottenuti i provini per test DCB, ENF e DMA

| Composito | Membrana inglobata | Provino DCB | Provino ENF | Provino DMA |
|-----------|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| C         | ---                | DCB-C       | ENF-C       | DMA-C       |
| C-NBR     | N-NBR              | DCB-NBR     | ENF-NBR     | DMA-NBR     |
| C-PCL     | N-PCL              | DCB-PCL     | ENF-PCL     | DMA-PCL     |
| C-20/80bl | N-20/80bl          | DCB-20/80bl | ENF-20/80bl | DMA-20/80bl |
| C-40/60bl | N-40/60bl          | DCB-40/60bl | ENF-40/60bl | DMA-40/60bl |
| C-60/40bl | N-60/40bl          | DCB-60/40bl | ENF-60/40bl | DMA-60/40bl |
| C-80/20bl | N-80/20bl          | DCB-80/20bl | ENF-80/20bl | DMA-80/20bl |
| C-NYLON   | N-NYLON            | DCB-NYLON   | ENF-NYLON   | DMA-NYLON   |

Il processo di produzione dei compositi inizia con il taglio dei prepreg in pelli dalle giuste dimensioni (Fig. 3.23A). Quindi si procede alla loro posa, impilandole l'una sull'altra (Fig. 3.23B).

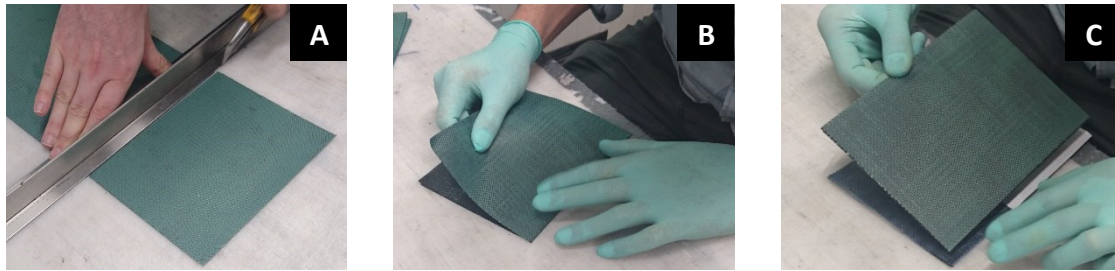


Figura 3.23: Taglio del rotolo del prepreg delle dimensioni adatte (A), sovrapposizione dei prepreg privi del film (B) e sovrapposizione dei multistrati per ottenere il laminato da curare (C).

Dopo aver ottenuto i multistrati non curati, ognuno costituito da 7 pelli, su un elemento della coppia sono state applicate le membrane e il foglio di teflon, che previene l'adesione tra le pelli. La mancata adesione funge da innesco della cricca e permette la sua propagazione in un punto preciso dello spessore del provino, facilitandone l'osservazione. Quindi le coppie di multistrati sono state fatte aderire pressate con un rullo in modo tale da sfavorire la presenza di vuoti (Fig. 3.23C).

Le lastre ottenute vengono poste sopra un supporto piano liscio costituito da una lastra di vetro (Fig. 3.24A). La lastra di vetro con sopra i compositi da curare viene avvolta in un film distaccante e viene ricoperta da un tessuto traspirante. Questo viene aggiunto in modo tale da permettere la rimozione uniforme dell'aria, evitando la presenza di zone non completamente sotto vuoto. Il tutto viene messo in un sacco da vuoto (Fig. 3.24B), quindi sigillato e portato sotto vuoto. Prima di procedere alla cura, il sacco è stato lasciato a temperatura ambiente sotto vuoto, in modo da rimuovere tutti i gas, e poi sottoposto ad un pre-trattamento sotto vuoto di 2 ore a 45°C, in modo da favorire l'impregnazione dei tessuti nanofibrosi. Successivamente viene effettuato il ciclo di cura in autoclave a 140°C per 1 ora a 6 bar. Al termine, la lastra di vetro con i compositi viene tolta dall'autoclave e si recuperano i pezzi finiti (Fig. 3.24C).



Figura 3.24: Posizionamento dei laminati da curare sulla lastra di vetro (A), inserimento della lastra nel sacco da vuoto (B) e composito post-cura (C).

Per ottenere i provini per i test DCB, le lastre vengono tagliate in modo da ricavare dei provini delle dimensioni specificate nella norma ASTM D5528-13 (riportate dettagliatamente nel Paragrafo 5.2.3 del Capitolo 5).

La fase successiva consiste nell'incollaggio, mediante una colla epossidica bicomponente, di due blocchetti di alluminio, precedentemente ricavati da una barra, sul provino dal lato del foglio di teflon. Questi vengono poi forati tramite l'utilizzo di un trapano a colonna. La presenza di questi blocchetti è necessaria in quanto permette il loro aggancio sugli aggraffaggi della macchina di trazione. A questo punto un lato dei provini viene colorato di bianco con una vernice a base d'acqua: questo renderà più semplice osservare la propagazione della cricca durante il test. Sullo stesso lato viene anche incollata una scala millimetrata in modo da poter misurare l'avanzamento della cricca in fase di elaborazione dei dati (Fig. 3.25):



Figura 3.25: Provino dopo la colorazione di un lato di bianco e l'incollaggio della scala graduata

Il processo che porta alla produzione dei provini per i test ENF è simile: le piastre vengono tagliate in modo da ricavare da ciascuna mattonella tre provini aventi dimensioni conformi a quelle indicate dalla norma ASTM D7905-14 (riportate dettagliatamente nel Paragrafo 5.2.3 del Capitolo 5). Sono stati ricavati anche quattro provini per le analisi DMA.

Ad ogni provino è stato colorato un lato di colore bianco ed è stata incollata una scala millimetrata (Fig. 3.26):



Figura 3.26: Provino ENF dopo la colorazione in bianco di un lato e dopo il successivo incollaggio della scala graduata.

### 3.4.1 Test DCB

I test DCB (Double Cantilever Beam) sono stati effettuati per valutare il comportamento alla delaminazione dei compositi prodotti, in particolari condizioni di innesco della cricca. La prova misura la tenacità a frattura interlaminare in Modo I, ovvero l'energia necessaria per far sì che la cricca, già innescata grazie all'inserimento in fase di laminazione del composito di un foglio di teflon all'estremità della lastra, si propaghi di una superficie unitaria. Il Modo I si riferisce alla modalità di apertura del provino, in cui il carico è applicato perpendicolarmente al piano di propagazione della cricca, la quale tende generalmente a

### 3. Risultati e discussione

---

propagarsi nella sola matrice presente tra due strati di tessuto, essendo questa meno tenace della fibra di carbonio.

Il test viene effettuato sottoponendo il provino a trazione e filmando, tramite una telecamera, il propagarsi della cricca; una cella di carico misura la forza opposta dal provino alla sua apertura. Il provino viene aggirato alla macchina di trazione tramite i blocchetti di alluminio. La traversa della macchina si muove con una velocità costante, impostata dall'operatore, per provocare volutamente la delaminazione del provino. In Fig. 3.27 è mostrato come si presenta il provino durante il test.



Figura 3.27: Esecuzione del test DCB. La propagazione della cricca è ripresa mediante videocamera.

La prova termina quando la cricca ha quasi raggiunto il fondo della scala millimetrata incollata sul provino o quando quest'ultimo si rompe (Fig. 3.28).



Figura 3.28: Provino totalmente delaminato a seguito del test

La riproducibilità dei test, all'interno di una certa serie, risulta essere molto buona, come mostrato, a titolo d'esempio, per i provini DCB-20/80bl (Fig. 3.29):

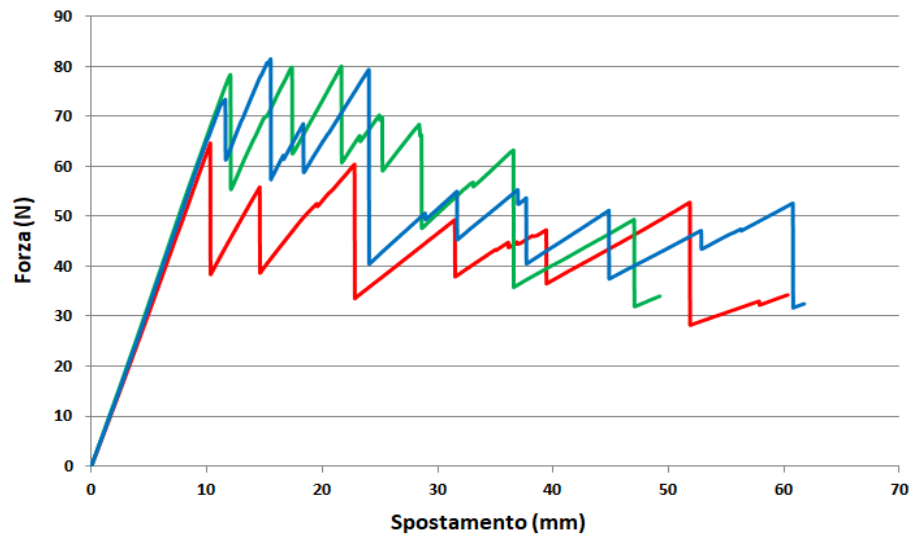


Figura 3.29: Curve forza/spostamento relativo alla serie DCB-20/80bl.

In Fig. 3.30 sono mostrati le curve forza/spostamento relativi ad un singolo provino rappresentativo per ciascuna serie analizzata.

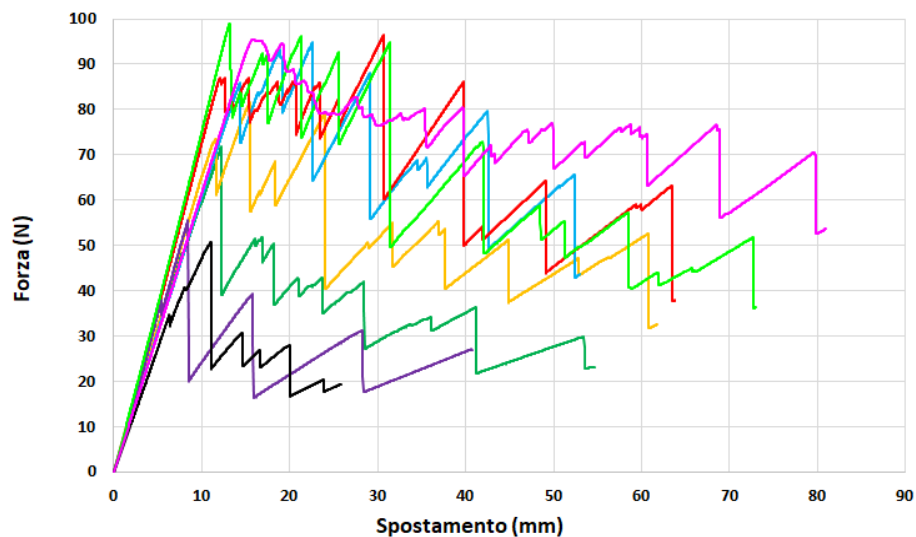


Figura 3.30: Curve forza/spostamento di un provino rappresentativo delle serie DCB-VERGINE; DCB-PCL; DCB-20/80bl; DCB-40/60bl; DCB-60/40bl; DCB-80/20bl; DCB-NBR; DCB-NYLON.

In Fig. 3.30 ciascun massimo di forza rappresenta il carico opposto dal provino prima della successiva propagazione della cricca, in corrispondenza della quale la forza crolla. Dall'andamento delle varie serie si può notare che DCB-VERGINE mostra un primo crollo di forza, sinonimo di propagazione della cricca e quindi indice di danneggiamento del manufatto, già a valori piuttosto bassi, poco più di 30N, il valore minore osservato fra tutte le serie: in sostanza il composito non nanomodificato mostra il comportamento peggiore, in quanto la propagazione della cricca avviene a forze relativamente contenute. La presenza di tessuti nanofibrosi determina, invece, un effetto rinforzante tanto maggiore quanto più è alta la percentuale di NBR nel tessuto nanofibroso.

### 3. Risultati e discussione

La presenza di gomma, quindi, migliora la resistenza alla delaminazione e permette al materiale di sopportare carichi maggiori prima che la cricca si propaghi. Da notare che il solo PCL non sembra invece apportare alcun miglioramento.

Le nanofibre di Nylon 6,6, precedentemente indagate per lo stesso scopo [59], risultano avere un effetto rinforzante: infatti la curva forza/spostamento del provino DCB-NYLON risulta, anche se di poco, al sopra quella del composito vergine, garantendo quindi di sopportare forze maggiori prima di cedere.

In Fig. 3.31 sono mostrati i valori di forza massima raggiunti da ciascuna serie di compositi (valori medi con deviazione standard):

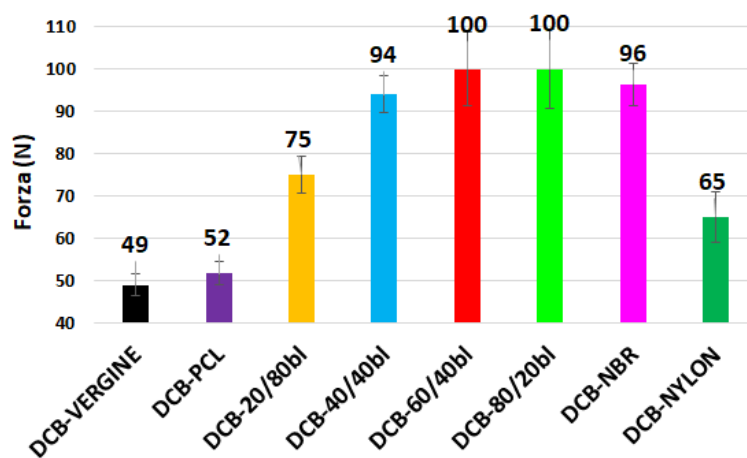


Figura 3.31: Valori di forza massima dei provini testati in Modo I.

Con forza massima ci si riferisce al valore massimo di forza raggiunto durante l'intera prova, anche dopo che il provino ha subito parziali fenomeni di delaminazione. Analizzando i valori di forza massima si può affermare che la presenza della membrana nanofibrosa non determina, in alcun caso, un peggioramento delle performance rispetto al composito non modificato. La presenza di solo PCL (provino DCB-PCL) non apporta alcun apprezzabile miglioramento, mostrando un valore del tutto confrontabile a quello del DCB-VERGINE. Effetto completamente differente, invece, è impartito dai tessuti contenenti gomma: una percentuale di NBR maggiore del 40%wt incrementa notevolmente il valore di forza massima fino a raddoppiarlo. L'effetto apportato dalla membrana col 20%wt di gomma (DCB-20/80bl) è apprezzabile, seppur minore rispetto le altre composizioni (+50%). Il miglioramento è quindi imputabile alla presenza di NBR. Si può inoltre affermare che caricare il tessuto nanofibroso con gomma oltre un certo limite (40%wt) non apporta ulteriori miglioramenti o, comunque, se presenti, sono molto contenuti.

Il tessuto nanofibroso di Nylon 6,6, come precedentemente dimostrato [59], migliora

discretamente il valore di forza massima, dimostrando che il network nanofibroso, una volta incluso nella resina, contribuisce ad ostacolare la delaminazione.

Occorre notare che mentre il Nylon 6,6 ha punto di fusione maggiore delle temperature applicate durante il ciclo di cura del composito, ed è quindi ragionevole pensare che questo rimanga incluso all'interno di esso in forma di nanofibra, la blend NBR/PCL dovrebbe superare la temperatura di fusione del PCL e di conseguenza perdere, durante il processo di reticolazione, la sua forma di nanofibra. Il primo dunque potrà contribuire al contrasto della delaminazione anche grazie ad una azione di bridging delle superfici che si separano, mentre la miscela modificherà localmente le caratteristiche meccaniche della resina nella regione interlaminare.

Il test DCB, dopo l'analisi dei dati, permette il calcolo del valore di  $G_I$ , che rappresenta l'energia per unità di superficie necessaria per la propagazione della cricca. Questo viene calcolato mediante l'Equazione 3.1, riportata nella norma ASTM D5528-13 [56]:

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

Equazione 3.1

in cui  $P$  è il carico,  $\delta$  è lo spostamento della traversa,  $b$  è lo spessore del provino,  $a$  è la lunghezza della cricca. Tramite l'analisi dei filmati delle prove, sono stati correlati i valori di lunghezza della cricca (prima della sua ulteriore propagazione) con il relativo valore di forza. I dati, inseriti poi nell'Equazione 3.1, hanno permesso di ricavare i valori di  $G_I$  in funzione della lunghezza di cricca. In Fig. 3.32 sono riportati gli andamenti di  $G_I$  di un provino di ciascuna serie, scelti tra i più rappresentativi rispetto alla media della serie.

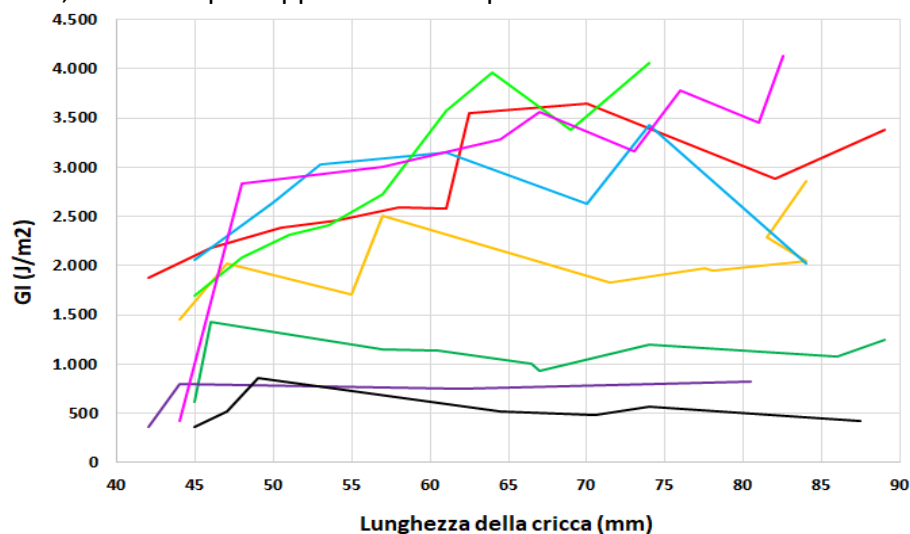


Figura 3.32: Andamento di  $G_I$  in funzione della lunghezza della cricca dei provini DCB-VERGINE; DCB-PCL; DCB-20/80bl; DCB-40/60bl; DCB-60/40bl; DCB-80/20bl; DCB-NBR; DCB-NYLON.

### 3. Risultati e discussione

Gli andamenti ricavati non lasciano dubbi circa l'efficacia delle membrane contenenti NBR nel contrastare la delaminazione, in quanto le curve di  $G_I$  risultano sempre sensibilmente superiori a quelle del DCB-VERGINE.

In Fig. 3.33 sono mostrate le energie medie di propagazione della cricca ( $G_I$  iniziale e  $G_I$  di propagazione) calcolati per ciascuna serie di compositi, con relativa deviazione standard.

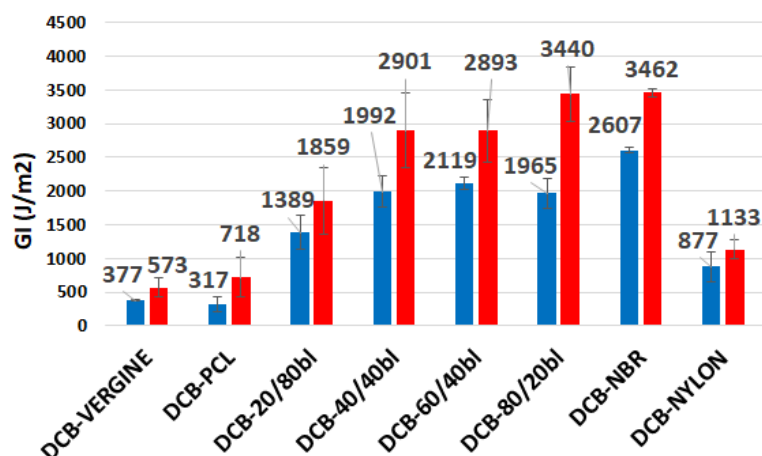


Figura 3.33: Valori di  $G_I$  iniziale (in blu) e di propagazione (in rosso) dei provini testati in Modo I.

In Tabella 3.7 sono riportate le variazioni percentuali dei valori di  $G_I$  rispetto al composito privo di nano-rinforzo.

Tabella 3.7: : Variazione percentuale dell'energia di propagazione rispetto a DCB-VERGINE.

| Composito   | $G_I$ Inizio | $G_I$ Propagazione |
|-------------|--------------|--------------------|
| DCB-PCL     | - 16%        | +25%               |
| DCB-20/80bl | + 270%       | +225%              |
| DCB-40/60bl | +430%        | +405%              |
| DCB-60/40bl | +460%        | +405%              |
| DCB-80/20bl | +420%        | +500%              |
| DCB-NBR     | +590%        | +505%              |
| DCB-NYLON   | +130%        | +98%               |

L'energia di propagazione dei compositi contenenti NBR è notevolmente superiore rispetto al materiale privo di nano-rinforzo (DCB-VERGINE). Il  $G_I$  iniziale medio risulta essere tra le 4 e le 7 volte quello del composito di riferimento, mentre il  $G_I$  di propagazione medio tra le 3 e le 6 volte. Si noti che, anche per quanto riguarda i valori di energia, si ha un elevato miglioramento già con membrana contenente il 20%wt di NBR. Molto simili tra loro risultano i comportamenti dei provini DCB-40/60bl e DCB-60/40bl. I miglioramenti più elevati si hanno per i provini DCB-80/20bl e DCB-NBR. La serie DCB-80/20bl è quella che mostra una ristretta variabilità dei valori ottenuti (bassa deviazione standard), quindi il valore trovato è particolarmente affidabile.



### 3.4.2 Test ENF

Il test ENF (End Notched Flexure) serve a valutare il comportamento del composito nei confronti della delaminazione, misurando però in questo caso il materiale con una modalità di deformazione differente rispetto al test DCB. La prova ENF, infatti, permette di valutare la tenacità a frattura interlaminare in Modo II, ovvero quando il carico è applicato parallelamente al piano di propagazione della cricca. Anche in questo caso la cricca si propagherà tra i due strati di tessuto, nella matrice, a partire dall'innesco costituito dal foglio di Teflon. La prova viene effettuata utilizzando una macchina di prova universale in modalità compressione (la traversa si muove a velocità costante). Il carico è applicato nel punto del provino equidistante rispetto ai sostegni: durante la prova, il provino si flette e la cricca inizia a propagarsi (Fig. 3.34).

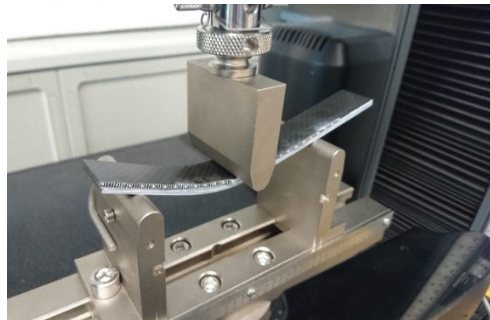


Figura 3.34: Provino compresso dalla macchina, con videocamera che riprende la propagazione della cricca.

Il tutto viene filmato da una telecamera in modo da poter misurare poi l'avanzamento della cricca nel tempo. La prova termina quando questa raggiunge il punto di applicazione del carico o quando il provino delamina completamente (Fig. 3.35).

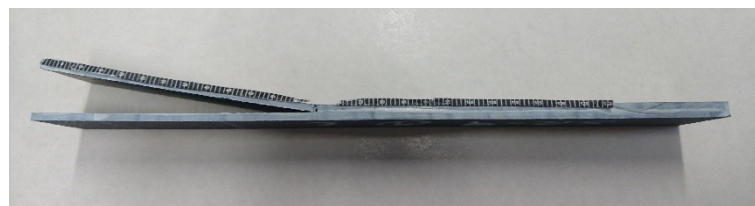


Figura 3.35: Provino delaminato a seguito del test ENF.

La modalità di esecuzione della prova secondo norma permette di simulare l'apertura del provino in Modo II.

In Fig. 3.36 si può vedere come la riproducibilità all'interno di una serie (qui riportata ENF-80/20bl) risulti essere molto buona.

### 3. Risultati e discussione

---

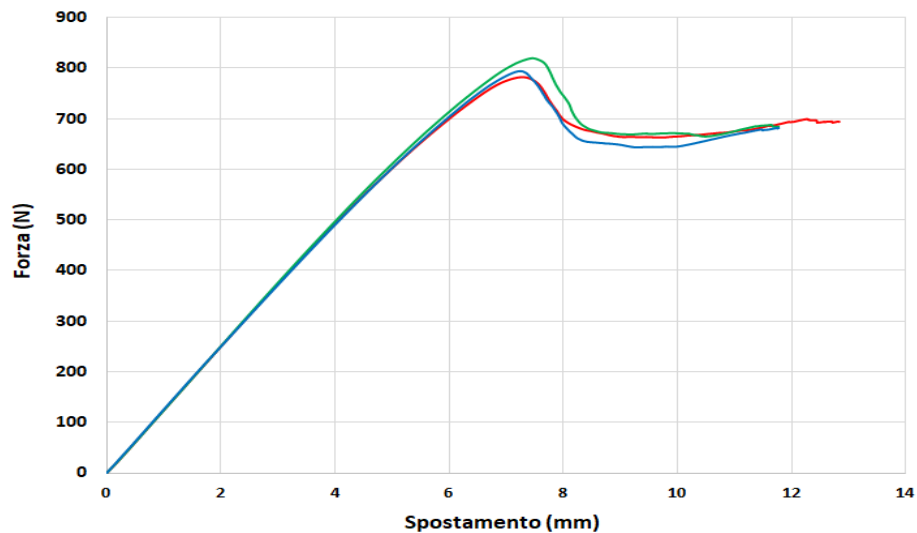


Figura 3.36: Forza su corsa della traversa della serie ENF-80/20bl.

In Fig. 3.37 sono mostrate le curve forza/spostamento relativi ad un provino rappresentativo di ciascuna serie analizzata.

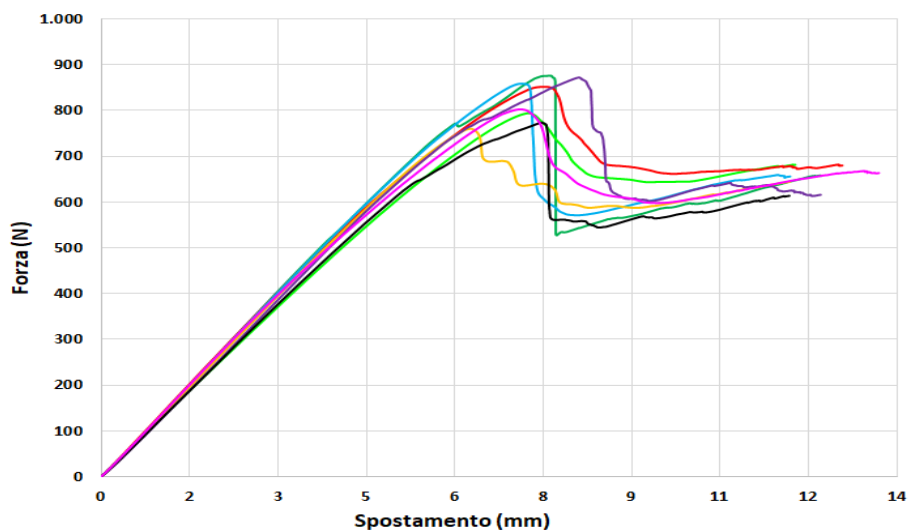


Figura 3.37: Curve forza/spostamento dei provini ENF-VERGINE; ENF-PCL; ENF-20/80bl; ENF-40/60bl; ENF-60/40bl; ENF-80/20bl; ENF-NBR; ENF-NYLON.

Ad ogni calo della forza, visibile nelle curve di Fig. 3.38, si può associare una certa propagazione della cricca nel provino (alla prima diminuzione della forza corrisponde l'inizio della propagazione della cricca). Al contrario di quanto osservato nelle prove DCB (Fig. 3.30), qui non si osserva un miglioramento altrettanto significativo della prestazione apportato dalle nanofibre.

In Fig. 3.38 sono mostrati i valori di forza massima per ciascuna serie di compositi (valori medi con deviazione standard).

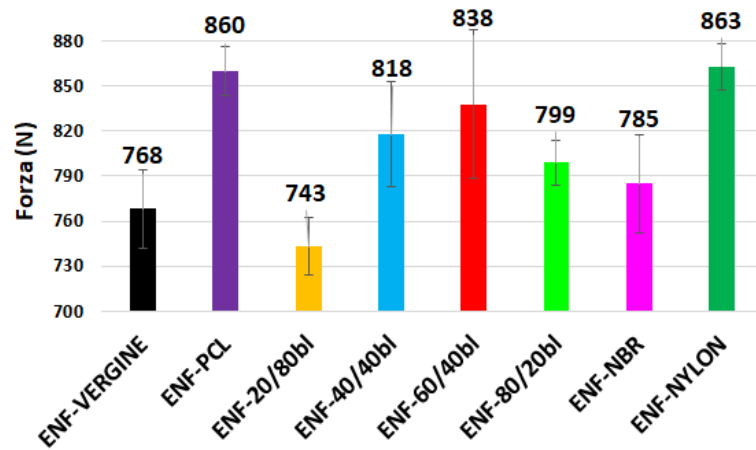


Figura 3.38: Valori di forza massima dei provini testati in Modo II.

Innanzitutto è possibile notare che nel caso dei test ENF i valori medi di forza massima sono tutti molto simili tra loro e con deviazioni standard molto elevate, tanto che considerando l'errore, molte serie risultano confrontabili da un punto di vista statistico. La differenza maggiormente visibile rispetto agli analoghi valori ottenuti dai test DCB è che i comportamenti migliori si hanno nei compositi con inglobate le membrane di PCL e Nylon 6,6 (ENF-PCL ed ENF-NYLON), in quanto oltre ad aver i valori medi più elevati, posseggono anche intervalli di errore ristretti.

Il test ENF, dopo opportuna analisi dei dati, permette il calcolo del valore di  $G_{II}$ , che rappresenta l'energia per unità di superficie necessaria per la propagazione della cricca in Modo II. Questo viene calcolato mediante l'Equazione 3.2, riportata nella norma ASTM D7905-14 [57].

$$G_{II} = \frac{3 m P_{max}^2 a^2}{2 B}$$

Equazione 3.2

in cui  $m$  è il coefficiente del metodo di calibrazione,  $P_{max}$  è il carico massimo applicato,  $a_0$  è la lunghezza della cricca,  $B$  è lo spessore del provino.

Analizzando i video delle prove per misurare la lunghezza della cricca prima della sua propagazione, sono stati ricavati gli andamenti di  $G_{II}$  mostrati in Fig. 3.39.

### 3. Risultati e discussione

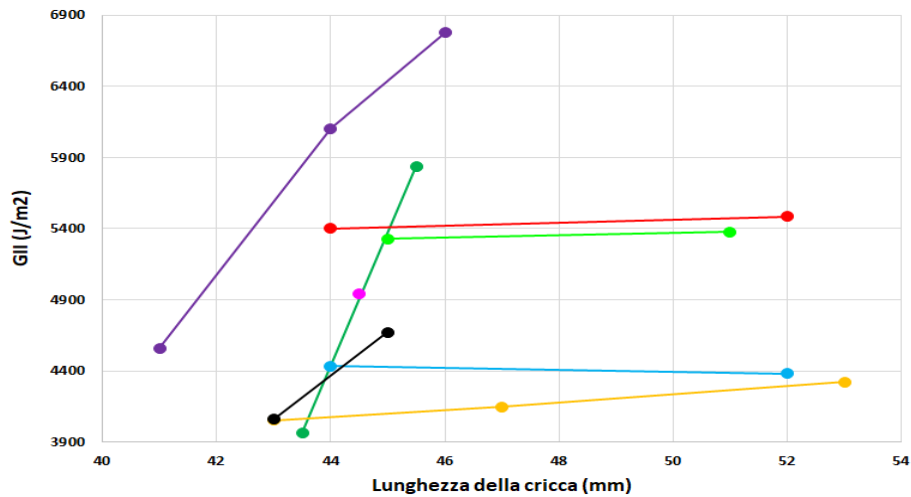


Figura 3.39:  $G_{II}$  in funzione della lunghezza della cricca dei provini ENF-VERGINE; ENF-PCL; ENF-20/80bl; ENF-40/60bl; ENF-60/40bl; ENF-80/20bl; ENF-NBR; ENF-NYLON.

Poiché il provino ENF-NBR dopo la prima propagazione di cricca ha presentato un cedimento così graduale da non essere facilmente identificabile nel filmato, nel calcolo del  $G_{II}$  si è individuato un unico punto. Confrontando gli andamenti delle varie blend, possiamo vedere come quelle con basso tenore di gomma, quali ENF-20/80bl ed ENF-40/60bl, presentano valori di  $G_{II}$  simili tra loro e confrontabili con il provino DCB-VERGINE. I provini con membrane ad alto contenuto di NBR, come ENF-60/40bl e ENF-80/20bl, presentano valori simili e più elevati del provino di riferimento vergine, mostrando un effetto di rinforzo maggiore. I provini ENF-PCL e ENF-NYLON hanno un andamento che risulta essere molto simile tra loro, con curve posizionate ad energie superiori rispetto al vergine. I provini ENF-20/80bl e ENF-40/60bl, invece, mostrano andamenti circa uguali al vergine. In Fig. 3.40 sono mostrate le energie medie di propagazione della cricca ( $G_{II}$  iniziale e  $G_{II}$  di propagazione) calcolate per ciascuna serie di compositi, con relativa deviazione standard.

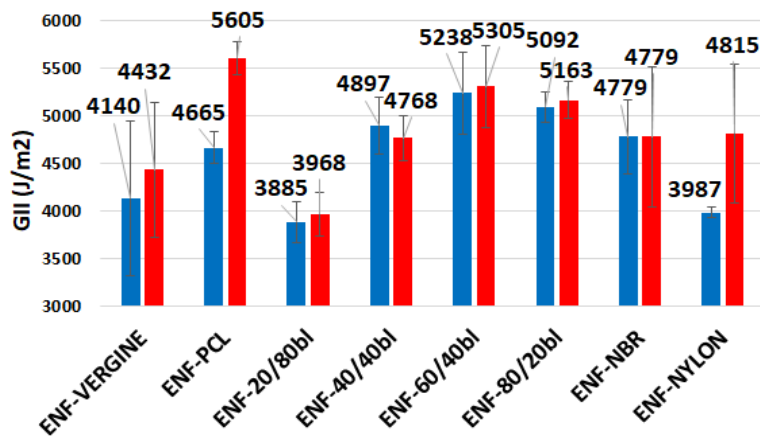


Figura 3.40: Valori di  $G_{II}$  iniziale (in blu) e di propagazione (in rosso) dei provini testati in Modo II.

Confrontando i valori del  $G_{II}$  iniziale delle varie serie, si può vedere come, ad eccezione delle serie ENF-20/80bl e ENF-NYLON, tutti i provini risultano avere valori medi maggiori rispetto all'ENF-VERGINE, anche se quest'ultimo mostra un'elevata deviazione standard che rende difficile un confronto dei valori trovati. I provini ENF-40/60bl, ENF-60/40bl ed ENF-80/20bl e ENF-NBR presentano valori molto simili e confrontabili tra loro. Al contrario di quanto visto nei test DCB, la membrana di PCL sembra apportare apprezzabili benefici nei confronti della tenacità a frattura interlaminare in Modo II (+10% e +26%  $G_{II}$  di inizio e di propagazione, rispettivamente).

### 3.4.3 Studio morfologico della frattura

I provini DCB, dopo essere stati testati, sono stati osservati al microscopio ottico per analizzare come si è propagata la cricca. Nelle immagini seguenti sono mostrate, a titolo esemplificativo, le micrografie eseguite sul provino DCB-40/60bl.

In Fig. 3.41 è visibile l'innesco della cricca prodotto tramite il foglio di teflon, indicato con frecce verdi, e la sua successiva propagazione (frecce fucsia).

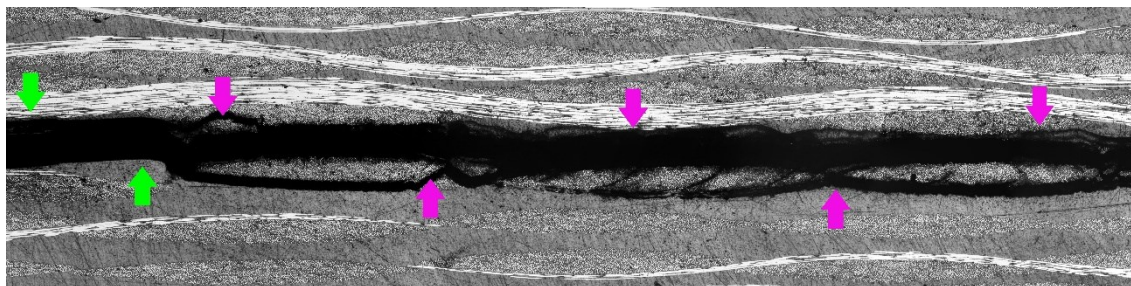


Figura 3.41: Sequenza iniziale delle micrografie del provino DCB-40/60bl. Le frecce verdi indicano l'innesco della cricca prodotto dal foglio di teflon, le frecce fucsia indicano la cricca che si propaga.

Nella micrografia di Fig. 3.42, relativa ad una parte di provino distante 1-2 cm dall'innesco di cricca, invece, si osserva la presenza di due cricche: una che prosegue lungo il piano di delaminazione originariamente creato mediante il teflon (frecce gialle), l'altra che prosegue nel piano sottostante, dove non è presente il nanorinforzo (frecce rosse).

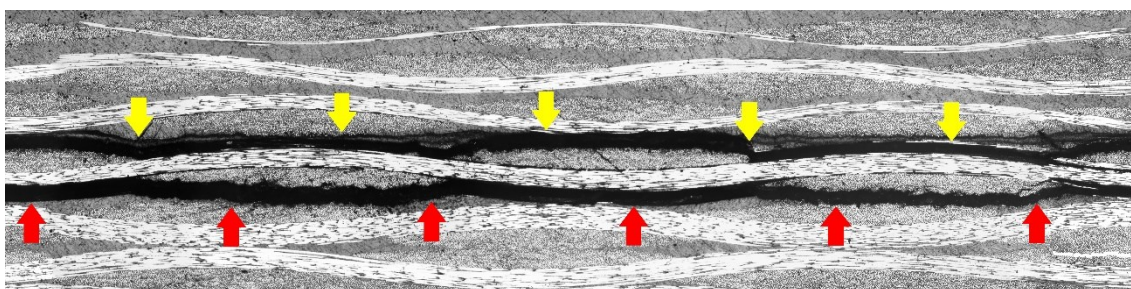


Figura 3.42: Sequenza centrale delle micrografie del provino DCB-40/60bl. Le frecce gialle indicano la cricca che si propaga lungo il piano di delaminazione generato dal foglio di teflon. Le frecce rosse indicano la propagazione della cricca lungo il piano sottostante non rinforzato.

### 3. Risultati e discussione

---

Ciò dimostra che il rinforzo apportato dalle membrane nanofibrose è notevole, ed è talmente forte che la cricca preferisce oltrepassare, rompendolo, il tessuto di carbonio adiacente per poi continuare a propagarsi in un'interfaccia non nano-rinforzata. Le cricche, tuttavia, continuano, per un certo tratto, a propagarsi in due interfacce contemporaneamente. Infine, la cricca tende a propagarsi solamente nell'interfaccia priva di nano-rinforzo, a causa della minore difficoltà opposta al suo sviluppo (Fig. 3.43). Qui è chiaramente visibile il nano-rinforzo (frecche blu) e la delaminazione che si sviluppa nell'interfaccia adiacente ad essa (frecche rosse).

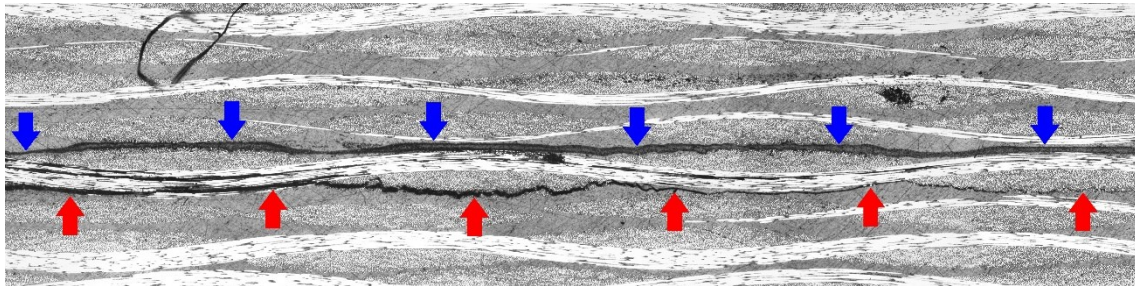


Figura 3.43: Sequenza finale delle micrografie del provino DCB-40/60bl. Le frecche rosse indicano la cricca che si propaga nel piano di delaminazione non rinforzato. Le frecche blu indicano la membrana nanofibrosa inglobata tra le lamine di composito.

### 3.5 Analisi DMA

I provini utilizzati per le analisi dinamico-meccanica (DMA), prodotti in questo lavoro, sono costituiti da 14 pelli, con unica interfaccia nano-modificata al centro, essendo ricavati dalle medesime lastre utilizzate per ricavare i provini ENF. Sono stati preparati anche provini privi di nano-rinforzo. Il gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto il seguente lavoro di tesi aveva precedentemente effettuato l'analisi DMA su provini di composito laminato costituiti da 10 pelli e 9 interfacce nano-modificate. Il tipo di prepreg ed il ciclo di cura adottati sono i medesimi impiegati per fare i provini con singola membrana, così come identiche in composizione e modalità di produzione sono le membrane adoperate, ad eccezione della membrana N-80/20bl che in tale occasione non era stata utilizzata per produrre il composito nano-modificato. Si è voluto quindi effettuare un confronto tra i risultati ottenuti in modo da valutare le eventuali differenze di comportamento dovute al diverso numero di interfacce nanomodificate. Tutti i test sono stati effettuati in rampa di temperatura in multifrequenza.

In Fig. 3.44 sono riportati gli andamenti di modulo elastico ( $E'$ ) e  $\tan\delta$  dei provini prodotti in questo lavoro, alla frequenza di 1 Hz:

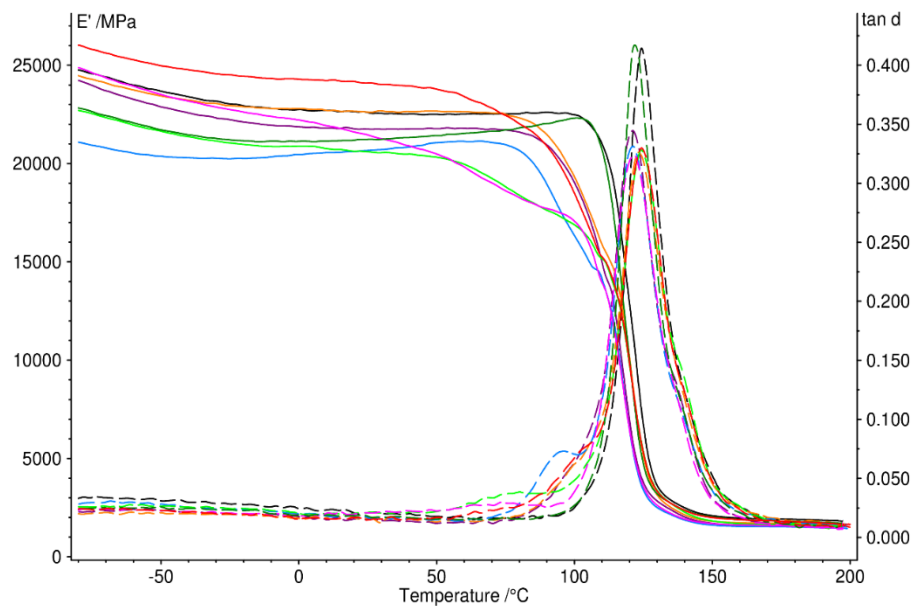


Figura 3.44: Andamento del modulo elastico ( $E'$ ) e della  $\tan\delta$  in funzione della temperatura ad 1 Hz dei provini DMA-VERGINE; DMA-PCL; DMA-20/80bl; DMA-40/60bl; DMA-60/40bl; DMA-80/20bl; DMA-NBR; DMA-NYLON.

I provini hanno valori di modulo conservativo  $E'$  sotto  $T_g$  compresi tra 21 e 26 GPa, e finché si resta al di sotto della temperatura di transizione vetrosa questi si mantengono, per lo più costanti all'aumentare della temperatura. Solamente una volta superata la  $T_g$  della resina si osserva un brusco calo del modulo elastico. È interessante sottolineare come il provino DMA-NBR presenti un modulo avente un andamento che è continuamente calante ben prima della temperatura di  $T_g$ . Ciò è spiegabile tenendo conto del fatto che la membrana è costituita da sola gomma, e verosimilmente durante la cura si miscela con la resina epossidica, modificandone il comportamento meccanico portando, di conseguenza, ad una diminuzione del modulo elastico del composito. Il provino DMA-80/20bl ha un andamento simile, ma il calo significativo del modulo  $E'$  (onset) inizia ad una temperatura superiore poiché nella membrana nanofibrosa è presente anche il PCL, che evidentemente non ha lo stesso effetto sulla resina.

Si può notare come tutti i provini, ad eccezione del DCB-60/40bl, presentino moduli elastici inferiori rispetto al provino DCB-VERGINE, però nonostante questa differenza, comunque il loro modulo si mantiene costante fino all'onset. Il provino DCB-NYLON presenta un andamento quasi identico al vergine. Ciò è dovuto al fatto che la membrana inglobata possiede una temperatura di fusione superiore alla  $T_g$  della matrice; di conseguenza mantiene le sue proprietà inalterate per tutto il test e la variazione del modulo si può imputare unicamente al comportamento della matrice. L'onset del provino

### 3. Risultati e discussione

DCB-VERGINE è a circa 110 °C ed è interessante sottolineare come anche per gli altri provini si trovi ad una temperatura di non molto inferiore.

La DMA permette di stimare anche la capacità di damping, ovvero di smorzamento delle vibrazioni, tramite la valutazione del valore di  $\tan\delta$  (espresso come il rapporto tra il modulo dissipativo  $E''$  e il modulo conservativo  $E'$ ). Questa capacità è collegata alla resistenza a fatica e alla resistenza agli urti di un composito, ma anche al comfort e al controllo del rumore. In generale i provini presentano buone proprietà di damping senza subire un elevato calo del modulo, eccezion fatta per i provini DCB-NBR e DCB-80/20bl. Analizzando gli andamenti di  $\tan\delta$  in funzione della temperatura, mostrati in Fig. 3.45 (regione 40-160 °C), si può osservare come tutti i picchi siano presenti intorno a 124 °C, valore di  $T_g$  della resina epossidica non modificata.

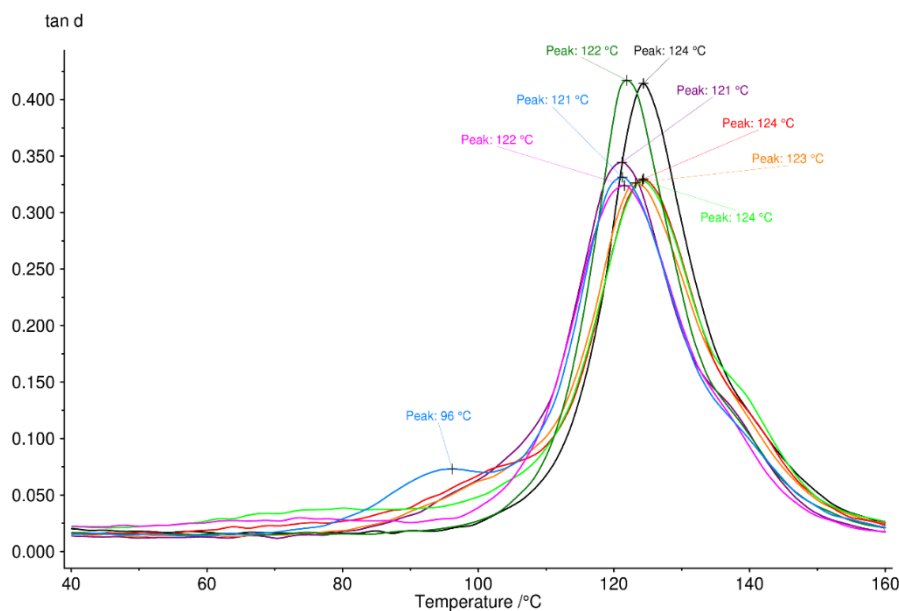


Figura 3.45: Andamento di  $\tan\delta$  in funzione della temperatura ad 1 Hz dei provini DMA-VERGINE; DMA-PCL; DMA-20/80bl; DMA-40/60bl; DMA-60/40bl; DMA-80/20bl; DMA-NBR; DMA-NYLON.

Si può notare anche come la curva del provino DMA-40/60bl presenti una spalla rispetto al picco di maggiore intensità, che si posiziona a temperatura minore rispetto al suo massimo (96°C): la spiegazione del fenomeno è ancora da chiarire ma si potrebbe ipotizzare la presenza di una fase di resina ricca in PCL che presenta una variazione di  $\tan\delta$  nell'intorno della temperatura di fusione del PCL.

In Fig. 3.46 sono riportati gli andamenti di modulo elastico e  $\tan\delta$  dei compositi realizzati e studiati in precedenza dal gruppo di ricerca.



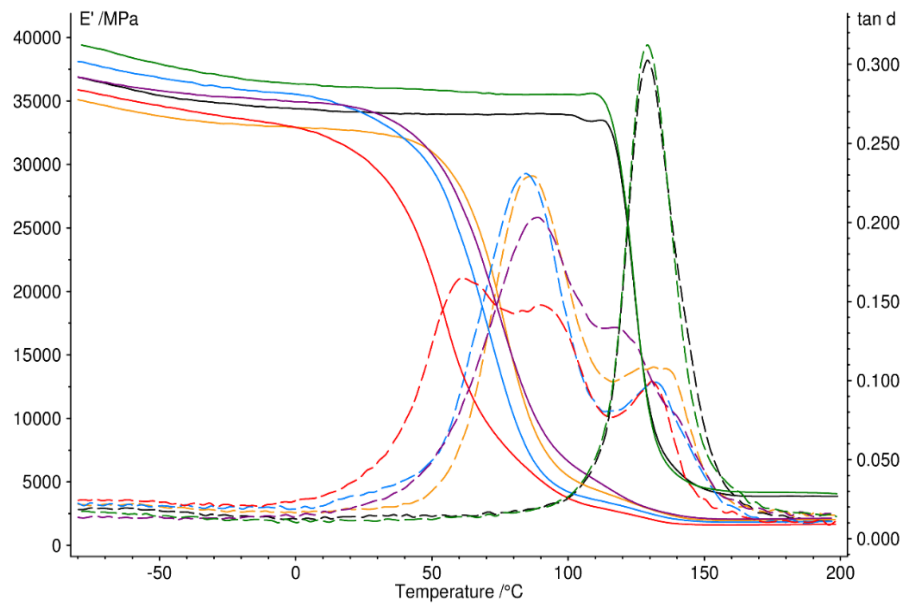


Figura 3.46: Andamento del modulo  $E'$  e della  $\tan \delta$  in funzione della temperatura ad 1 Hz dei provini Vergine; PCL; 20/80; 40/60; 60/40; NYLON.

Si può osservare come il comportamento di questi provini sia molto diverso rispetto a quelli della serie descritta precedentemente, sia nella temperatura di inizio perdita di modulo (onset), sia nell'entità dello smorzamento. Essendo stati preparati nelle medesime condizioni degli altri compositi, tale diversità è necessariamente imputabile al differente numero di interfacce nano-modificate. Infatti, in questo caso in ciascuna interfaccia è stata inglobato il tessuto nanofibroso (9 interfacce nano-modificate su 10 pelli contro 1 interfaccia nano-modificata su 14 pelli). Di conseguenza da queste analisi emerge maggiormente l'apporto dato dalle membrane nanofibrose. In particolare possiamo osservare come i moduli  $E'$  siano compresi in un intervallo che va dai 35 ai 40 GPa. Bisogna sottolineare anche come per questa serie di provini l'onset si trovi a temperature ben inferiori rispetto a quelli con singola membrana inglobata (40-70 °C contro 80-100 °C). La differenza nei valori assoluti dei moduli elastici sotto  $T_g$  mostrati dalle due serie è spiegabile tenendo in considerazione le differenti condizioni di misura e i differenti spessori dei provini. Il modulo elastico  $E'$  calcolato nella prova DMA è, infatti, determinato da diversi fattori, secondo la seguente formula (Equazione 3.3):

$$E' = \frac{l^3}{4 b h^3} \cdot \frac{F}{a}$$

Equazione 3.3

in cui  $l$ ,  $b$  ed  $h$  sono lunghezza, larghezza e spessore del campione rispettivamente,  $F$  è la forza dinamica applicata,  $a$  è la deformazione dinamica subita dal campione. Nel caso dei campioni con 14 pelli, a parità di forza  $F$  applicata, l'ampiezza a raggiunta è

### 3. Risultati e discussione

inferiore, mentre lo spessore, che influisce pesantemente nel calcolo del modulo  $E'$  essendo elevato al cubo, è superiore (3,5 contro 2,5 mm).

In generale possiamo osservare che in questa serie per i campioni contenenti le blend e il PCL si ha una diminuzione del modulo ad una temperatura inferiore a quella di transizione vetrosa della resina, questo è dovuto alla fusione del PCL, che quindi passando allo stato fuso, riduce le proprietà meccaniche compressive del composito, mentre nel campione contenente una membrana di Nylon questo non si verifica in quanto il Nylon presenta una temperatura di fusione superiore alla  $T_g$  della resina (Fig. 3.47):

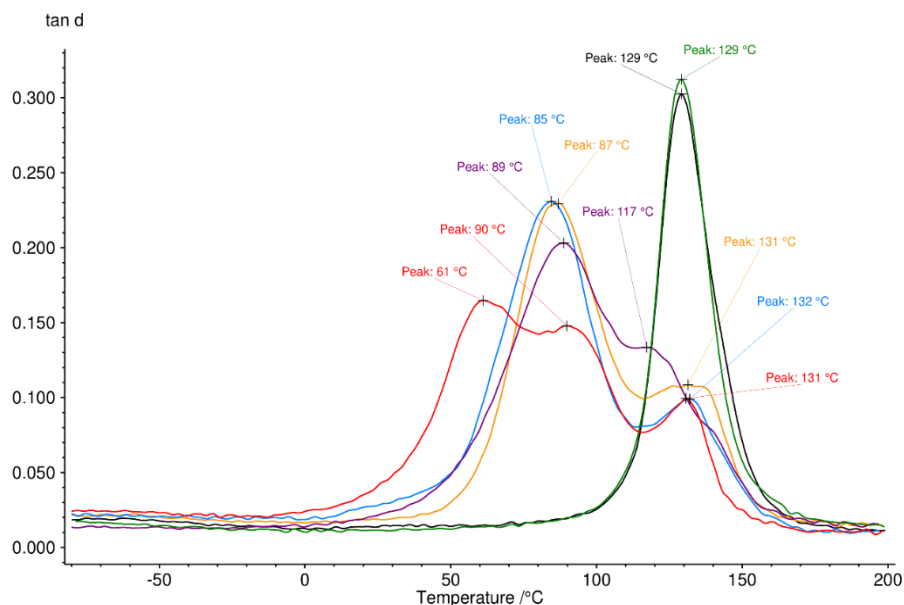


Figura 3.47: Andamento della  $Tan\delta$  in funzione della temperatura ad 1 Hz dei provini Vergine; PCL; 20/80; 40/60; 60/40; NYLON.

Analizzando gli andamenti delle curve si può vedere come, in presenza delle blend, siano presenti più picchi di  $\tan\delta$ , probabilmente a causa della formazione, nella resina, di zone con diversa quantità di PCL: zone ricche di PCL, zone povere di PCL costituite essenzialmente di sola resina e zone a composizione intermedia. Di conseguenza, durante l'analisi ognuna di queste zone avrà un comportamento diverso. A conferma di ciò, si consideri la curva del campione 60/40: si osserva un primo picco di  $\tan\delta$  a 61°C, temperatura prossima a quella di fusione del PCL, che attribuiamo alle zone del provino con una resina ricca di PCL, un altro picco a 131 °C che è la temperatura di transizione vetrosa della matrice e poi un terzo picco a 90°C, attribuito alla zona di composizione intermedia. Questo fenomeno però non si presenta in maniera "riproducibile", in quanto è dovuto probabilmente a delle particolari condizioni che si presentano nel provino durante il ciclo di cura, per cui anche nelle altre curve possiamo osservare un andamento simile, ma non

esattamente ripetibile.

Confrontando le due serie di analisi, quello che sicuramente si nota è che nelle prime, l'influenza delle membrane nei confronti dello smorzamento è molto inferiore a quella delle seconde, come aspettato. Come detto, i provini realizzati durante il seguente lavoro di tesi sono costituiti da 14 pelli e 1 interfaccia modificata, mentre i provini dell'altra serie sono caratterizzati da 10 pelli e 9 interfacce modificate. Considerando quindi uno spessore della membrana di 0,05 mm, la prima serie di provini presenta, in uno spessore complessivo di 3,5 mm, solo 0,05 mm costituiti da nanofibra, pari quindi all'1,4%, mentre i provini dell'altra serie hanno, in uno spessore complessivo di 2,5 mm, 0,45 mm di tessuto nanofibroso, pari al 18% (non tenendo conto della porosità delle membrane).

È interessante, quindi, notare che anche un'esigua quantità di tessuto nanofibroso all'interno di un CFRP laminato ne può migliorare le proprietà di damping senza però generare un forte calo del modulo elastico.



## Capitolo 4

### CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi sperimentale è stato valutato l'effetto di membrane nanofibrose costituite da NBR, PCL, blend NBR/PCL e Nylon 6,6 sulla tenacità a frattura interlaminare di CFRP laminati a matrice epossidica.

I tessuti nanofibrosi sono stati prodotti mediante elettrofilatura, ottimizzando il processo al fine di ottenere un foglio di nanofibre manipolabile, senza difetti micro- e macroscopici, con diametri nanometrici (mediamente 150-200 nm), prive di orientazione preferenziale (fibre random). La presenza di PCL, anche in percentuale relativamente bassa, è sufficiente a mantenere una struttura nanofibrosa stabile che si riflette, macroscopicamente, in buone proprietà meccaniche della membrana, come confermato dalle prove di trazione effettuate. Inoltre, è stato osservato che la presenza di gomma non inibisce lo sviluppo di cristallinità del PCL, anzi, la favorisce, agendo da nucleante. È probabilmente questo incremento di cristallinità a permettere alla struttura nanofibrosa di mantenersi tale anche in presenza di basse percentuali di PCL.

Tutte le membrane prodotte sono state incorporate, in fase di laminazione, in compositi in fibra di carbonio a matrice epossidica per ottenere, dopo opportuni pre-trattamenti e ciclo di cura, i compositi nano-modificati da testare.

La resistenza alla delaminazione è stata valutata tramite test DCB (Double Cantilever Beam) ed ENF (End Notched Flexure). I test DCB hanno mostrato che la delaminazione in Modo I è sfavorita dalla presenza di membrane con NBR: in particolare, è stato osservato un effetto rinforzante tanto maggiore tanto più è alta la percentuale di NBR (incremento del  $G_I$  di inizio dal 270 al 590%,  $G_I$  di propagazione dal 225 al 505% rispetto al composito privo di rinforzo). I test ENF, che simulano l'apertura in Modo II del provino, non mostrano invece un sostanziale miglioramento rispetto al provino non modificato, ma non mostrano nemmeno una perdita di tenacità a frattura.

È stato così dimostrato che la presenza dei tessuti con gomma NBR, utili per incrementare notevolmente lo smorzamento delle vibrazioni in CFRP (dimostrato dalle prove DMA) sono al contempo estremamente efficaci nell'ostacolare la delaminazione, soprattutto in caso di modalità di apertura del provino in Modo I.



## Capitolo 5

### PARTE SPERIMENTALE

#### 5.1 Reagenti e materiali

Il policaprolattone (PCL), prodotto da Sigma-Aldrich,  $M_w$  70.000-90.000, è stato utilizzato senza trattamenti preliminari.

La gomma nitrilica (NBR), NIPOL 1072CGX, prodotta dalla Zeon Chemicals, avente un contenuto di acrilonitrile del 27%, è stato usato senza trattamenti preliminari.

Il Nylon 6,6, Zytel, prodotto dalla DuPont, è stato usato senza trattamenti preliminari.

Il cloroformio, la DMF (N,N-dimetilformammide), la DMAc (N,N-dimetilacetammide) e l'acetone, prodotti dalla Sigma-Aldrich, sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

Il TFA (2,2,2- acido trifluoroacetico), prodotto dalla Carlo Erba, è stato usato senza ulteriori purificazioni.

I compositi sono stati realizzati usando il prepreg GG204-IMP503 della Impregnatex Composite S.r.l. (twill, carbonio 12k, 220 gsm) gentilmente offerto da Grafite Compositi - Castel San Pietro Terme (Bologna).

#### 5.2 Strumenti e metodi

##### 5.2.1 Preparazione soluzioni

Le soluzioni sono state preparate dissolvendo il polimero sotto agitazione magnetica in fiale di vetro da 20 ml con tappo a tenuta, a temperatura ambiente o blando riscaldamento.

La soluzione S-NBR è stata preparata dissolvendo la gomma NBR in DMAc.

La soluzione S-PCL è stata preparata dissolvendo i pellet di PCL in una miscela 1:1 wt cloroformio:DMF.

Le blend (S-20/80, S-40/60, S-60/40, S-80/20) sono state preparate miscelando le soluzioni S-NBR e S-PCL nelle adeguate proporzioni.

La soluzione S-NYLON è stata preparata dissolvendo i pellet di Nylon 6,6 in una miscela 1:1 vol. TFA:acetone.

Tutti i dettagli delle soluzioni e blend preparate sono riportati nella Tabella 3.1 (Paragrafo 3.1).

### **5.2.2 Elettrofilatura e caratterizzazione dei filati**

La macchina utilizzata per l'elettrofilatura è una Lab Unit, prodotta dalla Spinbow, con testa traslante multiago (quattro aghi, lunghezza 55 mm, diametro interno 0,84 mm). Il collettore è costituito da un rullo rotante (60 rpm), rivestito di carta politenata.

Le immagini SEM sono state acquisite utilizzando un SEM da banco, modello Pro X della Phenom.

Le analisi DSC sono state effettuate utilizzando la DSC Q2000 della TA Instruments, con pan in alluminio standard, effettuando due cicli di riscaldamento da -80 °C a 120 °C, velocità di riscaldamento di 20 °C/min, ciclo in raffreddamento non controllato.

I provini per i test di trazione delle membrane sono stati realizzati incollando una striscia di membrana di dimensioni 6x2 cm su una cornice di carta di dimensioni 6,5x4,5 cm, con tratto utile di 4,5 cm. Le prove di trazione sono state effettuate utilizzando la macchina per trazioni TC10 della LBG, dotata di cella di carico da 100 N. I provini sono stati testati con i seguenti parametri: precarico 0,2 N con velocità 2 mm/min, misure effettuate con velocità di prova pari a 20 mm/min, condotte fino a completa rottura del provino.

### **5.2.3 Preparazione provini per test DCB, ENF e analisi DMA**

I provini DCB ed ENF, per ciascuna serie di tessuto nanofibroso, sono stati ricavati dal taglio di due lastre di composito (14x19 cm), costituiti da 14 pelli, con singola membrana nanofibrosa posta nell'interfaccia centrale.

La laminazione è stata fatta in stanza climatizzata, temperatura 20 °C, umidità 48%. Le lastre, prima di essere curate, sono state lasciate in sacco da vuoto per 24 ore a temperatura ambiente (circa 20 °C). I pezzi hanno subito un pre-trattamento (2 ore a 45 °C, sotto vuoto, 6 bar), prima di essere curati (1 ora a 140 °C, 6 bar, velocità di riscaldamento 2 °C/min).

I provini per i test DCB (13x2x0,35 cm) sono stati realizzati seguendo la norma di riferimento ASTM D5528-13. Da ogni lastra sono stati ricavati 3 provini, scartando minimo 3 cm di composito dai bordi. L'innesco della cricca (5 cm) è stato fatto tramite l'applicazione di un foglio di Teflon nell'interfaccia centrale. L'ancoraggio del provino agli aggraffaggi della macchina di trazione è effettuato tramite dei blocchi di alluminio (1x2x1 cm) incollati con colla epossidica all'estremità avente la cricca innescata. Su un lato del provino è stato applicato un sottile strato di vernice bianca ed è stato incollato un righello di carta.



I provini per i test ENF (16x2x0,35 cm) sono stati realizzati seguendo la norma di riferimento ASTM D7905-14. Da ogni lastra sono stati ricavati 3 provini, scartando minimo 1,5 cm di composito dai bordi. L'innesco della cricca (4,5 cm) è stato fatto tramite l'applicazione di un foglio di Teflon nell'interfaccia centrale. Su un lato del provino è stato applicato un sottile strato di vernice bianca ed è stato incollato un righello di carta.

I provini per le analisi DMA (50x8x3,5 mm) sono stati ottenuti dal taglio delle medesime lastre utilizzate per la realizzazione dei provini ENF. Da ogni lastra sono stati ottenuti 4 provini.

#### **5.2.4 Test DCB ed ENF**

I test DCB ed ENF sono stati effettuati utilizzando la macchina INSTRON 5966, dotata di cella di carico da 10kN.

La propagazione della cricca è stata filmata tramite l'utilizzo di una telecamera della Logitech, modello C920.

I test DCB sono stati effettuati alle seguenti condizioni: precarico 1,0 N con velocità 5 mm/min, velocità di prova 3 mm/min.

I test ENF sono stati effettuati alle seguenti condizioni: precarico 0,5 N con velocità 1 mm/min, velocità di prova 1 mm/min. I provini sono stati posizionati nel rispetto della relativa norma ASTM, con i seguenti valori:  $L_c = 15\text{mm}$ ,  $a_0 = 30\text{ mm}$ ,  $L = 50\text{ mm}$  (vedi norma ASTM D7905-14 per corrispondenza simboli).

#### **5.2.5 Analisi DMA**

Le analisi DMA sono state effettuate utilizzando la DMA 242 E Artemis della Netzsch, in three point bending, con cella da 40 mm, alle seguenti condizioni: rampa di temperatura da  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , riscaldamento controllato di  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , in multifrequenza (1, 10 e 33,3 Hz), forza dinamica massima 8 N, rapporto forza statica/forza dinamica pari a 1,5 e deformazione massima  $20\text{ }\mu\text{m}$ .



---

## Capitolo 6

### BIBLIOGRAFIA

- [1] D. M. McElhinney, A. W. Kitchenside, and K. A. Rowland, "The Use of Carbon Fibre Reinforced Plastics: A review of the progress made in the practical application of CFRP to conventional commercial aircraft structures" *Aircr. Eng. Aerosp. Technol.*, vol. 41, pp. 22–25, 2007.
- [2] A. R. Ghasemi and M. Moradi, "Surface degradation of polymer matrix composites under different low thermal cycling conditions," *J. Solid Mech.*, vol. 9, no. 1, pp. 54–62, 2017.
- [3] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites : materials, manufacturing, and design*. 2008.
- [4] F. Ning, W. Cong, J. Wei, S. Wang, and M. Zhang, "Additive manufacturing of cfrp composites using fused deposition modeling: Effects of carbon fiber content and length," in *ASME 2015 International Manufacturing Science and Engineering Conference, MSEC 2015*, vol. 1, pp. 451–462, 2015.
- [5] T. Matsuda, K. Goto, and N. Ohno, "Effects of fiber arrangement composite laminates," *Advanced Structured Materials*, vol. 64, pp. 1851–1871, 2015.
- [6] M. Singh and V. Kumar, "Latest Advancements in Carbon Based Fiber , a review," vol. 7, no. 4, pp. 327–340, 2017.
- [7] C. Soutis, "Fibre reinforced composites in aircraft construction," *Prog. Aerosp. Sci.*, vol. 41, no. 2, pp. 143–151, 2005.
- [8] T. A. Edison., "US Patent No. 223898," *United States Pat.*, 1880.
- [9] P. J. Walsh, *Carbon Fibers*, vol. 21. 2001.
- [10] E. Frank, L. M. Steudle, D. Ingildeev, J. M. Spörl, and M. R. Buchmeiser, "Carbon fibers: Precursor systems, processing, structure, and properties," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 21, pp. 5262–5298, 2014.
- [11] S.-J. Park, *Carbon Fibers*, vol. 210. 2015.
- [12] C. B. McCrum, *Principles of polymer engineering*, vol. 21. John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [13] T. B. Helfen, R. S. Venkat, U. Rabe, S. Hirsekorn, and C. Boller, "Characterisation of CFRP through enhanced ultrasonic testing methods," *Appl. Compos. Mater.*, vol.

- 19, no. 6, pp. 913–919, 2012.
- [14] R. Melentiev, P. C. Priarone, M. Robiglio, and L. Settineri, “Effects of Tool Geometry and Process Parameters on Delamination in CFRP: An Overview,” in *Procedia CIRP*, vol. 45, pp. 31–34, 2016.
- [15] X. Liu and F. Chen, “A review of void formation and its effects on the mechanical performance of carbon fiber reinforced plastic,” *Eng. Trans.*, vol. 64, no. 1, pp. 33–51, 2016.
- [16] M. Perner, S. Algermissen, R. Keimer, and H. P. Monner, “Avoiding defects in manufacturing processes: A review for automated CFRP production,” *Robot. Comput. Integr. Manuf.*, vol. 38, pp. 82–92, 2016.
- [17] A. Haeger et al., “Interaction between laminate quality, drilling-induced delamination and mechanical properties in machining of carbon fibre reinforced plastic (CFRP),” *Materwiss. Werksttech.*, vol. 47, no. 11, pp. 997–1014, 2016.
- [18] S. Matsuda, M. Hojo, and S. Ochiai, “Mesoscopic fracture mechanism of mode II delamination fatigue crack propagation in interlayer-toughened CFRP,” *JSME Int. Journal, Ser. A Mech. Mater. Eng.*, vol. 40, no. 4, pp. 423–429, 1997.
- [19] T. Brugo and 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, pp. 172–178, 2016.
- [20] K. Friedrich, *Application of Fracture Mechanics to Composite Materials*. Elsevier Science, 2012.
- [21] E. Pedemonte, *Fondamenti di struttura, proprietà e tecnologia dei polimeri- Vol 4*. Nuova Cultura, 2011.
- [22] N. G. Yun, Y. G. Won, and S. C. Kim, “Toughening of carbon fiber/epoxy composite by inserting polysulfone film to form morphology spectrum,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 20, pp. 6953–6958, 2004.
- [23] S. Matsuda, M. Hojo, S. Ochiai, A. Murakami, H. Akimoto, and M. Ando, “Effect of ionomer thickness on mode I interlaminar fracture toughness for ionomer toughened CFRP,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, no. 11, pp. 1311–1319, 1999.
- [24] J. Zhang, T. Yang, T. Lin, and C. H. Wang, “Phase morphology of nanofibre interlayers: Critical factor for toughening carbon/epoxy composites,” *Compos. Sci.*

- 
- Technol., vol. 72, no. 2, pp. 256–262, 2012.
- [25] D. H. R. Y.A. Dzenis, “US Patent No.6265333,” 2001.
- [26] 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, no. 3–4, pp. 987–994, Mar. 2008.
- [27] T. Brugo et al., “Study on Mode I fatigue behaviour of Nylon 6,6 nanoreinforced CFRP laminates,” *Compos. Struct.*, vol. 164, pp. 51–57, 2017.
- [28] C. F. Beards, “Structural Vibration: Analysis and Damping,” Elsevier, pp. 1–35, 1996.
- [29] E. Mucchi, “Experimental evaluation of modal damping in automotive components with different constraint conditions,” *Meccanica*, vol. 47, pp. 1035–1041, 2012.
- [30] H. Kishi, M. Kuwata, S. Matsuda, T. Asami, and A. Murakami, “Damping properties of carbon fiber reinforced epoxy composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, no. 16, pp. 2517–2523, 2004.
- [31] K. Kumar, “Damping Effect of Viscoelastic Materials on Sandwich Beams,” *Int. Conf. Trends Ind. Mech. Eng.*, pp. 171–173, 2012.
- [32] K. L. Napolitano, W. Grippo, J. B. Kosmatka, and C. D. Johnson, “A comparison of two cocured damped composite torsion shafts,” *Compos. Struct.*, vol. 43, no. 2, pp. 115–125, 1998.
- [33] L. F. Nielsen, “Viscoelastic material properties.” 1995.
- [34] K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis a Practical Introduction*. 1999.
- [35] D. I. G. Jones, *Handbook of Viscoelastic Vibration Damping*. John Wiley & Sons, 2001.
- [36] A. D. Nashif and D. Jones, *Vibration Damping*. John Wiley & Sons, 1986.
- [37] J. Soovere and M. L. Drake, “Aerospace Structures Technology Damping Design Guide,” vol. I, 1985.
- [38] A. Formhals, “US Patent No. 1975504.” 1934.
- [39] G. Taylor, “Disintegration of Water Drops in an Electric Field,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 280, no. 1382, p. 383 LP-397, Jul. 1964.
- [40] K. H. Lee, H. Y. Kim, H. J. Bang, Y. H. Jung, and S. G. Lee, “The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 14, pp. 4029–4034, 2003.
- [41] J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, and N. C. B. Tan, “The effect of processing
-

- variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles,” vol. 42, pp. 261–272, 2001.
- [42] S. L. Shenoy, W. D. Bates, H. L. Frisch, and G. E. Wnek, “Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 10, pp. 3372–3384, 2005.
- [43] X. Yuan, Y. Zhang, C. Dong, and J. Sheng, “Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning,” *Polym. Int.*, vol. 53, no. 11, pp. 1704–1710, 2004.
- [44] C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, and J. Sheng, “Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats,” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 3, pp. 423–432, 2005.
- [45] D. H. R. and I. Chun, “Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning,” *Nanotechnology*, vol. 7, no. 3, pp. 216–223, 1996.
- [46] P. Supaphol, C. Mit-uppatham, and M. Nithitanakul, “Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effects of Solvent System and Emitting Electrode Polarity on Morphology and Average Fiber Diameter,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 290, no. 9, pp. 933–942, 2005.
- [47] D. J. Burlett and J. T. Lindt, “Reactive Processing of Rubbers,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 66, no. 3, pp. 411–434, 1993.
- [48] P. Antony, S. K. De, and M. van Duin, “Self-Crosslinking Rubber/Rubber and Rubber/Thermoplastic Blends: A Review,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 74, no. 3, pp. 376–408, 2001.
- [49] A. N. Gent, “Engineering with Rubber (Third Edition),” Hanser, 2012.
- [50] Roger Brown, *Physical testing on Rubber*. 2006.
- [51] X. Yuan, Z. Peng, Y. Zhang, and Y. Zhang, “In situ preparation of zinc salts of unsaturated carboxylic acids to reinforce NBR,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 77, no. 12, pp. 2740–2748, 2000.
- [52] M. Abedalwafa, F. Wang, L. Wang, and C. Li, “Biodegradable poly-epsilon-caprolactone (PCL) for tissue engineering applications: A review,” *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 2, pp. 123–140, 2013.
- [53] A. K. Behera, B. B. Barik, and S. Joshi, “Poly-  $\epsilon$  -Caprolactone based microspheres and nanospheres: a review,” vol. 1, no. 2, pp. 351–361, 2012.

- [54] M. Labet and W. Thielemans, "Synthesis of polycaprolactone: a review," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 12, pp. 3484–3504, 2009.
- [55] M. Bednarek, "Branched aliphatic polyesters by ring-opening (co)polymerization," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 58, pp. 27–58, Jul. 2016.
- [56] ASTM D5528-13, Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013
- [57] ASTM D7905 / D7905M-14, Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014
- [58] A. R. R. Bhuvanesh Gupta, Geeta, "Preparation of Poly(e-caprolactone)/Poly(e-caprolactone-colactide) (PCL/PLCL) Blend Filament by Melt Spinning," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 21, no. 7, pp. 449–456, 2013.
- [59] T. M. Brugo, G. Minak, A. Zucchelli, H. Saghafi, and M. Fotouhi, "An Investigation on the Fatigue based Delamination of Woven Carbon-epoxy Composite Laminates Reinforced with Polyamide Nanofibers," *Procedia Eng.*, vol. 109, pp. 65–72, 2015.