



**UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE**  
**FACOLTA' DI INGEGNERIA**

---

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**PROPRIETA' MECCANICHE DI MATERIALI COMPOSITI  
NANOCARICATI CON OSSIDO DI GRAFENE**

**MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS  
REINFORCED WITH GRAPHENE OXIDE NANOFILLERS**

Relatore: Chiar.mo  
Prof. Ing. Archimede Forcellese

Tesi di Laurea di:  
Tommaso Verdini

Correlatore: Chiar.ma  
Prof. Ing. Michela Simoncini

A.A. 2020/2021

# INDICE

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>6</b>
<b>1. MATERIALI COMPOSITI</b>	<b>8</b>
<b>1.1. Cosa sono i materiali compositi</b>	8
<b>1.2. Fattori che influenzano le proprietà dei materiali compositi</b>	12
<b>1.3. Classificazione dei materiali compositi</b>	14
<b>1.4. Primo livello: tipo di matrice</b>	15
<b>1.4.1 Matrice ceramica (CMC)</b>	15
<b>1.4.2 Matrice metallica (MMC)</b>	16
<b>1.4.3 Matrice polimerica (PMC)</b>	17
<b>1.5. Secondo livello: forma della fase di rinforzo</b>	26
<b>1.5.1 Tipologia di fibre</b>	32
<b>1.6. Processi produttivi</b>	44
<b>1.6.1 Processi di impregnazione delle fibre</b>	49
<b>2. RINFORZO SOTTOFORMA DI NANOCARICHE</b>	<b>52</b>
<b>2.1. Il grafene</b>	54
<b>2.1.1. Che cos'è il grafene</b>	54
<b>2.1.2. Proprietà del grafene</b>	57
<b>2.1.3. Metodi di produzione del grafene</b>	60
<b>2.1.4. Applicazioni del grafene</b>	61
<b>2.1.5. Struttura del grafene e i suoi derivati</b>	64

<b>3.PROCEDURE SPERIMENTALI</b>	<b>66</b>
<b>3.1.</b> Preparazione dei provini	66
<b>3.2.</b> Attrezzature e procedure sperimentali	69
<b>4.RISULTATI SPERIMENTALI</b>	<b>73</b>
<b>4.1.</b> Grafici di confronto	84
<b>CONCLUSIONI</b>	<b>103</b>
<b>BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA</b>	<b>105</b>
<b>RINGRAZIAMENTI</b>	<b>107</b>

## Indice delle figure

Figura 1: sezione di un materiale composito e le sue componenti .....	8
Figura 2: classificazione dei materiali compositi .....	14
Figura 3: insiemi dei materiali tradizionali e i relativi materiali compositi .....	15
Figura 4: grafico tensione-deformazione di materiali ceramici tradizionali e compositi	15
Figura 5: Resistenza alle alte temperature delle principali matrici e materiali .....	16
Figura 6: fasi del processo di reticolazione .....	19
Figura 7: tipologie di rinforzo .....	27
Figura 8: tipologie di tessuto (a) plain (b) satin (c) twill (d) basket .....	30
Figura 9: laminati unidirezionali (a) e laminati quasi isotropi (b) .....	31
Figura 10: processo di fabbricazione delle fibre di vetro .....	33
Figura 11: fasi del processo di fabbricazione della fibra di carbonio .....	34
Figura 12: processo di fabbricazione della fibra di carbonio .....	35
Figura 13: corda composta da circa 6000 fibre di carbonio .....	35
Figura 14: tessuto in fibra di carbonio .....	37
Figura 15: Confronto fra i diversi costi dei materiali .....	37
Figura 16: unità ripetitiva del Kevlar .....	38
Figura 17: confronto grafici tensione-deformazioni delle fibre per PMC .....	40
Figura 18: confronto della resistenza specifica delle fibre per PMC e materiali tradizionali .....	41
Figura 19: fascio di fibre naturali .....	42
Figura 20: lavorazione manuale .....	44
Figura 21: lavorazione a spruzzo .....	45
Figura 22: lavorazione in autoclave .....	46
Figura 23: processo di filament winding .....	47
Figura 24: processo di resin transfer molding .....	48
Figura 25: processo di pultrusione .....	49
Figura 26: processo di impregnazione con solvente .....	50
Figura 27: processo di impregnazione hot melt .....	51
Figura 28: forme allotropiche del carbonio .....	54
Figura 29: metodo scotch tape per produzione grafene .....	55
Figura 30: struttura a strati di grafene della grafite .....	56
Figura 31: andamento delle conducibilità in funzione del numero di strati sovrapposti di grafene .....	58
Figura 32: Confronto proprietà grafene e altri materiali .....	59

Figura 33:esempio di grafene edibile .....	63
Figura 34:struttura del grafene .....	64
Figura 35:macchina di prova universale MTS .....	69
Figura 36:schema della prova di flessione a tre punti .....	70
Figura 37:dimensioni dei provini testati.....	71
Figura 38:curve tensione-deformazione lotto CF1 .....	74
Figura 39:curve tensione-deformazione lotto CF2.....	75
Figura 40:curve tensione-deformazione del lotto CF3 .....	76
Figura 41:curve tensione-deformazione del lotto CF4.....	77
Figura 42: curve tensione-deformazione del lotto CF .....	79
Figura 43:curve tensione-deformazione del lotto C non funzionalizzato.....	80
Figura 44: curve tensione-deformazione del lotto A funz. Performante .....	82
Figura 45:Figura 45: istogrammi di tensione per provini con 0,005% GO.....	84
Figura 46:Figura 46: istogrammi di deformazione per provini con 0,005% GO .....	84
Figura 48:istogrammi di tensione per provini di tipo A con 0,05% di GO .....	85
Figura 47:istogrammi di tensione per provini di tipo C con 0,05% di GO .....	85
Figura 49:istogrammi di deformazioni per provini di tipo A e C con 0,05% GO.....	86
Figura 50:istogrammi di tensione per provini di tipo A con 0,2%GO .....	86
Figura 51:istogrammi di deformazione per provini di tipo A e C con 0,2% GO .....	87
Figura 52:istogrammi di tensione per provini di tipo C con 0,2% GO .....	87
Figura 53: Confronto curve tensione-deformazione di provini tipo C con 0,005% GO	89
Figura 54:confronto resina pura-OHYX.....	89
Figura 55:confronto resina pura-OHYN.....	90
Figura 56:confronto resina pura-OHYZ .....	91
Figura 57:confronto curve tensione-deformazione di provini tipo C con 0,05% GO ...	92
Figura 58:confronto resina fura-OHYY .....	92
Figura 59:confronto resina pura-funzionalizzazione FUNZ.....	93
Figura 60:confronto curve tensione-deformazione di provini tipo C con 0,2% GO .....	94
Figura 61:confronto C non funz. -funzionalizzazione X.....	95
Figura 62: confronto tra due provini non funzionalizzati.....	96
Figura 63:confronto C non funz.- funz. performante .....	97
Figura 64::confronto curve tensione-deformazione di provini tipo A con 0,05% GO...	98
Figura 65:confronto curve tensione-deformazione di provini tipo C con 0,2% GO ....	100
Figura 66: confronto A non funz. - BF funz. Performante .....	101
Figura 67: confronto A non funz. - AF funz. performante .....	102

## Indice delle tabelle

Tabella 1:caratteristiche delle resine .....	21
Tabella 2:confronto delle caratteristiche dei materiali .....	25
Tabella 3:confronto delle proprietà delle tipologie di fibre per PMC .....	39
Tabella 4: confronto fibre naturali e sintetiche.....	43
Tabella 5:proprietà della resina SR 1660 .....	67
Tabella 6:lotti di provini testati .....	68
Tabella 7:misurazioni eseguite sui provini.....	72
Tabella 8:dati estrapolati dalle curve del lotto CF1 .....	74
Tabella 9:dati estrapolati dalle curve del lotto CF2.....	75
Tabella 10:dati estrapolati dalle curve del lotto CF3.....	76
Tabella 11: dati estrapolati dalle curve del lotto CF4.....	78
Tabella 12:dati estrapolati dalle curve del lotto CF.....	79
Tabella 13:dati estrapolati dalle curve del lotto C non funzionalizzato .....	81
Tabella 14:dati estrapolati dalle curve del lotto AF .....	82
Tabella 15:dati estrapolati dagli istogrammi con 0,005% di GO .....	84
Tabella 16:dati estrapolati dagli istogrammi con 0,05% GO .....	86
Tabella 17:dati estrapolati dagli istogrammi con 0,2% GO .....	87
Tabella 18:confronto resina pura-OHYN .....	90
Tabella 19:confronto resina pura-OHYX .....	90
Tabella 20:confronto resina pura-OHYN .....	91
Tabella 21:confronto resina pura-OHYY .....	93
Tabella 22:confronto resina pura-funzionalizzazione FUNZ.....	93
Tabella 23:confronto C non funz. -funzionalizzazione X .....	95
Tabella 24: confronto tra due provini non funzionalizzati .....	96
Tabella 25:confronto C non funz. -funz. Performante.....	97
Tabella 26:confronto resina pura-funzionalizzazione 1 .....	99
Tabella 27: confronto resina pura-funzionalizzazione 2 .....	100
Tabella 28: confronto A non funz. - BF funz. performante.....	101
Tabella 29:confronto A non funz. - AF funz.performante.....	102

# INTRODUZIONE

Con il termine “materiali compositi” intendiamo materiali che grazie alla combinazione di due o più fasi diverse e chimicamente distinte presentano proprietà, o combinazione di proprietà, non altrimenti conseguibili lasciando separate le due fasi.

I materiali compositi sono un’innovazione nel campo della progettazione, infatti sono usati sempre di più per andare a sostituire materiali tradizionali come i materiali metallici, plastici e lignei in applicazioni note oppure potrebbero essere utilizzati in nuove applicazioni portando ad un livello superiore la progettazione meccanica.

Il successo dei materiali compositi è essenzialmente dovuto alle eccezionali proprietà fisico-meccaniche (elevato rapporto resistenza meccanica e peso, durata agli agenti corrosivi, flessibilità e isolamento) e da molti anni a questa parte il numero e l’importanza delle applicazioni dei materiali compositi sono cresciuti esponenzialmente dominando il campo dei cosiddetti materiali “avanzati”, ovvero materiali differenti da quelli che solitamente vengono utilizzati per le costruzioni meccaniche. Oggigiorno le applicazioni dei materiali compositi riguarda un gran numero di campi come ad esempio le attrezzature sportive, basti pensare alle biciclette realizzate in fibra di carbonio per migliorarne la resistenza e abbassarne il peso, oppure il campo dell’industria automobilistica, come nel caso dei pattini dei freni nelle auto da corsa o nel telaio stesso delle autovetture di F1 che hanno un telaio monoscocca in composito, aereo spaziale, dove vengono utilizzati per fusoliere, serbatoi, eliche e pannellature sia interne che esterne e navale.

I materiali compositi vengono inoltre utilizzati anche per la produzione di caschi protettivi per moto, nel settore elettronico dove i circuiti sono un esempio di laminato in materiale composito e nel campo di generatori eolici per la fabbricazione delle pale.

Ultimamente nello sviluppo di nuovi materiali prende sempre di più piede il grafene, che è caratterizzato da uno strato monoatomico di atomi di carbonio e che viene visto come un materiale futuristico, poiché dotato di proprietà molto elevate di diversa tipologia.

Il grafene ha la resistenza teorica del diamante e la flessibilità della plastica e ha diversi utilizzi. Nella vita di tutti i giorni possiamo averlo già incrociato dentro racchette, caschi, scarpe... Ma grazie alle sue proprietà uniche (e ancora in buona parte da scoprire) può adattarsi ai ruoli più diversi.

Dalle ultime ricerche si è notato che il grafene può essere inserito in varie forme all'interno di un composito, in particolare, oltre alla resina e alla fibra, possono essere presenti degli additivi di grafene sottoforma di nano cariche nella matrice prima che questa vada ad impregnare le fibre, costituendo così un materiale multi-fase costituito da una matrice polimerica epossidica e un rinforzo sottoforma particellare e fibrosa.

L'introduzione di nano cariche nella matrice, di tipo epossidico, va a migliorare le proprietà di base della fase continua del materiale composito e quindi migliorerà anche le proprietà del materiale finale.

Il seguente lavoro di tesi nasce in seguito all'esperienza di tirocinio svolta nel Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) presso l'Università Politecnica delle Marche. Lo scopo dell'elaborato è quello di analizzare il comportamento meccanico di provini di materiale composito composti da una matrice polimerica di tipo epossidica e un rinforzo particellare di ossido di grafene (GO) in diverse percentuali e con diverse funzionalizzazioni prima dell'impregnazione delle fibre.

La trattazione è suddivisa principalmente in due parti. Nella prima viene fatto un focus su quello che sono i materiali compositi (matrici, fibre, tecnologie di fabbricazione, proprietà) e sul grafene utilizzato per il rinforzo particellare. Nella seconda parte, invece, vengono testati provini di materiale composito, nano caricati con GO in diverse percentuali e diverse funzionalizzazioni, tramite prove di piegatura e vengono analizzati i risultati ottenuti dalla suddetta prova per determinare la funzionalizzazione migliore, ovvero quella che permette di massimizzare le proprietà del materiale composito.



# Capitolo 1

## Materiali Compositi

### 1.1 Cosa sono i materiali compositi

Quando parliamo di materiali compositi intendiamo materiali che sono costituiti da due o più fasi chimicamente distinte, matrice e rinforzo, con caratteristiche fisico-meccaniche, separata da un'interfaccia riconoscibile che separa le varie fasi e svolge un ruolo fondamentale nelle proprietà dei compositi.

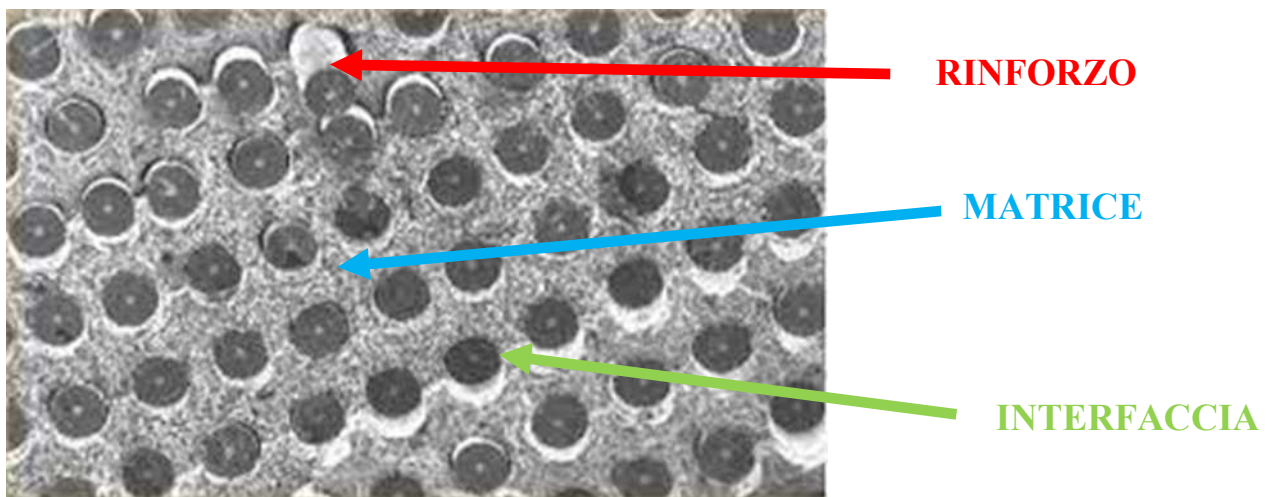


Figura 1: sezione di un materiale composito e le sue componenti

L'immagine rappresenta una sezione di un materiale composito in cui riusciamo a identificare con precisione le fasi che lo costituiscono e l'interfaccia; questi sono i tre elementi fondamentali di un materiale composito dal cui comportamento collettivo derivano le prestazioni del materiale stesso.

Ognuno di essi svolge delle funzioni specifiche.

In particolare la **matrice** è la fase continua ed ha i compiti di tenere insieme il rinforzo, permette di distribuire i carichi esterni alla fase di rinforzo e proteggere quest'ultimo dagli effetti dell'ambiente.

Un altro aspetto fondamentale della matrice è quello di assorbire l'energia e quindi la presenza della fase continua porterà ad un accrescimento della tenacità del materiale composito.

La maggior parte delle matrici sono costituite da resine di tipo polimerico, come ad esempio quella termoindurente utilizzata nei provini di questa trattazione.

Le proprietà meccaniche di resistenza e di rigidità sono, invece, date da quella che viene definita la fase discontinua del materiale, il **rinforzo**.

Il rinforzo è una frazione dispersa nella matrice ed ha caratteristiche fisico-meccaniche superiori rispetto a quelle della matrice.

Il compito principale della fase discontinua è quella di sopportare le sollecitazioni che agiscono sul materiale e che tramite le tensioni tangenziali che nascono all'interfaccia vengono trasferite al rinforzo.

Per cui i materiali compositi non sono altro che materiali costituiti da una matrice continua che lega e dà forma a un sistema di rinforzo utilizzato per conferire resistenza e/o rigidità.

Potremo poi dire che la fase di rinforzo svolge effettivamente una funzione di rinforzo quando il rapporto tra il modulo di elasticità normale del rinforzo  $E_F$  e quello della matrice  $E_m$  è almeno più grande di 4, ovvero;

$$\frac{E_F}{E_m} > 4$$

Se il rapporto fosse minore di 4 non avrebbe senso definire la fase discontinua come "fase di rinforzo". [3]

La superficie di separazione tra la matrice e il rinforzo in un composito viene detta **interfaccia**. Le sue caratteristiche vengono rigorosamente controllate per ottenere le proprietà desiderate da una determinata giunzione di due materiali. [5]

L'interfaccia tra fibra e matrice, sebbene costituisca usualmente una porzione volumetrica molto ridotta del composito, riveste una fondamentale importanza nel determinare le proprietà fisiche e meccaniche finali come ad esempio la resistenza a trazione, a flessione e a fatica. Essa può essere vista come una zona estesa, con spessore ridottissimo, in cui le

proprietà del materiale cambiano bruscamente da quelle della matrice a quelle del rinforzo, rappresentando così una superficie di discontinuità di natura chimica, di proprietà meccaniche e fisiche e le sue caratteristiche dipendono dal sistema matrice-rinforzo considerato.

In particolare, strettamente legate alle proprietà dell'interfaccia è l'adesione tra fibra e matrice nei materiali compositi fibrosi, ossia la forza del legame interfacciale tra le due fasi. L'adesione è un fenomeno che in sé per sé si presenta estremamente complesso. In ogni caso affinché esista adesione è fondamentale che durante il processo di impregnamento matrice e rinforzo vengono portati a stretto contatto.

Un concetto chiave è quello di "bagnabilità" (wettability), che è definita come *la capacità di un liquido di espandersi su una superficie*. Una buona bagnabilità garantisce che la matrice liquida fluisca sul rinforzo ricoprendo ogni asperità e rugosità sulla superficie, venendo a perfetto contatto col solido e rimuovendo l'aria [17].

La bagnabilità della fibra da parte di una matrice polimerica dipende dalla viscosità del polimero e della tensione superficiale, che ha fini di una buona bagnabilità deve essere almeno più bassa di quella della fibra.

I meccanismi fondamentali alla base dell'adesione sono diversi nei diversi sistemi e possono essere divise in tre categorie [3]:

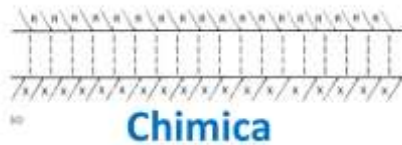
- Fenomeni meccanici, favorita dal fatto che la superficie della fibra di rinforzo non è ma perfettamente liscia, ma ha sempre una certa rugosità.



- Fenomeni fisici, che sono il risultato di interazioni elettrostatiche e/o legami secondari, come le forze di van der Waals, tra matrice e rinforzo.



- Adesione chimica, come il risultato della formazione di legami chimici primari tra matrice e rinforzo e permette di ottenere efficiente trasmissione degli sforzi.



- In molti sistemi, l'aumento di bagnabilità e la formazione di legami tra matrice e rinforzo richiede la presenza di alcune sostanze, compatibilizzanti e promotori di adesione, che sono generalmente costituiti da molecole in grado, da un lato, di formare legami forti con i gruppi reattivi sulla superficie del rinforzo, dall'altro di interagire per reazione o interdiffusione con la matrice.



## 1.2 Fattori che influenzano le proprietà dei materiali compositi

Le proprietà di un materiale composito, essendo un materiale eterogeneo, dipendono dalle proprietà dei costituenti, dalla geometria e distribuzione delle fasi. Uno dei parametri più importanti è il volume (o il peso) della frazione di rinforzo o il rapporto di volume delle fibre. La distribuzione del rinforzo determina le caratteristiche del sistema. Meno è uniforme il rinforzo, più è eterogeneo il materiale e più alta è la probabilità di rottura nelle aree più deboli. La geometria e l'orientamento del rinforzo, invece, influiscono sull'anisotropia del sistema.

Scegliendo questi fattori opportunamente si riesce ad ottenere caratteristiche meccaniche differenti, in particolare andando a variare le percentuali della fase continua, matrice, e della fase discontinua, il rinforzo, posso ottenere proprietà adatte ad ogni tipo di richiesta.

Il volume della frazione di rinforzo,  $V_f$ , e quello della frazione di matrice,  $V_m$ , sono rispettivamente definite come,

$$V_f = \frac{v_f}{v_c}, \quad V_m = \frac{v_m}{v_c}$$

$v_{f,m,c}$ =volume della fibra, della matrice e del composito

con, 
$$V_f + V_m = 1, \quad v_f + v_m = v_c.$$

Noti poi i valori dei volumi delle frazioni di rinforzo del rinforzo e della matrice è possibile anche ricavare il valore della densità del composito finale come,

$$\rho_c = V_f \rho_f + V_m \rho_m$$

La distribuzione del rinforzo determina le caratteristiche del sistema: meno è uniforme il rinforzo a seguito di un'errata impregnazione, più è eterogeneo il materiale e più alta è la probabilità di rottura nelle aree più deboli. La geometria e l'orientamento del rinforzo, invece, influiscono sull'anisotropia del sistema.

Dato che le proprietà sono diverse da quelle delle fasi che lo costituiscono, esiste una regola, detta regola della miscela, che permette di calcolare le proprietà di un materiale composito avente una frazione in volume di matrice  $V_m$  e di una di rinforzo  $V_f$ .

Questa regola ci dice che una proprietà del composito si ottiene come somma di quella proprietà relativa alla fase di rinforzo per la percentuale di rinforzo sommata alla stessa proprietà nel composito per la frazione in volume della matrice.

$$\textit{Resistenza del composito} = \frac{V_R \cdot R_R + V_M \cdot R_M}{V_R + V_M}$$

Dove:

- $V_R$ = frazione in volume di rinforzo;
- $V_M$ = frazione in volume di matrice;
- $R_R$ = resistenza del rinforzo;
- $R_M$ = resistenza della matrice.

La stessa formula può essere anche utilizzata per determinare ulteriori proprietà, come ad esempio il modulo di, come ad esempio il modulo di Young.

Andando ad analizzare la formula si può notare che se volessi incrementare le proprietà del materiale utilizzando la stessa matrice e la stessa fibra, dovrei andare ad incrementare il volume della fase di rinforzo, in quanto esso avrà proprietà meccaniche maggiori rispetto a quelle della matrice.

Tuttavia, però non bisogna aumentare eccessivamente il volume delle fibre di rinforzo, poiché non avremo più una corretta impregnazione della fibra e per questo la matrice verrebbe meno alla sua funzione, ovvero quella di tenere insieme il rinforzo [18].

## 1.3 Classificazione dei materiali compositi

La classificazione dei materiali compositi si ha su due livelli:

- primo livello: tipo di matrice;
- secondo livello: forma della fase di rinforzo.

Per quanto riguarda il primo livello si tratta di suddividere i materiali compositi in base al tipo di matrice:

- compositi a Matrice Ceramica (CMC);
- compositi a Matrice Metallica (MMC);
- compositi a Matrice Polimerica (PMC).

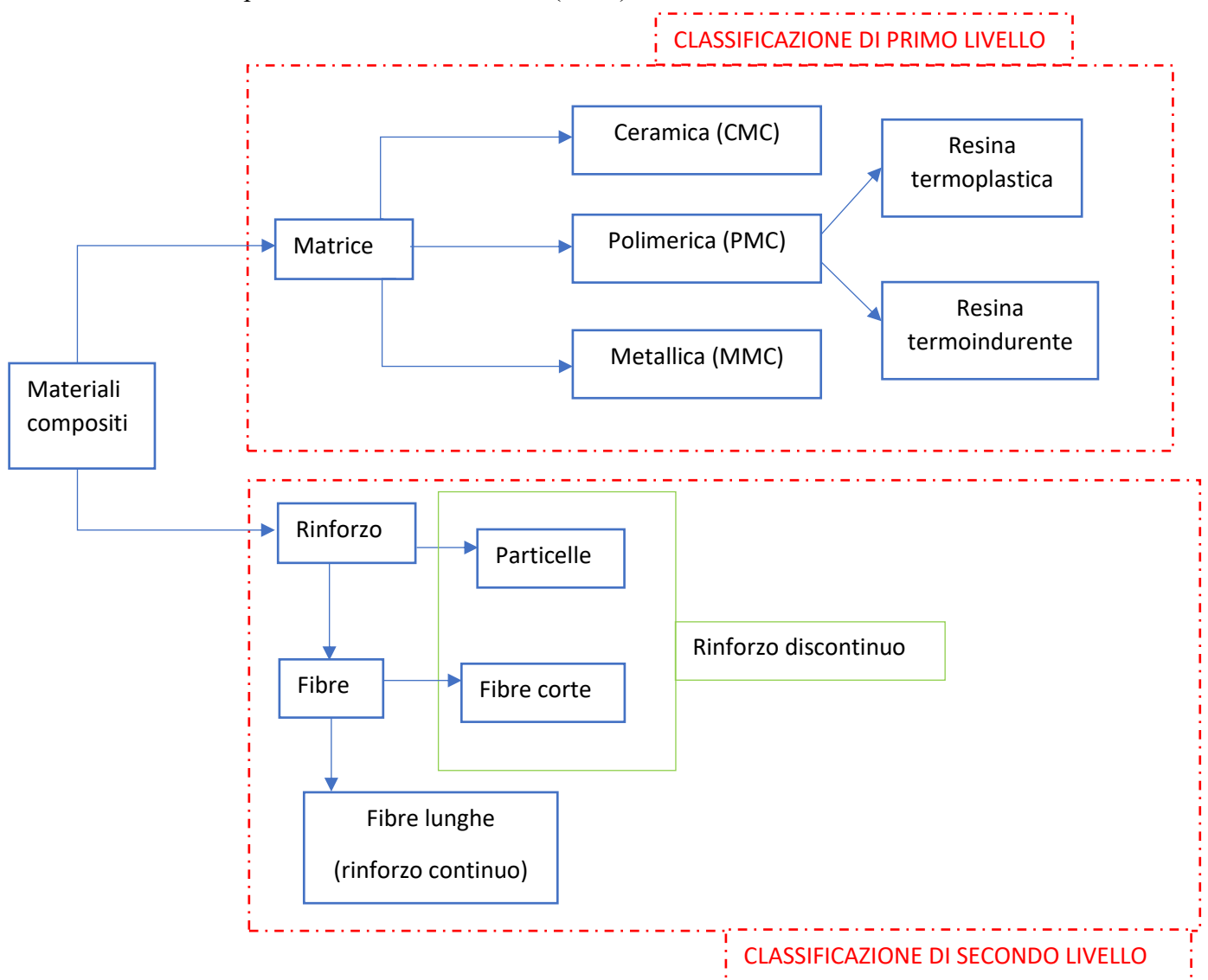


Figura 2: classificazione dei materiali compositi

## 1.4 Primo livello: tipo di matrice

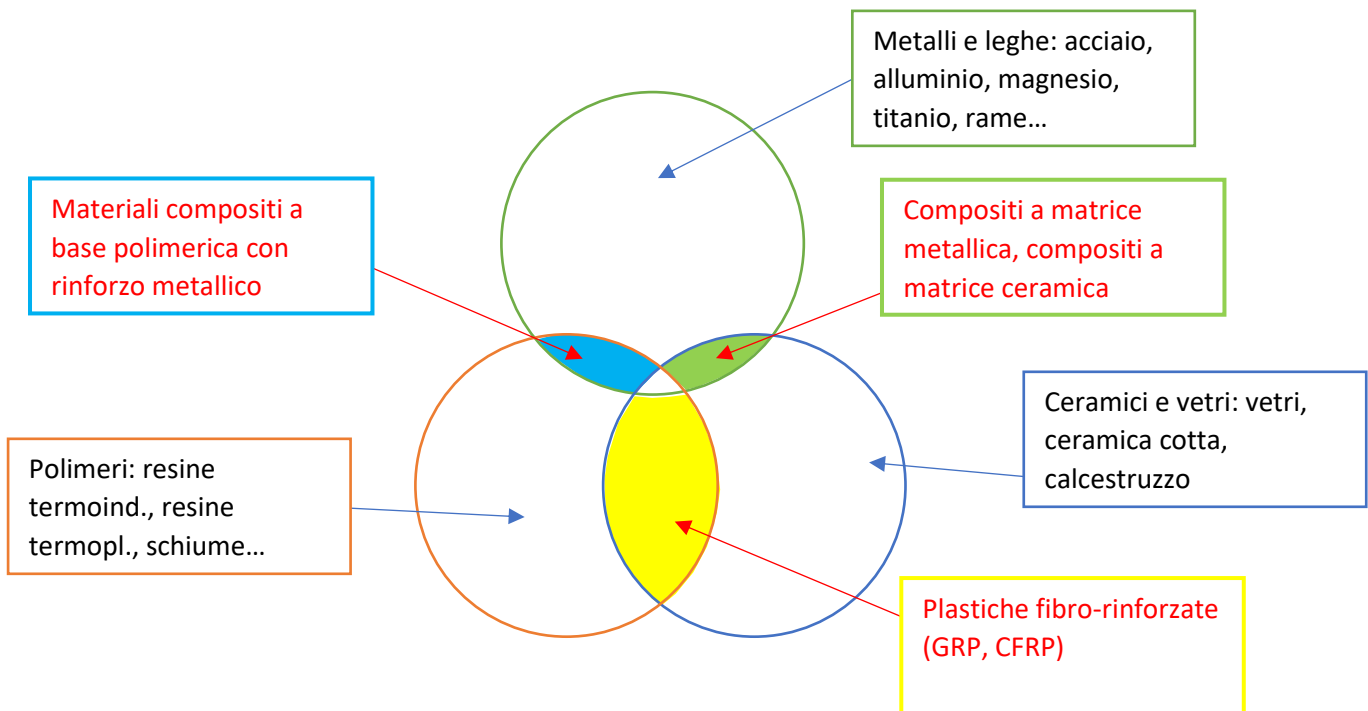


Figura 3: insiemi dei materiali tradizionali e i relativi materiali compositi

### 1.4.1 Matrice ceramica (CMC)

La matrice ceramica ha uno sviluppo mirato a migliorare la tenacità del materiale ceramico di base senza penalizzare densità rigidità e resistenza.

Questo risultato è ottenibile introducendo un rinforzo all'interno del materiale con lo scopo di attivare, durante il processo di frattura, dei meccanismi di dissipazione dell'energia modificando il diagramma  $\sigma$ - $\epsilon$  [2].

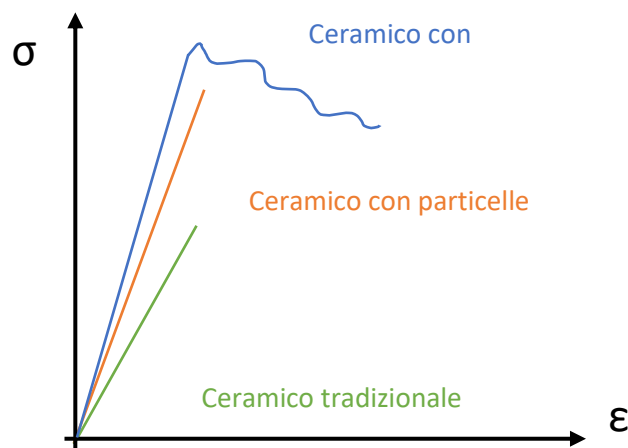


Figura 4: grafico tensione-deformazione di materiali ceramici tradizionali e compositi



Come possiamo notare dal grafico i materiali ceramici tradizionali hanno una deformazione lineare e si fratturano in modo fragile, mentre se vado ad aggiungere delle fibre nel materiale non avrò più deformazioni lineari e neanche una frattura fragile.

La matrice ceramica è costituita da legami atomici molto forti che conferiscono valori di modulo di Young e di durezza molto alti, che vengono mantenuti anche ad elevate temperature, come si può notare nel grafico sottostante [3].

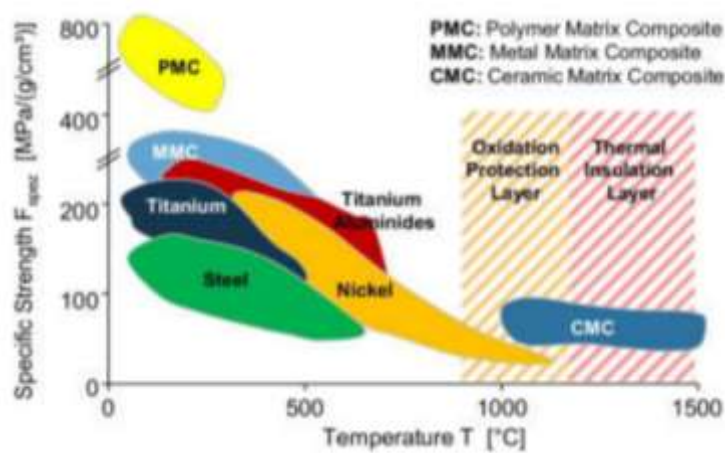


Figura 5: Resistenza alle alte temperature delle principali matrici e materiali

Questi legami tuttavia sono anche responsabili della loro fragilità, non consentendo lo scorrimento dei piani cristallini non permettono una deformazione plastica della ceramica stessa, ed è per questo che andremo ad aggiungere il rinforzo per aumentare la tenacità.

### 1.4.2 Matrice metallica (MMC)

I materiali compositi a matrice metallica sono stati così approfonditamente studiati negli ultimi anni che sono stati messi in produzione molti nuovi materiali ad alto rapporto resistenza-densità (sono leghe a bassa densità solitamente realizzate con alluminio, titanio o magnesio). La maggior parte di questi materiali è stata sviluppata per l'industria aerospace, ma alcuni sono stati utilizzati in altre applicazioni come i motori di automobili. Nel caso dei compositi a matrice metallica si sfruttano le principali proprietà dei metalli (duttilità, leggerezza ed elevata conducibilità termica) combinate con le proprietà del rinforzo aggiunto, che nel loro caso sono: elevata rigidità, resistenza meccanica, resistenza all'usura e basso coefficiente di dilatazione termica.

Altri vantaggi significativi sono la resistenza al fuoco, la conducibilità elettrica e termica. Queste matrici trovano un basso utilizzo a causa della difficoltà nella loro fabbricazione.

Le matrici metalliche più comunemente utilizzate riguardano leghe a bassa densità a base di alluminio e titanio. Sono state sviluppate anche matrici a base di rame per avere una maggiore conducibilità termica e matrici di intermetallico a base di nichel o titanio che sono utilizzabili a temperature particolarmente elevate [2].

### **1.4.3 Matrice polimerica (PMC)**

Le matrici polimeriche sono largamente utilizzate in quanto danno la possibilità di ottenere componenti con diverse forme e dimensioni.

I compositi che vengono approfonditi e sono oggetto di questa trattazione sono i materiali compositi a matrice polimerica PMC, che uniscono le performances dei polimeri come la buona resistenza chimica e la durabilità a quelle del materiale di rinforzo che solitamente è ceramico, per la sua rigidità elevata, buona resistenza meccanica e all'usura.

Facendo un confronto con gli altri materiali compositi, ad esempio quelli con matrice ceramica, possiamo notare che hanno un rapporto tra i moduli di Young di fibra e matrice molto più grandi di 4, poiché le matrici polimeriche rispetto alle fibre hanno caratteristiche di resistenza e rigidità decisamente più basse.

La resina è un prodotto organico che può avere sia un'origine naturale che un'origine sintetica, come nella maggior parte dei casi, con un peso molecolare elevato e un non preciso punto di fusione.

La resina è utilizzata per impregnare la fase di rinforzo ottenendo come risultato finale il materiale composito. Durante la fase di impregnazione bisogna fare particolare attenzione a non far rimanere dell'aria intrappolata all'interno del materiale, per questo si utilizzano resine a bassa viscosità poiché favoriscono la rimozione di bolle. Il risultato di una corretta impregnazione è quello di ottenere un'efficace interfaccia tra matrice e la fase di rinforzo, che come detto precedentemente, porterà ad elevate proprietà del materiale finale [3].

Le matrici polimeriche possono essere fondamentalmente di 2 tipi:

- Termoindurenti;
- Termoplastiche.

Le resine maggiormente usate nei PMC sono quelle termoindurenti e generalmente queste sono liquide a temperatura ambiente (20°C), ma tendono a diventare più viscosi con l'aumentare della temperatura fino a solidificare grazie al processo di polimerizzazione o di cura, rimanendo così permanentemente allo stato solido.

Una caratteristica di queste resine è che, a differenza delle resine termoplastiche, non possono essere fusi, dopo il processo di polimerizzazione, poiché andrebbero in contro a degradazione chimica, e pertanto i materiali polimerici termoindurenti non sono riciclabili.

L'indurimento di tali resine è dovuto ad un processo di polimerizzazione, o di cura, durante il quale avviene la reticolazione con la formazione di legami tridimensionali forti tra i monomeri di partenza in modo irreversibile.

Il processo di polimerizzazione viene attivato termicamente, mediante calore, e/o chimicamente, mediante un agente indurente, ed è un processo esotermico ovvero con sviluppo di calore.

Il tempo necessario per il completamento della polimerizzazione è variabile e può andare da pochi secondi a ore in base al tipo di resina e di agente indurente utilizzati e anche in base alle condizioni nelle quali avviene il processo.

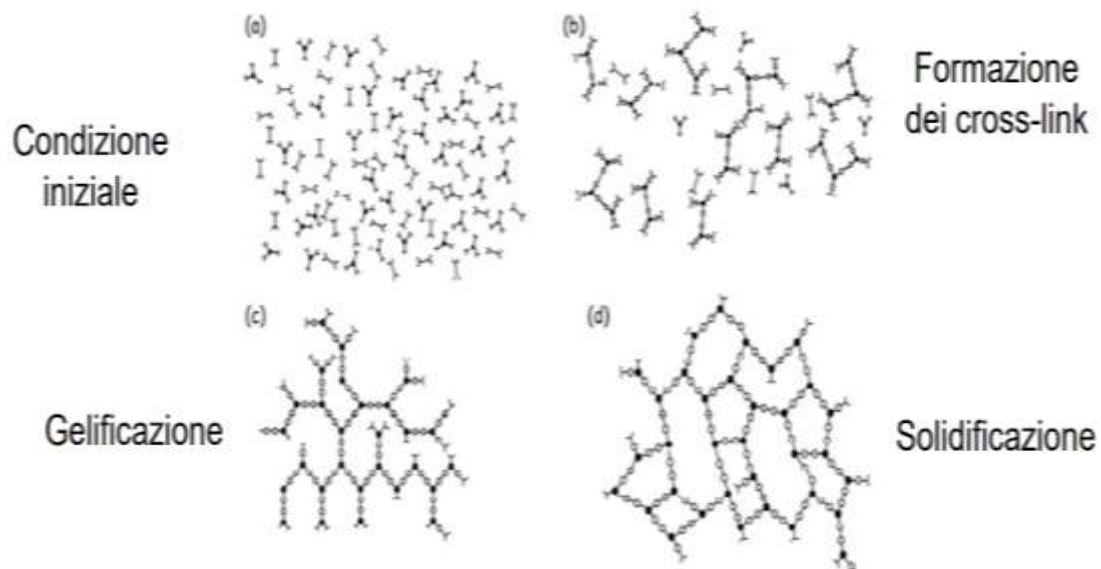
Se avessimo a che fare con tempi di cura troppo brevi, questi potrebbero rendere difficoltose le operazioni di impregnazione del rinforzo e di formatura del componente, mentre tempi di cura troppo lunghi potrebbero rendere svantaggioso economicamente il processo tecnologico a causa della bassa produttività.

Sarà pertanto importante avere una resina che presenti bassa viscosità e che abbia un processo di polimerizzazione che avvenga a temperature più basse possibili in intervalli di tempo più piccoli possibili, grazie a queste caratteristiche la produzione del composito risulterebbe più semplice, rapida ed economica.

Caratteristica principale delle resine termoindurenti è la loro struttura polimerica caratterizzata da lunghe catene macromolecolari legate tra loro, da legami covalenti, a formare una maglia tridimensionale continua che prende il nome di reticolo, con una natura tale da non consentire la formazione di strutture cristalline, ottenendo una resina con una struttura amorfa.

Il processo di polimerizzazione avviene mescolando i monomeri presenti nella resina con un catalizzatore che funge da indurente, la miscela viene successivamente riscaldata e mantenuta alla temperatura di cura fino a reticolazione avvenuta. Quindi facendo in modo tale che durante il processo si ottenga l'unione tra i gruppi di monomeri secondo delle catene ramificate non lineari, quindi catene tridimensionali, e che seguentemente queste catene si uniscano in corrispondenza degli atomi presenti nelle ramificazioni dando luogo alla formazione di legami che prendono il nome di “cross-link”, determinando così un progressivo aumento del peso molecolare del materiale e quindi della sua viscosità, portando alla formazione di un'unica grande molecola.

A questo punto si ha la solidificazione della resina termoindurente che da liquida si trasforma in un solido rigido, vetroso. Nel procedere della reazione è possibile individuare due trasformazioni principali, la gelificazione (passaggio dallo stato liquido allo stato gommoso) nella quale avremo la formazione di un gel elastico dovuto allo sviluppo del reticolo tra le molecole con grado di avanzamento della reazione relativamente basso e la vetrificazione o solidificazione (passaggio dallo stato gommoso a solido vetroso) è l'istante in cui il materiale termina la reticolazione e può essere estratto dallo stampo ottenendo le caratteristiche di resistenza e rigidità della resina indurita [19].



*Figura 6: fasi del processo di reticolazione*

Quindi, una volta avvenuto l'indurimento, queste resine non saranno più trattabili perché si sarà verificata una trasformazione chimica irreversibile nel materiale che non ci permetterà di eseguire il passaggio inverso, quindi il processo è irreversibile [3].

A seguito di un riscaldamento, quindi, il materiale non presenta un punto di fusione, ma raggiunge una temperatura definita "temperatura di transizione vetrosa" ( $T_g$ ) in corrispondenza della quale la resina reticolata non risulterà più resistente e rigida, ma tenderà a rammollire con una conseguente diminuzione della rigidità; quindi superata questa temperatura il comportamento della resina viene modificato fortemente assumendo proprietà tipiche di una gomma, con una rigidità molto ridotta e alta deformabilità. Pertanto la  $T_g$  è una caratteristica fisica del materiale di grande importanza anche a livello pratico, in quanto indica il limite massimo di temperatura a cui esso può operare.

Per questo motivo queste resine, e quindi il composito che esse caratterizzano, presentano dei limiti alla massima temperatura a cui possono essere impiegate, che corrisponde proprio alla  $T_g$ .

Tali resine presentano tuttavia anche notevoli vantaggi, quali:

- elevata stabilità termica;
- elevata rigidità;
- resistenza al creep e alla deformazione sotto carico;
- basso peso;
- elevate proprietà di isolamento elettrico e termico.

In particolare i parametri che controllano il processo di cura sono:

- la temperatura di polimerizzazione;
- il tempo di polimerizzazione;
- la pressione che viene applicata durante il processo stesso.

Esistono numerose famiglie di resine termoindurenti che si differenziano le une dalle altre in base alla diversa composizione chimica, che avrà poi ripercussioni sulle proprietà fisico-chimiche dei materiali.

Di seguito è riportato un elenco delle principali famiglie di resine termoindurenti:

- fenoliche;
- epossidiche;
- poliestere insature;
- siliconiche.

Nella tabella seguente è riportato un confronto fra le principali tipologie di resine termoindurenti sopra elencate, che sono le resine maggiormente utilizzate nell'ambito dei compositi alto prestazionali [7]:

Tabella 1: caratteristiche delle resine

Proprietà	Poliestere	Epossidica	Fenolica	Siliconica
Densità (kg/m <sup>3</sup> )	1100 + 1460	1110 + 1400	1300 + 1320	1700 + 1900
Modulo a trazione E (GPa)	2 + 4,5	2,3 + 3,9	3,1	-
Resist. a trazione (MPa)	42 + 68	28 + 91	41 + 62	20 + 48
Resist. a compressione (MPa)	90 + 186	100 + 175	86 + 103	62 + 124
Resist. a flessione (MPa)	58 + 117	106 + 129	75 + 117	67
Calore specifico (J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )				
Conducib. termica (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,21	0,21	-	-
Coefficiente di dilatazione termica (10 <sup>-4</sup> °C <sup>-1</sup> )	80 + 100	50 + 70	60 + 80	300
Temperatura di transizione vetrosa (°C)	100	120	-	-
Coefficiente di Poisson	0,34	0,20 + 0,34	-	-
Resilienza J (prove Izod)	0,27 + 0,54	0,2 + 2,3	0,3 + 0,5	5,5
Durezza (Rockwell M)	115	100 + 112	120	45
Assorbimento H <sub>2</sub> O (%)	0,15 + 0,60	0,08 + 0,15	0,3 + 1,0	0,2 + 0,5

Tra le resine termoindurenti più utilizzate troviamo le resine epossidiche, ovvero un'importante classe di materiali polimerici caratterizzata dalla presenza di due o più gruppi epossidici. Insieme alle resine fenoliche e poliesteri, le resine epossidiche sono materiali termoindurenti che quando interagiscono con un agente di cura diventano sistemi duri e infusibili.

Gli epossidi sono una delle classi di materiali polimerici tra i più versatili e trovano impiego come rivestimento per metalli, semiconduttori, adesivi, circuiti stampati, compositi strutturali e laminati.

Molte resine epossidiche danno origine a materiali termoindurenti amorfi che possiedono combinazioni di proprietà non esibite da altri materiali polimerici, come un'eccellente resistenza a sforzi meccanici, resistenza chimica alla corrosione e buone proprietà termiche.

Le resine epossidiche commerciali possono essere formate da strutture alifatiche, cicloalifatiche o aromatiche e sono disponibili con un ampio intervallo di pesi molecolari [16].

Esse possiedono caratteristiche peculiari da poter essere usate nelle formulazioni di adesivi, laminati. Le proprietà più importanti sono [7]:

- Versatilità: numerosi agenti di cura per resine epossidiche sono disponibili e gli epossidi sono compatibili con un'ampia gamma di agenti modificanti. Quindi le proprietà dei sistemi epossidici possono essere progettate per molteplici applicazioni;
- Buona capacità di manipolazione: molti sistemi epossidici possono essere lavorati a temperatura ambiente oppure è necessario un apporto di calore durante la miscelazione;
- Reattività: il ponte epossidico è uno dei gruppi più reattivi tanto che sono possibili cicli di applicazione anche a temperatura ambiente.
- Flessibilità: la distanza dei gruppi epossidici può essere variata variando quindi il peso molecolare, ottenendo sistemi reticolati tridimensionali a maglie più o meno larghe e quindi prodotti più o meno flessibili ed elastici;
- Tenacità: le resine epossidiche curate sono approssimativamente sette volte più tenaci delle resine fenoliche curate. La tenacità relativa è stata attribuita alla distanza tra punti reticolati e la presenza di catene alifatiche;
- Resistenza chimica ed adesione: i legami chimici predominanti sono carbonio-carbonio e carbonio-ossigeno, legami dotati di notevole inerzia chimica. Gli ossidrili sono secondari e quindi di bassa reattività. Alla polarità delle molecole ed agli ossidrili sono da attribuire le elevate forze di adesione ai substrati metallici.
- Stabilità termica: è legata alla densità di reticolazione, alla distanza tra i gruppi reattivi della resina e dell'indurente, al numero di gruppi reattivi.

Questi parametri hanno anche una forte influenza sull'inerzia chimica. Le resine epossidiche curate sono chimicamente molto inerti. I gruppi eteri, gli anelli benzenici e, quando presenti, i gruppi idrossilici alifatici nel sistema epossidico curato sono virtualmente invulnerabili agli attacchi basici ed estremamente resistenti ad acidi.

- Basso ritiro: le resine epossidiche differiscono da molti composti termoindurenti dal fatto che non generano co-prodotti durante la reazione di cura, e nello stato liquido sono altamente associate. La reazione di cura avviene per addizione diretta e il ritiro è dell'ordine del 2% per un sistema non modificato, indicando che piccoli riarrangiamenti interni delle molecole sono necessari. La condensazione e il crosslinking delle resine fenoliche e poliesteri, dall'altro lato, rendono significativamente valori di ritiro più elevati.

Inoltre le resine epossidiche mostrano anche eccellenti proprietà dielettriche, migliorata resistenza a bassa temperatura (sotto i 50°C), elevata resistenza all'acqua, bassa infiammabilità e buona tolleranza a varie condizioni ambientali.

I sistemi epossidici hanno assunto una grande importanza in quei settori tecnologici dove si richiedono elevate prestazioni alle sollecitazioni termiche, meccaniche, chimiche ed elettriche. Vengono impiegati nell'industria spaziale, aeronautica, navale, elettronica, impiantistica come componenti principali nelle vernici, adesivi, impermeabilizzanti, colate elettriche, materiali compositi e per circuiti stampati.

Nel campo dell'Automotive l'utilizzo dell'accoppiata fibra di carbonio e resina epossidica ha ormai raggiunto livelli tali che per molte case automobilistiche il composito sta pian piano sostituendo il metallo nella realizzazione dei telai di modelli hi-performance senza diminuire le qualità di resistenza agli impatti e diminuendo le deformazioni delle strutture sotto sforzo [20].

Lo svantaggio è soltanto il prezzo degli epossidi che impedisce un utilizzo più massiccio di questi materiali.



Inoltre sono le resine che andranno nano caricate con ossido di grafene e studiate all'interno di questa trattazione.

Per quanto riguarda le resine termoplastiche, queste ultime sono formate da catene poco ramificate, non legate l'una all'altra (non reticolate) e, a differenza delle resine termoindurenti, se portate a fusione mediante riscaldamento subiscono una diminuzione di viscosità passando dallo stato vetroso a quello fluido, in maniera reversibile, senza subire variazioni a livello chimico.

Le resine termoplastiche consolidano per raffreddamento e durante il processo di formatura avranno, a causa dell'elevato peso molecolare, una viscosità superiore di alcuni ordini di grandezza rispetto a quelle delle resine termoindurenti che necessitavano di una bassa viscosità per evitare la formazione di bolle d'aria all'interno del materiale finale.

Esse sono generalmente amorfe e non cristallizzano facilmente a seguito del raffreddamento, ma quelle che attuano un processo di cristallizzazione formano strutture semicristalline caratterizzate da zone cristalline e zone amorfe.

Le resine amorfe e le zone amorfe delle resine semicristalline presentano la transizione vetrosa che coincide con l'attivazione di alcuni movimenti a lungo raggio delle macromolecole che compongono il materiale.

Una differenza tra resine termoplastiche e resine termoindurenti sta nel fatto che grazie ai suoi legami reversibili, le prime, sono in grado di subire più processi di formatura, con una successione di fusioni e solidificazioni, con una progressiva degradazione chimica che ne riduce la rilavorabilità. I materiali rilavorati sono solitamente utilizzati per impieghi con requisiti inferiori.

Un'altra differenza con le resine termoindurenti sta nella tenacità, infatti grazie alla struttura non reticolata le resine termoplastiche sono molto più tenaci.

I compositi che hanno come matrice una resina termoplastica vengono consolidati e formati in tempi molto brevi (secondi o minuti) in quanto non richiedono reazioni chimiche. Inoltre, permettono di ottenere, in maniera semplice e veloce, parti con geometrie anche complesse alle quali non sono richieste prestazioni particolari.

Gli svantaggi principali delle resine termoplastiche sono [2]:

- Applicazione ostacolata dalla bassa temperatura di esercizio;
- I preimpregnati con resine termoplastiche solidi non presentano appiccicosità a basse temperature per cui sarà più difficile applicare un processo di laminazione.

I vantaggi, invece, di tali resine sono [2]:

- Il materiale grezzo è economico e non scade per via dell'assenza della reticolazione;
- Processi di fabbricazione rapidi;
- Materiale riciclabile;
- Possibilità di subire processi di saldatura;
- Migliori proprietà di energie dovute a impatti;
- Risentono meno delle condizioni ambientali (es. umidità)

Viene riportato, di seguito, un elenco delle resine termoplastiche e delle loro relative proprietà.

*Tabella 2: confronto delle caratteristiche dei materiali*

Materiale	Temperatura inflessione (1.82MPa) [°C]	Resistenza a trazione [MPa]	Modulo elastico trazione [GPa]	Resistenza impatto [J/m]	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	Costante dielettrica @60Hz
ABS	99	41	2.3	347	1.18	3.0
LDPE	43	11.6	0.17	NB	0.92	2.3
HDPE	74	38.2	—	373	0.95	2.3
PP	102	35.8	1.6	43	0.90	2.2
PS	93	45.1	3.1	59	1.05	2.5
PVC- rigido	68	44.4	2.75	181	1.4	3.4
PVC- flessibile	—	9.6	—	293	1.4	5.5
PMMA	92	72.4	3	21	1.19	3.7
LCP	311	110	11	101	1.70	4.6
Nylon6	65	81.4	2.76	59	1.13	3.8
Nylon6/6	90	82.7	2.83	53	1.14	4.0
PBT	54	52	2.3	53	1.31	3.3
PC	129	69	2.3	694	1.20	3.2
PEEK	160	93.8	3.5	59	1.32	—
PEI	210	105	3	53	1.27	3.2
PES	203	84.1	2.6	75	1.37	3.5
PET	224	159	9.96	101	1.56	3.6
PPS	260	138	11.7	69	1.67	3.1
PSU	174	73.8	2.5	64	1.24	3.5

I settori di maggiore interesse per quanto concerne le resine termoplastiche sono quelli dell'automobile e dell'elettronica, c'è un interesse crescente anche da parte di altri settori come quello marino e quello aerospaziale.

## 1.5 Secondo livello: forma della fase di rinforzo

Precedentemente si era parlato che è la frazione dispersa all'interno della matrice che determina le proprietà meccaniche del composito, quali la resistenza meccanica e la rigidità, ma anche quelle fisiche, come la conducibilità termica ed elettrica. Il rinforzo ha quindi la funzione di dare resistenza al materiale.

Inoltre il rinforzo è anche in grado di conferire al materiale composito caratteristiche in termini di:

- Coefficiente di dilatazione termica;
- Coefficiente di attrito;
- Resistenza agli agenti ambientali;
- Assorbimento dell'umidità.

Il rinforzo, indipendentemente dalla forma, è caratterizzato da almeno una dimensione dell'ordine di grandezza del  $\mu\text{m}$ . Per ottenere le prestazioni desiderate dovremo fare attenzione alla scelta del tipo, dell'orientamento e della quantità di rinforzo e dovremo verificare la compatibilità con la matrice.

Bisogna, però, tenere sempre in considerazione il fattore costo che varia per ogni tipo di rinforzo.

Il rinforzo si può presentare sotto diverse forme, che caratterizzano il secondo livello di classificazione, in particolare potremo avere compositi rinforzati con fase di rinforzo:

- Discontinua;
- Continua.

Si può fare un'ulteriore divisione nel caso di rinforzo discontinuo, infatti, tipicamente si parla di:

- Fibre corte (con diametro di dimensioni micrometriche e lunghezza dell'ordine del mm o minore);
- Particelle;
- Whiskers.

Mentre il rinforzo continuo può essere presente sotto forma di fibra lunga la quale può arrivare ad estendersi per tutta la lunghezza della parte che viene rinforzata [3].

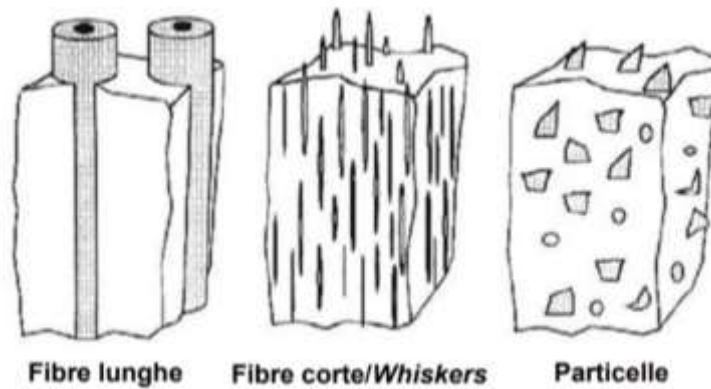


Figura 7:tipologie di rinforzo

La fase di rinforzo che permette di ottenere le migliori performance è quella a fibra lunga, in particolare le fibre sono caratterizzate da una perfezione strutturale fuori dal comune grazie anche alle loro dimensioni estremamente ridotte e tale caratteristica garantisce assieme alle proprietà intrinseche del materiale che le costituiscono un'elevata resistenza meccanica e un alto modulo elastico, o di Young.

I rapporti tra resistenza meccanica e densità (resistenza specifica) e modulo di elasticità e densità (modulo specifico) per i materiali compositi rinforzati con le fibre risultano significativamente maggiori rispetto a quelli dei materiali tradizionali.

Le fibre disponibili sul mercato si trovano in diverse forme [3]:

- Singolo filamento (mono-filament) che corrisponde all'elemento base con un diametro pari a circa 10  $\mu\text{m}$ .



- Fascio di filamenti (tow) è un fascio costituito da migliaia di filamenti paralleli tra loro assemblati senza torsione. È la forma più comune di rinforzo che si trova sul mercato e solitamente viene venduta a bobine;



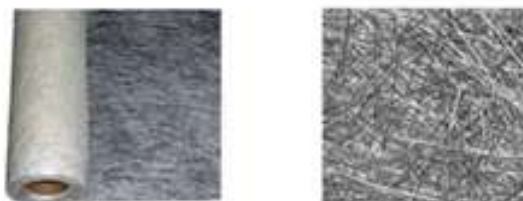
- Filato (yarn) è un fascio costituito da migliaia di filamenti assemblati mediante torsione;



- Filo assemblato o trefolo (roving) è un fascio ottenuto assemblando senza torsione un certo numero di filati disposti parallelamente tra loro;



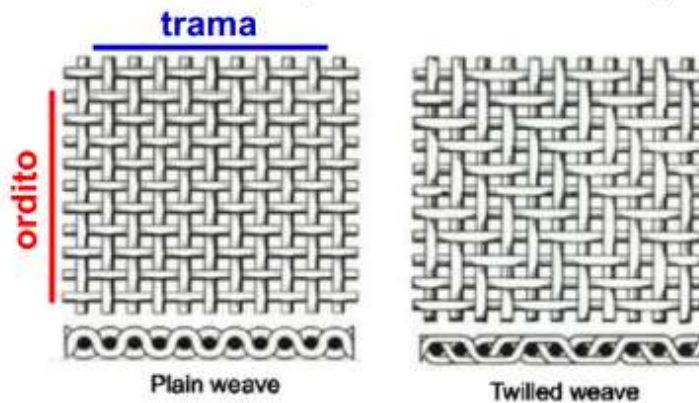
- mat: è un feltro bidimensionale ottenuto dall'unione di tow e roving compattati e incollati mediante una sostanza adesiva che prende il nome di binder. Si tratta di fibre discontinue, corte, disposti in modo casuale sul piano. Se utilizzato come rivestimento delle fibre (come ad esempio nel processo di pultrusione) serve a fornire resistenza all'impatto e alle sollecitazioni trasversali, conferendo caratteristiche accettabili anche in direzione perpendicolare a quella longitudinale delle fibre;



- tape (nastro): è costituito da fibre orientate in maniera unidirezionale ecco perchè viene anche definito nastro unidirezionale;



- tessuto: è il semilavorato maggiormente utilizzato ed è costituito da una parte di fibre ad andamento rettilineo (ordito) e una parte che ha andamento ondulatorio (trama). Il tessuto fornisce una maggiore resistenza nella direzione dell'ordito, poiché essendo la trama ad andamento ondulatorio, ciò provoca un ulteriore allungamento delle fibre. La forma di tessuto più utilizzata è il plain wave o struttura ad onda piana, nella quale la trama si infila tra un ordito e l'altro.



Parlando di tessuti avremo poi diversi tipi di trame [4]:

- Plain: ogni fibra di ordito passa alternativamente sotto e sopra ogni fibra di trama. Il tessuto è simmetrico, con una buona stabilità e porosità. Tuttavia, è la trama più difficile da drappeggiare e fornisce proprietà meccaniche relativamente basse rispetto agli altri tipi di tessuti; (fig. 8a)
- Satin: è una forma di armatura a raso con uno sfalsamento diverso nel modello di ripetizione. Le trame di raso sono molto piatte ed hanno un alto grado di drappeggio. Le trame di raso permettono di intrecciare le fibre per produrre tessuti con trama "stretta" ottenendo così buone proprietà meccaniche; (fig. 8b)
- Twill: una o più fibre di ordito si intrecciano sopra e sotto due o più fibre di trama in maniera regolare e ripetuta. Il tessuto ha una superficie più liscia e proprietà meccaniche leggermente superiori rispetto ai tessuti precedentemente visti; (fig. 8c)

- Basket: è una sorta di plain modificato con due o più fili di ordito che si intrecciano alternativamente con due o più fili di trama. Questo tessuto è simmetrico e caratterizzato da una buona stabilità e una sufficiente porosità. Ha però un basso grado di drappeggio che comporta proprietà meccaniche del composito finale non molto alte. (fig. 8d)

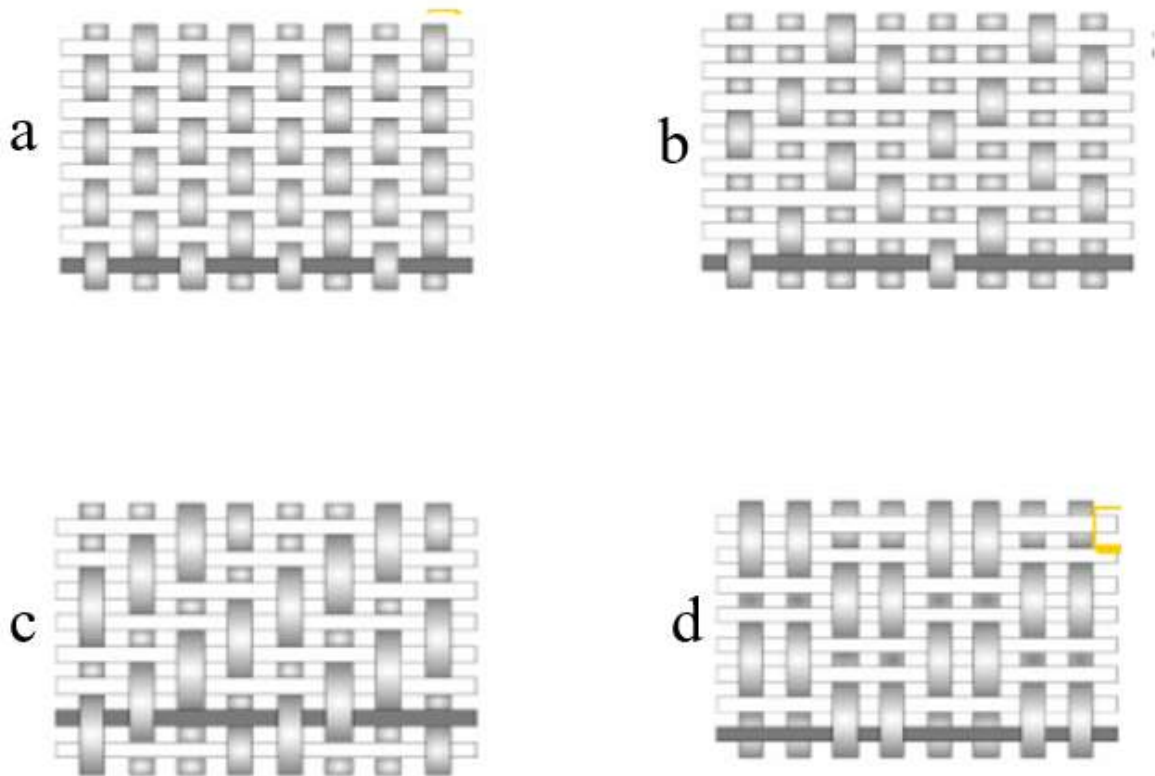


Figura 8:tipologie di tessuto (a) plain (b) satin (c) twill (d) basket

Se si fa riferimento ai compositi fibro-rinforzati, possiamo fare un'altra classificazione sulla base della disposizione delle fibre.

In particolare le fibre possono essere [3]:

- disposte lungo direzioni predefinite (per esempio si hanno i compositi unidirezionali in cui le fibre vengono orientate in un'unica direzione);
- organizzate in tessuti in uno o più strati;
- organizzate in strutture di tipo tridimensionali.

Il tipo di rinforzo più efficace è rappresentato dalla fibra continua perché dotata di una maggiore superficie di contatto con la matrice; presentando quindi un'interfaccia più ampia il trasferimento dei carichi risulta più efficace; questo è un aspetto di fondamentale importanza per avere le migliori prestazioni meccaniche di un composito.

Se invece avessimo un tipo di rinforzo discontinuo le proprietà tenderebbero ad essere più uniformi nelle varie direzioni, quindi a parità di frazione in volume di fibre si rinunciarebbe ad una parte di resistenza e rigidità del materiale. Infatti se si vuole un'elevata resistenza meccanica lungo una ben definita direzione è bene che le fibre siano orientate lungo la direzione di applicazione del carico, poiché la fibra è fortemente anisotropa e le proprietà sono decisamente maggiori lungo la sua lunghezza. Grazie a questa proprietà delle fibre possiamo realizzare materiali calibrati per la specifica applicazione grazie alle tecniche sartoriali di produzione, cosa che sarebbe difficile o quasi impossibile con materiali tradizionali.

Dato che i compositi hanno resistenza elevata lungo la fibra, sarà preferibile realizzare un rinforzo unidirezionale, ovvero con le fibre disposte tutte nella medesima direzione (Fig. 9a), concentrando le caratteristiche di resistenza in un'unica direzione. In questo modo però il materiale presenterebbe un'elevata anisotropia trovando poche applicazioni pratiche, avendo ottimizzato le proprietà lungo una sola direzione, pertanto il problema sarebbe la resistenza in tutte le altre. Per conferire al materiale proprietà meccaniche anche in altre direzioni vengono sovrapposti più laminati unidirezionali con direzioni di allineamento delle fibre diverse tra di loro in base alle direzioni in cui si vorranno ottenere caratteristiche superiori, fino ad ottenere lo spessore desiderato. Si può pensare di sovrapporre dei laminati unidirezionali alternati, in modo che l'orientazione delle fibre tra strati adiacenti sia perpendicolare ( $0$  e  $90^\circ$ ), in questo caso si parla di cross ply, e in tal modo le proprietà saranno uguali in entrambe le direzioni ma inferiori rispetto al caso unidirezionale. Per rendere il comportamento del materiale sul piano ancor meno dipendente dalla direzione (quasi-isotropo), si potrebbero aggiungere laminati unidirezionali a  $\pm 45$  (Fig. 9b). In questo modo però la rigidità e la resistenza di un laminato quasi-isotropo (ortotropo), cioè ottenuto orientando le fibre a  $0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, -45^\circ, 0^\circ$ , avrà proprietà meccaniche significativamente inferiori rispetto ad un composito nel quale le fibre sono disposte tutte nella medesima direzione [7].

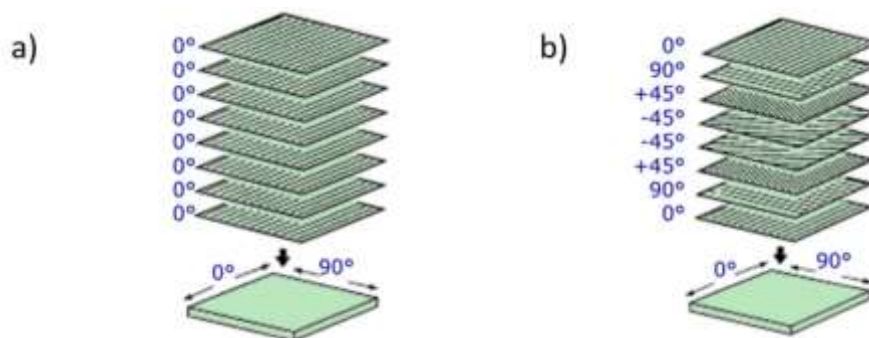


Figura 9: laminati unidirezionali (a) e laminati quasi isotropi (b)



### 1.5.1 *Tipologia di fibre*

Si è parlato precedentemente delle fibre come tipologia di rinforzo, tuttavia esistono diverse tipologie di fibre, tra cui le principali sono:

- fibre di vetro;
- fibre di carbonio;
- fibre aramidiche;
- fibre naturali.

Negli stati uniti per rinforzare le materie plastiche vengono utilizzate principalmente i tre tipi di fibra sintetica: vetro, carbonio e aramidiche, ovvero una fibra in poliammide aromatica con una struttura molecolare molto rigida.

La fibra di vetro è di gran lunga la più utilizzata e quella dal costo più basso, mentre le fibre di carbonio e aramidiche hanno un'elevata resistenza meccanica e bassa densità perciò vengono utilizzate in molte applicazioni ad esempio nel campo aereo spaziale nonostante il loro elevato costo.

Le fibre di vetro sono le più utilizzate per rinforzare matrici polimeriche e dare origine a compositi strutturali e compositi da stampaggio. I materiali compositi polimerici rinforzati con fibra di vetro hanno le seguenti caratteristiche favorevoli:

- un elevato rapporto resistenza meccanica-peso
- buona stabilità dimensionale
- buona resistenza al calore, al freddo, all'umidità e alla corrosione
- buone proprietà di isolamento elettrico
- facilità di fabbricazione
- costo relativamente contenuto

I due principali tipi di vetro utilizzati per produrre fibre di vetro per compositi sono i vetri E (elettrico) e S (ad alta resistenza).

Il vetro E è più utilizzato per fibre continue ed è un vetro calcio-alluminio-borosilicato con livelli bassi o nulli di sodio e potassio.

Esso ha resistenza a trazione di circa 3,44 GPa nelle condizioni vergine e un modulo di elasticità di 72,3 GPa.

Il vetro S ha un rapporto resistenza meccanica-peso più elevato, è più costoso del vetro E ed è utilizzato principalmente per applicazioni militari e aereo spaziali.

La resistenza a trazione del vetro S è di circa 4,5 GPa e il suo modulo di elasticità è di circa 85,4 GPa [1].

Le fibre di vetro vengono prodotte per stiratura di monofilamenti di vetro da vetro fuso all'interno di un forno e per assemblaggio di un numero elevato di questi filamenti per formare un trefolo di fibre di vetro. I trefoli sono quindi utilizzati per fabbricare filati di fibre di vetro o stoppini formati da un insieme di fasci di filamenti continui. Gli stoppini possono essere formati da filamenti continui o intrecciati per formare stoppini tessuti. I tappetini di rinforzo in fibre di vetro sono composti da filamenti continui o spezzati. I filamenti solitamente sono tenuti insieme da un legante resinoso. Generalmente vengono prodotte delle combinazioni di tappetini con stoppini tessuti legati chimicamente a tappetini di filamenti spezzati.

Le fibre di vetro hanno una resistenza a trazione e un modulo inferiore rispetto alle fibre di carbonio o aramidiche, ma maggiore capacità di allungamento. Anche la densità delle fibre di vetro è maggiore di quella delle fibre di carbonio e di quelle aramidiche, tuttavia grazie al loro basso costo e alla elevata versatilità sono le più utilizzate come elemento di rinforzo [1].

Nella figura seguente viene schematizzato il processo di fabbricazione delle fibre di vetro:

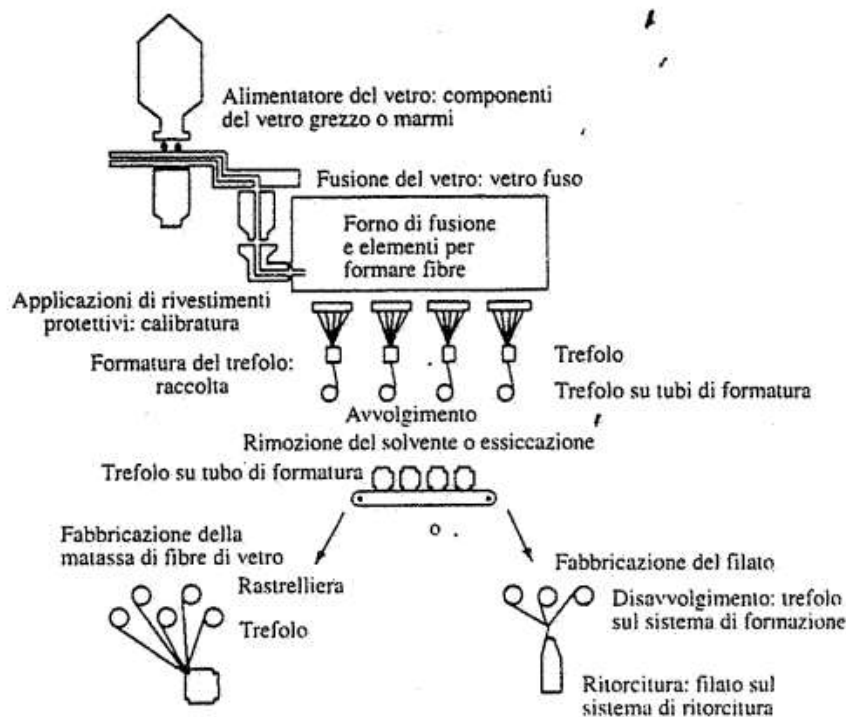


Figura 10: processo di fabbricazione delle fibre di vetro

I materiali compositi fabbricati utilizzando fibre di carbonio come rinforzo di matrici di resine polimeriche, come le epossidiche, sono caratterizzati da avere una buona combinazione di basso peso, elevata resistenza meccanica e alta rigidezza (modulo di elasticità di 228 GPa). Queste proprietà rendono interessante l'utilizzo dei materiali polimerici compositi con fibre di carbonio per applicazioni aerospaziali. Sfortunatamente, il costo relativamente alto delle fibre di carbonio esclude di fatto il loro utilizzo in settori industriali, come quello automobilistico. Le fibre di carbonio per questi compositi sono prodotte principalmente da due fonti, il poliacrilonitrile (PAN) e la pece, che vengono detti precursori. Generalmente le fibre di carbonio vengono prodotte da fibre di precursore PAN attraverso tre fasi distinte [1]:

- stabilizzazione: le fibre di PAN vengono dapprima stirate per allineare il reticolo fibrillare all'interno di ogni fibra parallelamente all'asse della fibra e, in seguito, vengono ossidate in aria ad una temperatura compresa tra i 200 a i 220°C e mantenuti in tensione;
- carbonizzazione: in questo processo le fibre stabilizzate a base di PAN vengono riscaldate fino a quando non si trasformano in fibre di carbonio attraverso l'eliminazione di O, H e N dalla fibra precursore. Il trattamento termico di carbonizzazione avviene solitamente in atmosfera inerte tra 1000 e 1500°C. Durante il processo si formano delle fibrille a struttura grafite turbostratica o nastri all'interno ogni fibra, aumentando notevolmente la resistenza a trazione del materiale.
- Grafittizzazione: è necessaria quando si necessita di un aumento del modulo di elasticità a spese di una resistenza a trazione elevata. Durante la grafittizzazione, che viene condotta sopra ai 1800°C, viene aumentato l'orientamento preferenziale dei cristalli grafite all'interno di ogni fibra.

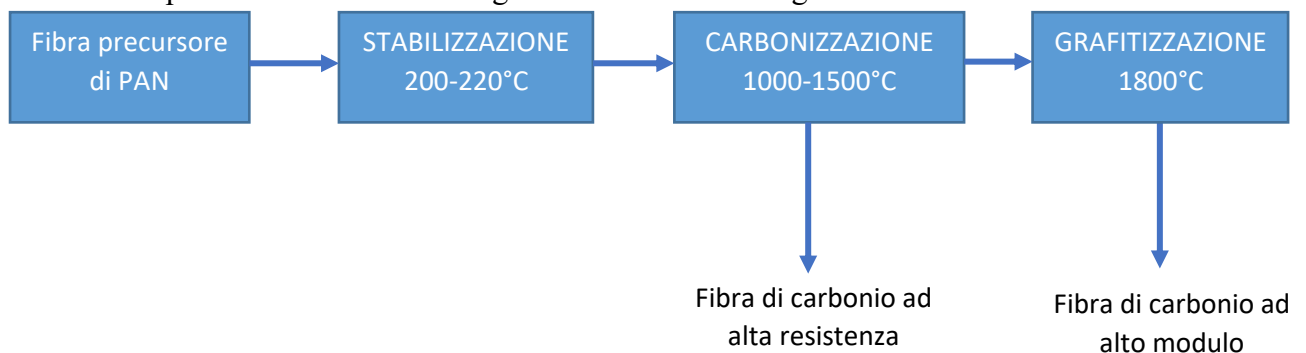


Figura 11: fasi del processo di fabbricazione della fibra di carbonio

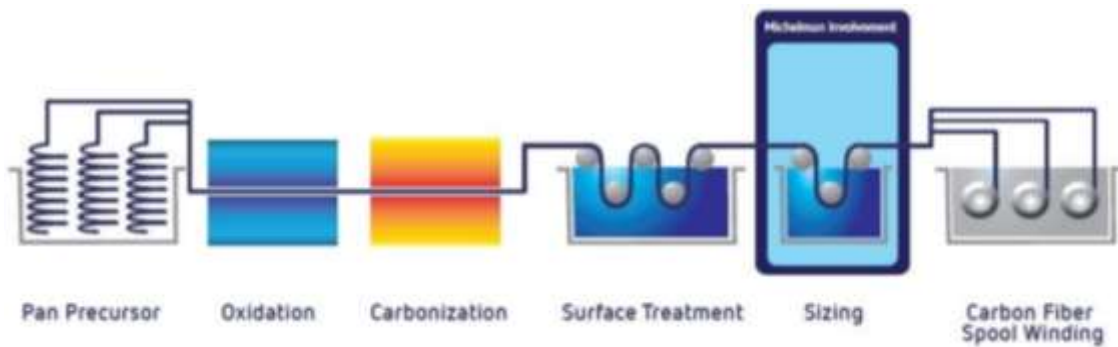


Figura 12: processo di fabbricazione della fibra di carbonio

Le fibre di carbonio prodotte dal materiale precursore PAN hanno una resistenza a trazione compresa tra i 3,1 e 4,5 GPa e un modulo di elasticità tra i 190 e 240 GPa. In generale le fibre a più alto modulo hanno resistenza a trazione più bassa e viceversa. Le densità delle fibre di PAN carbonizzate e grafitizzate sono solitamente comprese tra 1,7 e 2,1 g/cm<sup>3</sup> mentre il loro diametro finale è compreso tra 7 e 10 µm [1].

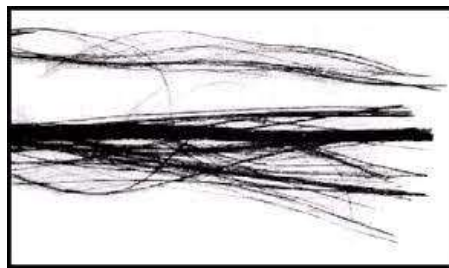


Figura 13: corda composta da circa 6000 fibre di carbonio

All'interno di questo ampio range si possono distinguere le diverse tipologie di fibre di carbonio, quali [7]:

- le UHM (Ultra High Modulus), caratterizzate da:
  - un modulo di elasticità maggiore, che può essere superiore a 500 GPa, più del doppio di un acciaio;
  - un allungamento percentuale a rottura pari a circa 0,5%;
  - una resistenza meccanica molto elevata, di circa 3,5 GPa.

Tali fibre vengono pertanto scelte se si desidera una rigidità molto spinta.

- le HM (High Modulus), aventi:
  - un modulo elastico molto alto, che varia da 350 a 500 GPa;
  - una resistenza leggermente inferiore alle UHM di circa 2 GPa;
  - un allungamento percentuale a rottura pari a circa 0,5%.

- le IM (Intermediate Modulus), aventi:
  - un valore del modulo di elasticità normale intermedio, pari a circa 300 GPa;
  - una resistenza meccanica simile alle precedenti HM;
  - un allungamento percentuale a rottura pari all'1,5%, maggiore delle precedenti.
- le LM (Low Modulus):
  - dotate di modulo minore di 100 GPa;
  - dotate di bassa resistenza.

Esse sono pertanto usate quando non sono richieste prestazioni particolari alle fibre di carbonio.

- le HTS (High Tensile Strength), cioè ad elevata resistenza a sollecitazioni di trazione monoassiale, che hanno:
  - una resistenza a trazione maggiore delle altre poiché raggiunge i 4 GPa, il che la rende il suo elemento caratterizzante;
  - un modulo elastico minore delle UHM e delle HM pari a circa 250 GPa;
  - un allungamento percentuale a rottura maggiore delle precedenti, pari all'1,5-1,9%.

Le fibre sono state elencate in ordine decrescente di costo [3].

Le fibre che hanno un modulo di elasticità ultra elevato saranno pertanto molto più costose rispetto alle altre, perciò come già specificato sopra, le si scelgono solo nel caso in cui si necessiti di un'elevatissima rigidità.

Nel momento in cui occorre andare a scegliere una determinata tipologia di fibra si valuta pertanto un trade-off tra le prestazioni che si desidera ottenere e il costo da sostenere per raggiungerle.

A volte, pertanto, non si cercano le massime proprietà raggiungibili con un materiale composito perché si cerca di mediare tra le proprietà, la leggerezza e il costo.

Quindi a volte ci si "accontenta" di processi meno costosi che danno luogo a materiali meno performanti, poiché quel tipo di caratteristiche è sufficiente per la prestazione richiesta, mentre se si cercano prestazioni superiori le si possono ottenere, ma a fronte di costi che in alcuni ambiti non sono sostenibili.

Nonostante tutti questi pregi, le fibre di carbonio tuttavia presentano degli svantaggi, quali:

- basso allungamento a rottura;
- bassa resistenza agli urti;
- costo elevato, anche se dipende dalla fibra di carbonio che usiamo.

I principali utilizzi di tali fibre sono nei settori:

- aerospace;
- racing;
- attrezzature sportive;
- costruzioni civili.



Figura 14:tessuto in fibra di carbonio

Occorre tenere in considerazione anche il fattore costo, perché tali materiali hanno un costo non indifferente, come mostrato nel grafico seguente:

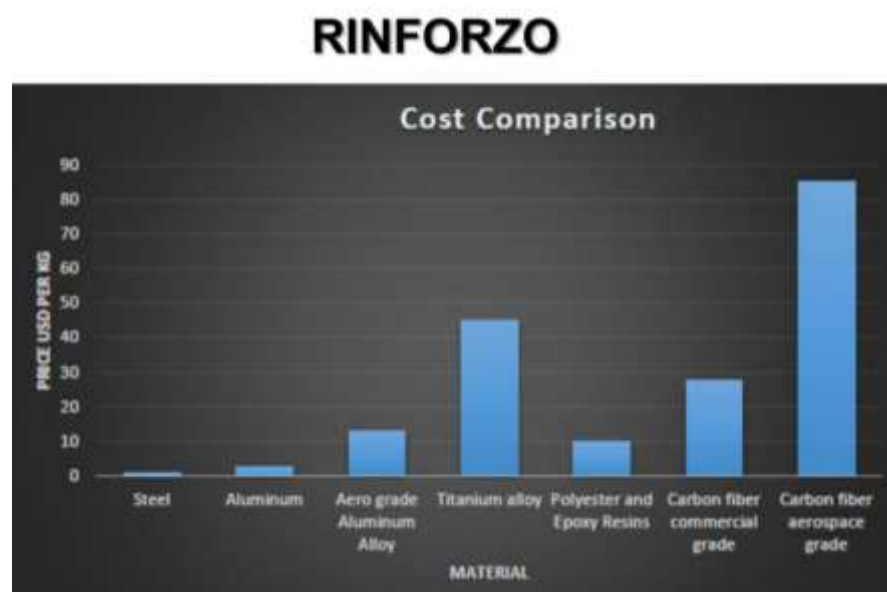


Figura 15:Confronto fra i diversi costi dei materiali

Tale grafico si riferisce al fattore costo, il cui valore è espresso in “dollari per chilo di materiale”, per diverse categorie di materiali, ovvero:

- gli acciai;
- le leghe di Alluminio;
- le leghe di Alluminio per le applicazioni aeronautiche;
- le leghe di Titanio;
- le resine epossidiche e poliestere;
- le fibre di carbonio con grado commerciale (le meno prestazionali);
- le fibre di carbonio grado aerospace, che sono quelle più resistenti e più costose.

Si nota da subito una grande differenza di costo tra le fibre di carbonio con grado commerciale e le fibre di carbonio grado aerospace; in particolare, il costo è più che doppio, quindi è evidente che le fibre di carbonio grado aerospace sono utilizzate solo quando si ha bisogno di tali livelli di prestazioni, perché grado aerospace vuol dire “alto-prestazionali”, quindi con proprietà meccaniche estremamente elevate [3].

Fibra aramidica è il nome generico per indicare le fibre poliammidiche aromatiche. Le fibre aramidiche sono state commercializzate per la prima volta nel 1972 dalla Du Pont sotto il nome commerciale di kevlar e allo stato attuale ne esistono due tipi: Kevlar 29 e 49. Il Kevlar 29 è una fibra aramidica a bassa densità e alta resistenza meccanica utilizzata come protezione balistica, funi e cavi. Il Kevlar 49 è caratterizzato da una bassa densità, alta resistenza meccanica e modulo elastico elevato. Le proprietà del Kevlar 49 rendono le sue fibre utili per il rinforzo delle materie plastiche per applicazioni aereospaziali, marine, automobilistiche e nell’industria in generale [1].

L’unità strutturale ripetitiva della catena polimerica del Kevlar è quella di una poliammide aromatica ed è rappresentata in figura [6].

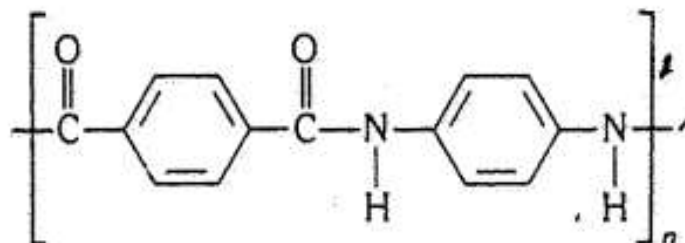


Figura 16:unità ripetitiva del Kevlar

Il legame a idrogeno lega insieme le catene polimeriche in direzione trasversale, perciò queste fibre collettivamente hanno un'elevata resistenza a trazione nella direzione della loro lunghezza e una bassa resistenza in direzione trasversale. La struttura dell'anello aromatico fornisce un'elevata rigidità alle catene del polimero, fornendo ad esse una struttura a barra.

L'aramide Kevlar è utilizzata nei compositi per applicazioni ad alte prestazioni in cui sono richiesti basso peso, resistenza meccanica e rigidità elevate, resistenza al danneggiamento e dove sono rilevanti la resistenza alla rottura a fatica e sotto sforzo.

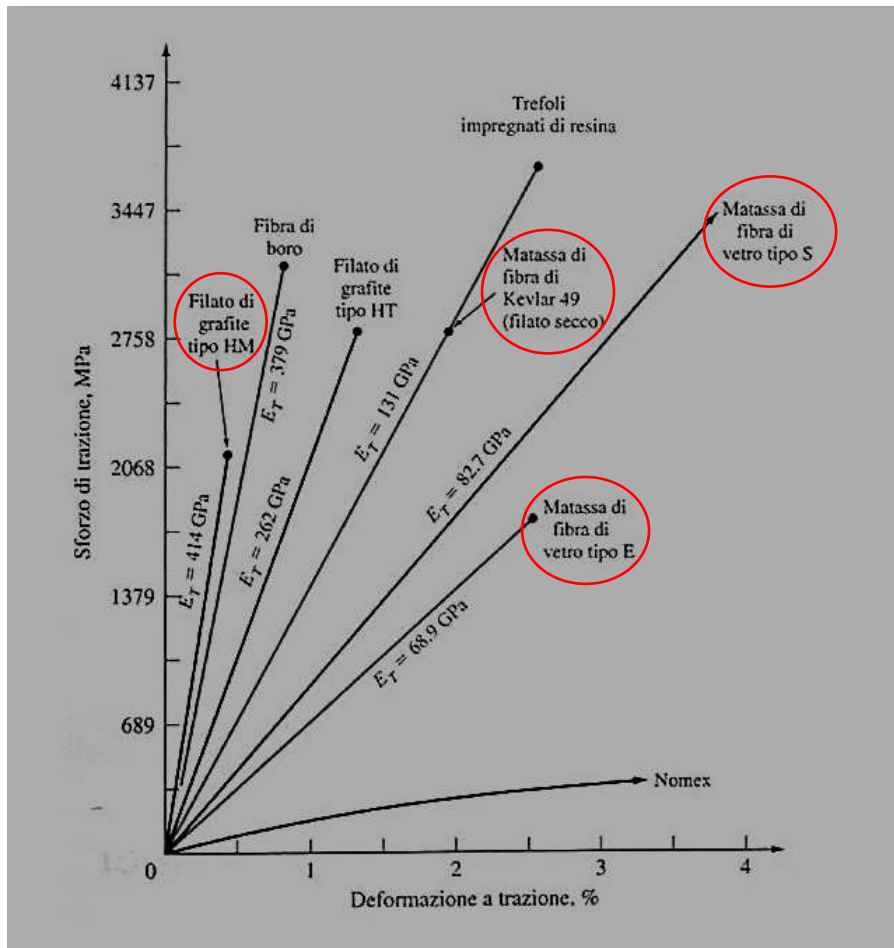
Particolarmente interessante che un materiale composito a matrice epossidica rinforzato con kevlar è utilizzato per varie parti dello Space Shuttle [1].

*Tabella 3: confronto delle proprietà delle tipologie di fibre per PMC*

Proprietà	Vetro E (HTS)	Carbonio (tipo HT)	Aramidica (Kevlar 49)
Resistenza a trazione, MPa	2410	3100	3617
Modulo di elasticità a trazione, GPa	69	220	124
Allungamento a rottura, %	3.5	1.40	2.5
Densità, g/cm <sup>3</sup>	2.54	1.75	1.48



Nella figura sottostante vengono confrontati i diagrammi sforzo deformazione per le fibre di carbonio, aramidiche e di vetro; si può vedere come la resistenza delle fibre sia compresa tra 1720 e 3440 Mpa, mentre l'allungamento a rottura è compreso tra lo 0,4 e il 4 per cento. Il modulo di elasticità a trazione è compreso tra 68,9 e 413 GPa. Le fibre di carbonio forniscono la migliore combinazione tra elevata resistenza meccanica, elevata rigidezza e bassa densità, ma presentano una bassa capacità di allungamento.



La fibra aramidica Kevlar 49 ha una buona combinazione tra resistenza a trazione, modulo elevato (ma comunque minore di quello delle fibre di carbonio), bassa densità ed elevato allungamento. Le fibre di vetro hanno resistenza a trazione e modulo elastico più bassi e densità più elevata, come è possibile nella precedente tabella dove vengono riportati i valori delle varie tipologie di fibra.

Nell'ambito delle fibre di vetro, le fibre di vetro S hanno resistenza a trazione ed allungamento maggiori delle fibre di vetro E.

Nella seguente figura, invece, si va a confrontare la resistenza a trazione sulla densità con il modulo elastico. Questo confronto mostra gli eccezionali rapporti resistenza

meccanica- peso e rigidità-peso delle fibre di carbonio e delle fibre aramidiche (Kevlar 49) rispetto alle stesse proprietà dell'acciaio e dell'alluminio.

Grazie a queste proprietà favorevoli, i compositi rinforzati con fibre di carbonio e con fibre aramidiche hanno sostituito i metalli in molte applicazioni aerospaziali.

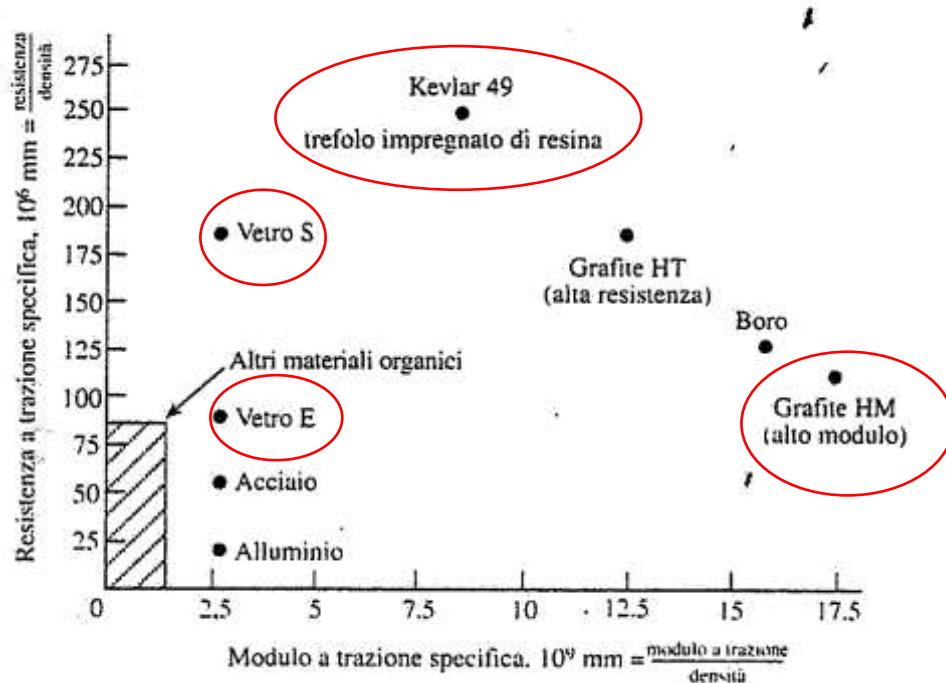


Figura 18: confronto della resistenza specifica delle fibre per PMC e materiali tradizionali

Un problema che ha assunto una rilevante importanza negli ultimi anni è lo smaltimento dei materiali compositi. Per contribuire alla soluzione di tale problematica, una grande attenzione è stata dedicata ultimamente agli eco-compositi. Per definizione, gli eco-compositi o bio-compositi sono ottenuti combinando diversi tipi di polimeri con rinforzi ligno-cellulosici quali fibre naturali, legno e derivati. Le matrici polimeriche utilizzate per questo scopo possono essere ottenute da fonti rinnovabili e possono inoltre essere biodegradabili, offrendo così la possibilità, in combinazione con rinforzi naturali, di realizzare materiali compositi completamente compostabili [1].

Le fibre naturali si distinguono in vegetali, animali e minerali. Le fibre vegetali, costituite prevalentemente da cellulosa, sono le più utilizzate come rinforzo nella fabbricazione dei manufatti in materiale composito.

In base alla loro provenienza, sono divise in vegetali da seme, fusto, foglia, frutto e legno. Nella pratica si è visto che le fibre vegetali da fusto, come lino, canapa e bambù, sono le più adatte alla fabbricazione di materiali compositi.



*Figura 19:fascio di fibre naturali*

I vantaggi delle fibre naturali sono:

- basso costo
- elevata disponibilità
- sicurezza per l'ambiente e per gli operatori
- densità paragonabile alle fibre di carbonio
- minore abrasività rispetto alle altre fibre
- biodegradabilità, biocompatibilità, riciclabilità

Mentre gli svantaggi dell'utilizzo delle fibre naturali sono:

- bassa stabilità termica e degradazione
- idrofilia
- variabilità delle proprietà
- proprietà meccaniche in valore assoluto più basse rispetto alle altre fibre.

Nella seguente tabella vengono messe in parallelo le proprietà delle fibre sintetiche, come la fibra di vetro, di carbonio o aramidica, le proprietà delle fibre naturali e le proprietà dell'acciaio [3].

Tabella 4: confronto fibre naturali e sintetiche

FIBRE	Densità [ $\frac{g}{cm^3}$ ]	Allungamento a rottura (%)	Resistenza a trazione [MPa]	Modulo di Young [GPa]	Modulo di Young specifico [ $\frac{GPa \cdot cm^3}{g}$ ]
Canapa	1,14	1,6	690	30 – 60	26 – 53
Lino	1,50	2,7 – 3,2	345 – 1035	28	18
Sisal	1,50	2,0 – 2,5	511 – 635	9 – 22	6 – 15
Fibre di vetro – Tipo E	2,50	2,5	2000 – 3500	70	28
Carbonio	1,40	1,4 – 1,8	4000	230 – 240	165 – 171
Acciaio	7,75 – 8,05	0,5 – 3,5	500 - 2000	220 – 210	25 – 27

## 1.6 Processi produttivi dei materiali compositi

Le proprietà meccaniche reali dei materiali compositi dipendono criticamente dal processo produttivo, quindi dalle tecnologie di formatura utilizzate, cioè quelle tecnologie che usiamo per conferire la forma primaria a un prodotto realizzato in materiale composito.

I metodi di fabbricazione vengono suddivisi in:

- tecnologie a stampo aperto;
- tecnologie a stampo chiuso.

Le lamine che andremo a deporre in questi processi possono essere:

- secche, cioè fibre non impregnate con la resina;
- preimpregnate (pregreg) ovvero il rinforzo è stato impregnato con la resina.

Ci sono molti metodi in stampo aperto per produrre materie plastiche rinforzate con fibre. Alcuni dei più importanti sono di seguito.

### LAMINAZIONE MANUALE

È il metodo più semplice di produrre pezzi in materiale plastico rinforzato con fibre. Per fabbricare pezzi con il processo manuale di laminazione si stende dapprima una mano di gel nello stampo aperto. Le fibre, che normalmente sono a forma di tappetino o di tessuto, vengono poste manualmente nello stampo. La resina base, mescolata con catalizzatori ed acceleranti, viene quindi applicata mediante colata con pennello. Per impregnare di resina il materiale di rinforzo e per rimuovere l'aria intrappolata vengono utilizzati dei rulli. Al fine di aumentare la parete del pezzo che si sta fabbricando, vengono aggiunti strati di tessuto di rinforzo. Questa tecnica, poiché realizzata a mano da un tecnico specializzato, comporta una bassa produttività, a causa degli elevati tempi di lavorazione, e ripetibilità [24].

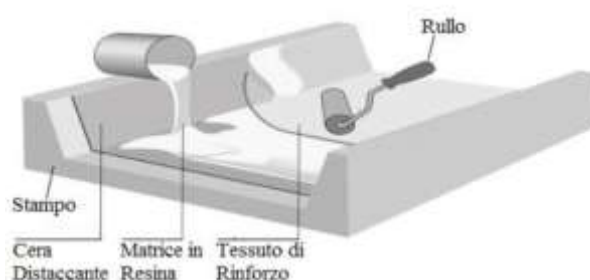


Figura 20: lavorazione manuale

## LAVORAZIONE A SPRUZZO

Il processo di applicazione a spruzzo è solitamente utilizzato per fabbricare involucri di materia plastica rinforzata con plastica ed è simile al processo di lavorazione manuale, ma viene utilizzato per la produzione di scafi, vasche da bagno e altre forme di medie e grandi dimensioni. Questo processo consiste nello spruzzare un getto in pressione di resina e fibra su uno stampo. Infatti, si ha un filo continuo attorcigliato che viene sminuzzato da uno sminuzzatore. La fibra ridotta in pezzi piccoli viene spruzzata insieme alla resina vaporizzata sullo stampo. La reticolazione avviene a condizione ambiente oppure può essere accelerato con l'applicazione di una moderata quantità di calore. Con questa modalità, essendo la fibra discontinua, essa tenderà a disporsi in modo casuale non solo sul piano ma anche perpendicolarmente ad esso permettendoci di ottenere proprietà isotrope. Essendo però fibre corte le proprietà del laminato saranno di gran lunga inferiori rispetto ai processi di laminazione manuale. Quindi con i processi di applicazione a spruzzo non otterremo le stesse proprietà che avremo utilizzando le altre tecnologie [24].

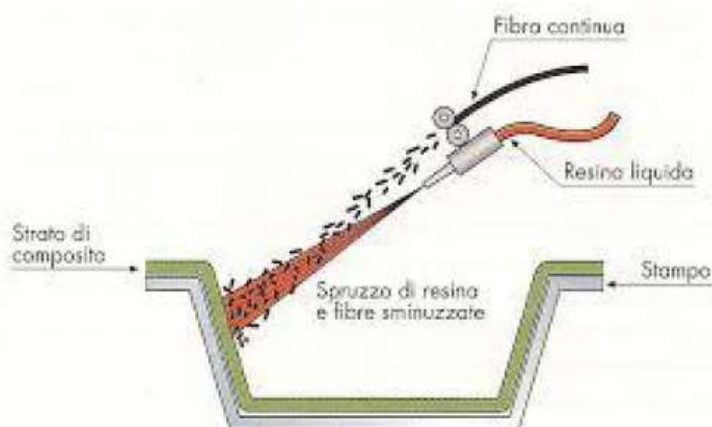


Figura 21: lavorazione a spruzzo

## PRODUZIONE IN AUTOCLAVE

Per ottenere proprietà del composito ancor più elevate si può pensare di inserire lo stampo su cui è stato depositato il laminato innanzitutto all'interno di un sacco in cui viene creato il vuoto, denominato pertanto "sacco da vuoto", che verrà successivamente posto all'interno di un'autoclave in cui oltre all'azione di pressione negativa dovuta al vuoto creato nel sacco da vuoto, si sommerà un'ulteriore azione di pressione che favorirà la formatura del laminato stesso premendolo sullo stampo e la compattazione dei vari strati

del materiale inducendo la fuoriuscita delle bolle d'aria che potrebbero essere presenti fra le lamine, nonché gli eccessi di resina.

Oltre alla doppia azione di pressione verrà aumentata la temperatura per far avvenire la polimerizzazione, ovvero far diventare un tutt'uno resina e rinforzo ottenendo il composito finale.

Quindi con l'utilizzo dell'autoclave il materiale composito finale avrà proprietà meccaniche prossime a quelle teoriche, ma il costo da sostenere per l'impiego dell'autoclave sarà elevato; perciò tale spesa sarà giustificata solo dall'utilizzo di preimpregnati, quindi di fibre e di resina dotati di elevate proprietà meccaniche, che hanno le potenzialità di raggiungere il loro apice solo grazie a questo processo [23].



*Figura 22:lavorazione in autoclave*

### *PROCESSO DI AVVOLGIMENTO PER FILI (filament winding)*

Questa tecnologia viene utilizzata quando si devono realizzare componenti assialsimmetrici e con sezione convessa. Essa consiste, infatti, nell'avvolgere la fibra già impregnata intorno ad un mandrino in rotazione. Le fibre impregnate possono essere avvolte in modo elicoidale, a spirale e con angoli di inclinazioni sia a destra che sinistra del mandrino e possono seguire percorsi ripetitivi fino a quando il mandrino non è completamente ricoperto. Vengono aggiunti diversi strati in base allo spessore che si vuole realizzare. I vari strati possono essere posti ad angoli di avvolgimento diversi, i quali possono variare tra  $0^\circ$  e  $90^\circ$  rispetto l'asse del mandrino. In generale l'avvolgimento avviene in modo regolare e programmato.

L'avvolgimento può essere a umido se le fibre vengono impregnate subito prima di essere avvolte sul mandrino, oppure si parla di dry winding quando vengono utilizzati dei prepreg. La fase successiva è la polimerizzazione che avviene all'interno di forni. Questo processo permette di ottenere standard elevati in termini di proprietà meccaniche e loro riproducibilità [24].

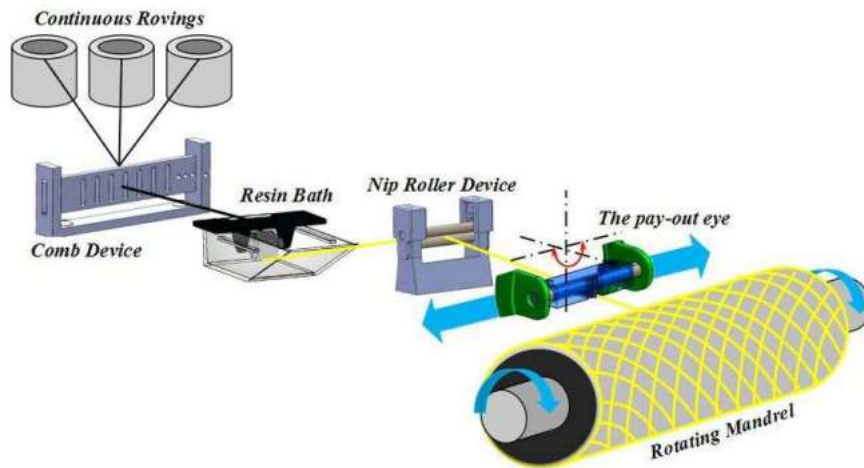


Figura 23: processo di filament winding

Per quanto riguarda le tecnologie di produzione in stampo chiuso vediamo solamente la RTM e la PULTRUSIONE.

### STAMPAGGIO A TRASFERIMENTO DI RESINA (Resin Trasfer Molding)

Per questo processo vengono utilizzati degli stampi chiusi, i quali sono formati da due parti: lo stampo e il controstampo. Questa tecnologia prevede l'introduzione del rinforzo asciutto secondo la direzione e la sequenza desiderata all'interno di uno stampo, precedentemente pulito e riscaldato. È importante che lo stampo venga riscaldato e che la temperatura sia controllata accuratamente, in quanto questo permette che il processo di reticolazione avvenga correttamente. Il riscaldamento dello stampo può avvenire tramite circolazione di fluido termovettore in canali caldi oppure attraverso resistenze elettriche applicate sulla superficie esterna dello stampo.

Quest'ultimo, che è formato da due parti, viene poi chiuso attraverso una pressa. La fase successiva prevede l'iniezione della matrice di impregnazione. La matrice viene iniettata all'interno della cavità dello stampo attraverso appositi fori d'iniezione. Grazie alla pressione esercitata da un sistema di pompaggio, la resina avanza dai punti di iniezione verso i fori di uscita impregnando le fibre. Per evitare che la resina refluisca verso l'esterno del pezzo si aggiungono delle guarnizioni in silicone sui bordi dello stampo.



Il tempo di iniezione di solito varia dai 20 secondi ai due minuti. Una volta che la resina è stata iniettata, il pezzo deve rimanere all'interno dello stampo per un tempo tale che avvenga la polimerizzazione. Questo dipende dal tipo di miscela e dalla geometria dello stampo. Passato questo periodo di permanenza del pezzo nello stampo, avviene la sua estrazione.

La difficoltà di tale operazione dipende soprattutto dalla forma, dalle dimensioni del pezzo e dagli angoli che la superficie del pezzo forma con la direzione di estrazione. Solitamente vengono utilizzati attrezzi in materiali termoplastico o in legno. Questa tecnologia viene utilizzata soprattutto per la produzione di componenti in grande serie in quanto offre un elevato grado di automazione. Con tale processo si ottengono fasi di laminazione e polimerizzazione più veloci rispetto all'autoclave e, non ricorrendo né all'autoclave né ai preimpregnati si riducono di conseguenza i costi rispettivamente di investimento e della materia prima, tuttavia si raggiungono proprietà inferiori [24].

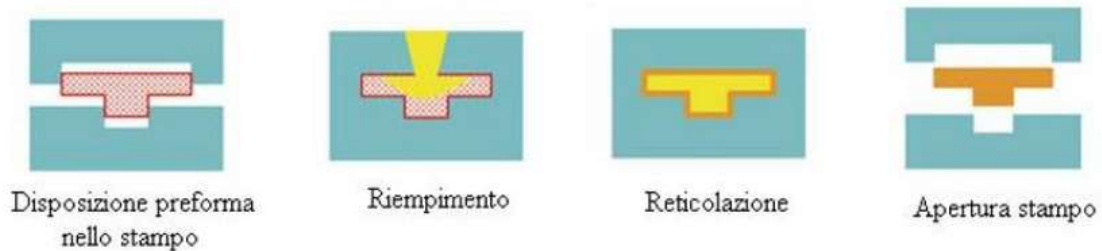


Figura 24: processo di resin transfer molding

## PULTRUSIONE

La tecnologia di pultrusione viene utilizzata per produzioni in grande serie e in continuo di profilati. Essa, infatti, viene utilizzata come tecnica sostitutiva all'utilizzo di acciaio e acciaio inox, assicurando delle proprietà maggiori ai profilati creati. La parola pultrusione sta ad indicare estrusione per trazione. Questa tecnologia prevede diverse fasi: la prima fase consiste nella preparazione delle fibre, le quali vengono allineate secondo i requisiti e vengono convogliate nella zona di impregnazione. Quest'ultima consiste in una vasca, una sorta di bagno contenente la resina, in modo che le fibre entrino in contatto con la matrice. Le fibre impregnate attraversano una stazione di preformatura in modo da assumere la configurazione strutturale desiderata. Da qui vengono indirizzate direttamente in uno stampo riscaldato, in modo da ottenere la forma finale del componente e di attivare il processo di polimerizzazione.

Qui si crea un materiale solido, che viene condotto nella sezione di taglio grazie ad un sistema di traino, dove viene tagliato ad una predeterminata lunghezza. Nella pagina seguente si trova lo schema di funzionamento di un processo di pultrusione [24].

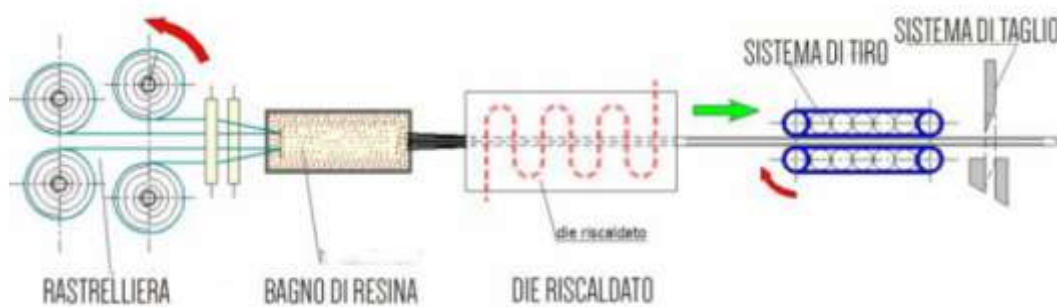


Figura 25: processo di pultrusione

### 1.6.1 Processi di impregnazione delle fibre

Vi sono due processi utilizzati per effettuare l'impregnazione delle fibre:

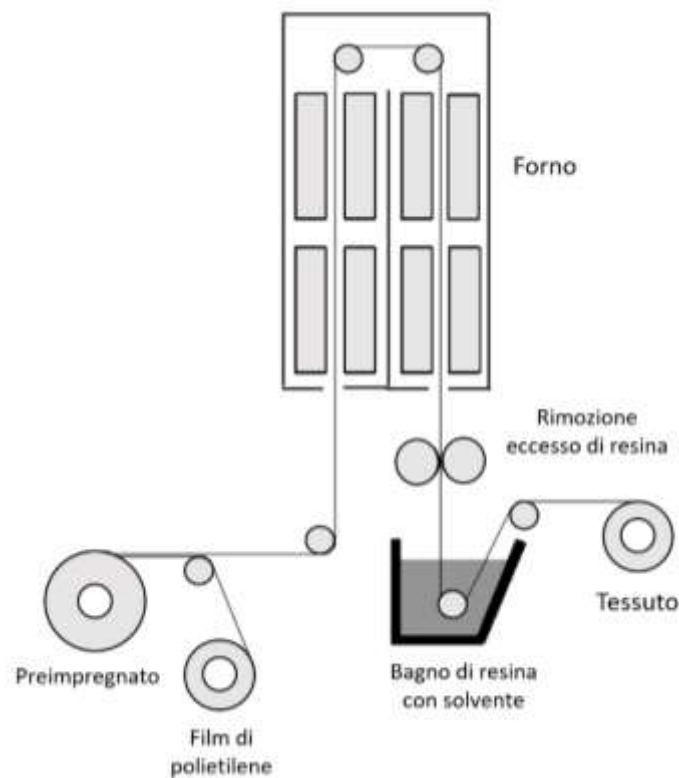
- processo di impregnazione a solvente;
- processo di impregnazione hot melt.

Nel primo processo la resina miscelata con l'agente indurente viene fatta infiltrare tra le fibre in presenza di solvente (processo in soluzione), invece nel secondo processo questo avviene direttamente allo stato liquido (processo hot melt).

In entrambi i casi la resina di partenza dovrà presentare una bassa viscosità e si dovranno utilizzare attrezzature specifiche, dedicate a quella tipologia di processo.

Il processo più tradizionale è quello in soluzione, in cui le fibre o i tessuti vengono fatti passare attraverso un bagno di resina con solvente (30-40% di acetone o alcool nel caso delle epossidiche), che ha lo scopo di ridurre la viscosità e favorire la bagnatura del rinforzo. Effettuata questa prima impregnazione la fibra continua attraverso una serie di rulli che rimuovono l'eccesso di resina regolandone il contenuto, per poi attraversare un forno di riscaldamento che può essere orizzontale o verticale per far evaporare la maggior parte del solvente presente, regolando opportunamente la temperatura del forno e la velocità di passaggio che controllano oltre la quantità di solvente rimosso anche il grado di avanzamento di cura della resina, senza però portarla al completamento.

Una volta che della è stato rimosso quasi tutto il solvente (nel caso delle epossidiche circa il 2% di solvente rimane nel materiale) ed è parzialmente reticolata, la fibra viene avvolta in rotoli con un film di separazione (relase film), che evita l'adesione tra i diversi strati e che verrà poi rimosso prima della laminazione. La figura seguente mostra un tipico schema di impregnazione a solvente.



*Figura 26: processo di impregnazione con solvente*

L'utilizzo del solvente volatile, però, può causare problemi ambientali e operativi, inoltre la presenza del solvente residuo nella resina può interferire con il successivo processo di laminazione, introducendo difetti di compattazione e/o vuoti.

Per superare tali problematiche sono stati sviluppati processi di impregnazione di tipo hot melt che stanno progressivamente sostituendo i processi in soluzione.

In questo processo il rinforzo secco sotto forma di rotolo viene svolto facendolo passare tra due film continui di resina supportati su carta siliconata.

Le fibre vengono poi trainate attraverso un sistema di rulli di compattazione riscaldati che esercitano pressione regolando lo spessore del preimpregnato, garantendo così una corretta impregnazione delle fibre; anche in questo caso, come nel processo in soluzione, viene controllata la reticolazione della resina affinché sia parziale.

Finita la fase di compattazione, a valle del processo, il nastro passa attraverso dei rulli di raffreddamento prima della rimozione della carta di supporto e del taglio di regolazione della larghezza. Al termine della linea prima dell'avvolgimento di raccolta uno dei due nastri di supporto viene asportato; in alcuni casi, entrambi i nastri di carta vengono asportati e sostituiti con un film di polietilene.

Il processo hot melt presenta però una maggiore difficoltà di infiltrazione rispetto al metodo in soluzione che è stata superata adeguando le formulazioni e impiegando linee di compattazione più lunghe.

I laminati ottenuti questo processo presentano minore contenuto di sostanze volatili e vuoti intrappolati. La figura sottostante mostra lo schema di una linea di impregnazione hot melt [7].

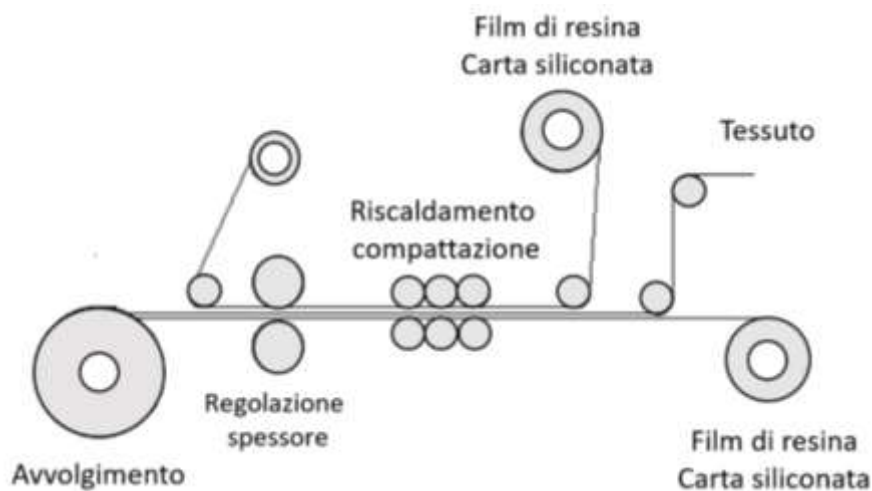


Figura 27: processo di impregnazione hot melt

## Capitolo 2

### Rinforzi sotto forma di nano cariche

Nei materiali compositi il problema fondamentale è che la quantità di fibre a disposizione non è sufficiente qualora l'utilizzo di questo materiale divenisse diffuso come molti auspicano.

Per risparmiare e quindi per ridurre il contenuto di fibra presente nel composito, alla resina si aggiungono delle nano cariche, che sono degli elementi che, così come il rinforzo, vengono inseriti all'interno di un materiale composito al fine di incrementarne le proprietà, soprattutto quelle meccaniche.

Si parla di nano cariche quando si considerano elementi in cui almeno una dimensione risulta essere inferiore a 100 nanometri.

Ad oggi quindi, per sopperire a tale problema, si tendono ad utilizzare delle resine con l'aggiunta di nano cariche che vanno poi ad inglobare al loro interno la fase di rinforzo, che è costituita nel presente studio dalle fibre di carbonio, ed in tal modo diviene possibile ottenere un materiale con caratteristiche paragonabili a quelle di un composito con una certa percentuale in volume di fibre di rinforzo, riducendone però la percentuale in volume delle fibre di rinforzo effettiva (quindi si riduce la quantità di fibre) ma, grazie alle nanoparticelle disperse nella matrice, vengono conservati livelli di resistenza e di proprietà meccaniche analoghi.

In questo modo la resistenza della resina aumenta e ciò rende possibile utilizzare meno fibra di carbonio.

Le nano cariche possono essere classificate sulla base della loro dimensione, per cui possono essere:

- zero-dimensionali;
- mono-dimensionale;
- bi-dimensionale.

Le nano cariche zero-dimensionali sono particelle nelle quali tutte e tre le dimensioni nello spazio risultano essere inferiori a 100 nanometri.

Le mono-dimensionali sono nano cariche di tipo fibroso, pertanto hanno una dimensione molto più grande rispetto alle altre.

Le bi-dimensionali sono nano cariche che hanno la forma di una sottile lamella che si sviluppa su un piano e ne è un esempio il grafene.

Da ciò deriva che si possono avere:

- compositi nano caricati;
- compositi rinforzati con nanotubi;
- compositi rinforzati con grafene.

Tra tutte queste tipologie di rinforzo, il grafene (che è bidirezionale) e i nanotubi (che sono monodimensionali, quindi a forma di fibre) date le loro enormi potenzialità, sono utilizzati come riempitivi di rinforzo sviluppando nanocompositi avanzati.

Di seguito pertanto, si procederà ad analizzarli [7].

## 2.1 Il grafene

### 2.1.1 che cos'è il grafene

La capacità degli atomi di carbonio di legarsi tra loro in modo diverso, ottenendo ad esempio lunghe catene, anelli e strutture di notevole complessità, è alla base della versatilità della chimica organica e rende di fatto possibile la vita stessa, così come noi la conosciamo. In natura troviamo il carbonio puro in due principali forme allotropiche. Quando l'atomo di carbonio è ibridizzato  $sp^3$  (una particolare configurazione elettronica) ciascuno si lega con altri quattro disposti con una geometria tetraedrica: si dice quindi che il carbonio è tetravalente. Si ottiene in questo caso una struttura tridimensionale compatta ed eccezionalmente dura: il diamante. Nello stato di ibridizzazione  $sp^2$ , invece, ciascun atomo si lega ad altri tre (carbonio trivalente) formando un reticolo planare a maglie esagonali, ovvero un foglio di grafene. Infatti, esso è uno strato monoatomico di carbonio avente struttura cristallina a celle esagonali (si formano angoli di  $120^\circ$  tra i legami C-C) disposti a nido d'ape. Gli atomi di carbonio che sono alla base della struttura possiedono tutti ibridazione  $sp^2$ . L'atomo di carbonio ha sei protoni ed un ugual numero di elettroni, che si dispongono secondo la configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Questo strato monoatomico è di tipo bidimensionale. Esso è da considerare come la struttura base per la costruzione delle forme allotropiche del carbonio, vale a dire grafite, carbonio amorfo, fullerene e diamante [14].

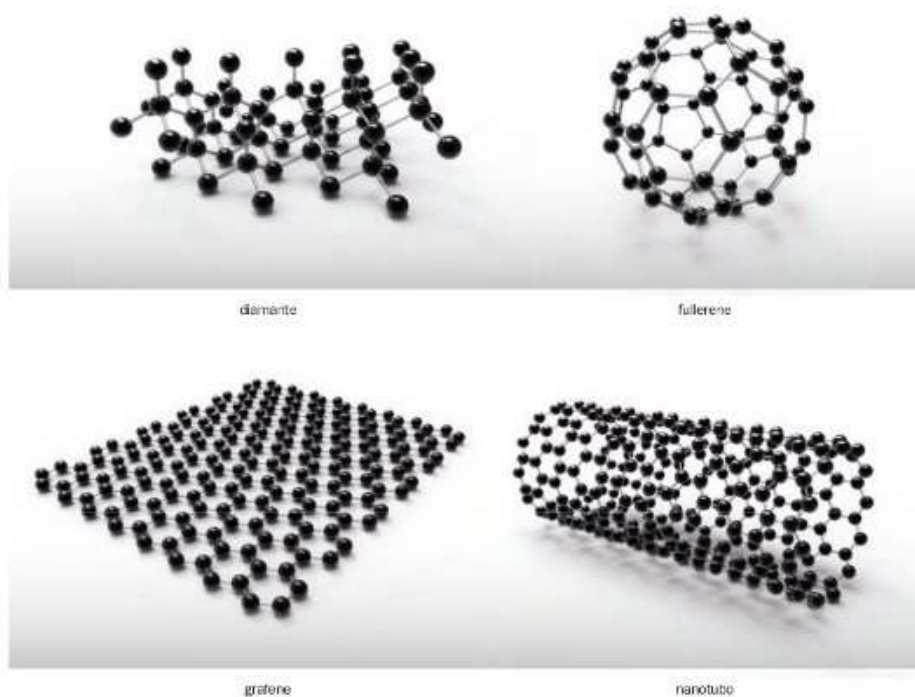


Figura 28: forme allotropiche del carbonio

In natura i fogli di grafene non si trovano isolati: essi infatti aderiscono tra loro e, impilati l'uno sull'altro, costituiscono la sostanza che noi conosciamo come grafite.

Le forze che tengono uniti i piani grafenici nella grafite sono molto più deboli rispetto ai legami tra gli atomi di uno stesso foglio. Per questo motivo è facile sfaldare la grafite, come ad esempio avviene quando tracciamo un segno di matita sulla carta.

Sono passati ormai 11 anni da quando Konstantin Novoselov e Andre Geim hanno ricevuto il Premio Nobel per la Fisica in seguito agli “esperimenti pionieristici riguardanti il materiale bidimensionale detto grafene” e 16 da quando, lavorando presso l'Università di Manchester, isolarono per la prima volta il grafene da un cristallo di grafite usando del nastro adesivo (tecnica scotch tape).

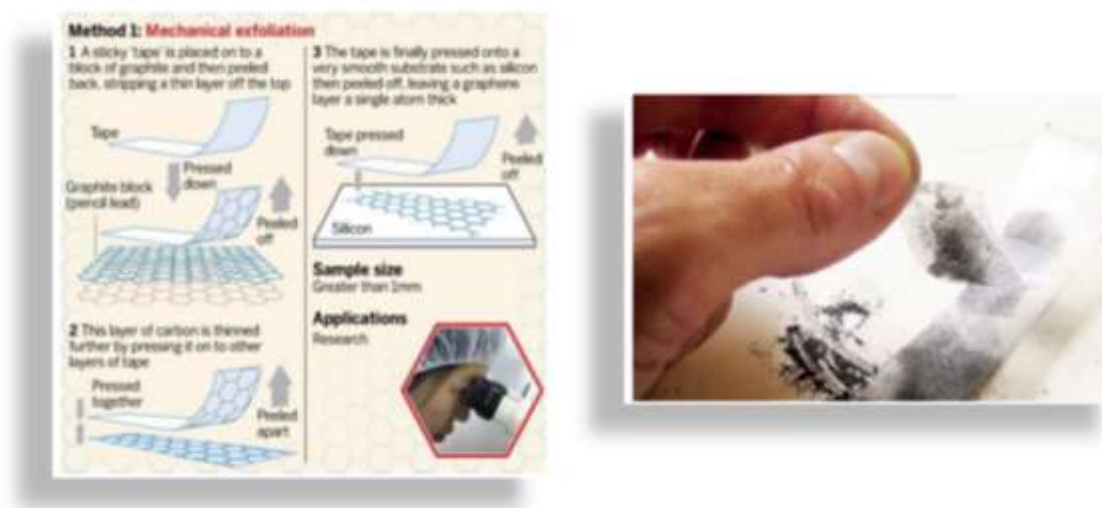


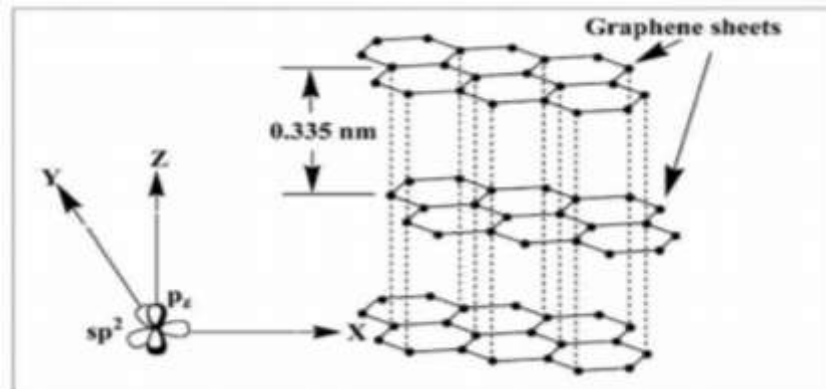
Figura 29:metodo scotch tape per produzione grafene

L'effetto di questa scoperta è stato infatti sorprendente in quanto, in precedenza, era stata teoricamente predetta l'impossibilità di isolare nanomateriali bidimensionali di questo tipo, a causa della loro presunta instabilità termica una volta separati da specie tridimensionali. Il grafene è di fatto il materiale più sottile e resistente riportato finora, considerando singoli fogli, ed esibisce proprietà molto interessanti quali conducibilità elettriche e termiche elevate e resistenza meccanica cento volte superiore a quella dell'acciaio.

Come detto in precedenza i fogli di grafene sono l'unità di base della grafite, che non è altro che una sovrapposizione di fogli grafenici (basti pensare che in appena 0,7 mm di grafite, sono presenti circa 3 milioni di strati di grafene).



Però, le forze che legano tra loro i piani sono molto deboli rispetto ai legami che si sono instaurati tra gli atomi di uno stesso foglio, per questo motivo la grafite è facile da sfaldare, a differenza della grafite però, il grafene, ha uno spessore di un atomo, quindi si sviluppa solo su un piano.



*Figura 30: struttura a strati di grafene della grafite*

In questa figura viene mostrata nel dettaglio la struttura della grafite la quale presenta un'ordinata sequenza di piani di grafene che si ripetono in maniera sfalsata, che prende il nome di "Bernal stacking order" [7].

Il grafene è attualmente considerato un "materiale abilitante chiave" ("key enabling material") del ventunesimo secolo e ci sono altissime aspettative per il suo potenziale utilizzo in molti campi. Nel 2013 la UE ha stanziato il finanziamento di due progetti su "Future&Emerging Technologies" (FET), una delle quali, la "Graphene Flagship", riguarda proprio il grafene. La Graphene Flagship, la più grande iniziativa finora finanziata dalla UE (1 miliardo di Euro per una durata di 10 anni), è volta a promuovere il passaggio del grafene dal mondo prettamente accademico alla società Europea, generando così crescita economica, lavoro e nuove opportunità. Nell'ambito di tale progetto si è ritenuto opportuno individuare tre parametri fisico-chimici per su cui basare la classificazione dei GBM [8].

Lo spettro di potenzialità applicative del grafene è talmente ampio che è difficile darne una descrizione esaustiva e di dettaglio. Partendo dai metodi di sintesi e dalle proprietà si possono individuare i possibili settori di interesse [9].

## 2.1.2 Proprietà del grafene

Il grafene ha rivoluzionato le frontiere scientifiche della nanoscienza e della fisica della materia grazie alle sue eccezionali proprietà meccaniche, elettriche, fisiche e chimiche.

Tra le diverse proprietà del grafene, quelle di maggior interesse per il presente studio, sono state quelle meccaniche.

Il grafene infatti è dotato di elevate proprietà meccaniche tra cui [7]:

- modulo di Young molto alto, di circa 1 TPa
- elevata resistenza alla rottura, oltre 200 volte quella dell'acciaio, cioè prossima ai 130 GPa, tuttavia ha un'elevata flessibilità paragonabile a quella di una gomma;
- superficie specifica molto estesa (elevato aspect ratio, circa 3 volte quello dei nanotubi di carbonio), difatti il rapporto superficie-volume per via dello spessore estremamente piccolo, risulta essere estremamente grande ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ), il che lo rende un candidato promettente come rinforzo per compositi.

Inoltre di notevole importanza sono le proprietà elettroniche e termiche.

Per quanto riguarda le proprietà elettroniche, il grafene è un semiconduttore avente energy gap nullo. Tuttavia, se si prendono in considerazione vari stati sovrapposti, il grafene diventa un semi conduttore con una band gap non nulla.

Un aspetto rilevante è la sua natura di trasportare le cariche. Gli elettroni dello stesso si comportano delle particelle prive di massa chiamati "fermioni di Dirac". Tali particelle sono causa dell'elevata mobilità che è prodotta da quello che viene definito trasporto balistico (gli elettroni presenti sono considerabili come aventi massa nulla). L'elevata conducibilità elettronica nel singolo layer è legata alla bassa presenza di difetti nel reticolo che agirebbero da centri di scattering, limitando il trasporto di carica e riducendo il libero cammino degli elettroni [11].

La capacità di conduzione elettronica del grafene arriva ad essere di due ordini di grandezza superiore a quella dei conduttori più tradizionali, esse ha una resistività più bassa di ogni altro materiale ( $1,0 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ ).

Il comportamento elettrico del grafene varia a seconda dell'intervallo di temperature a cui si trova: tra i 100 e i 300 K, non si ha variazione di resistività, ma un costante aumento di conducibilità elettrica legato al riscaldamento.

La conducibilità mostra un aumento considerevole tra i 35 ed 85 K. Tale proprietà è strettamente correlata alla mobilità elettronica che, a sua volta, risente del numero di strati di grafene: infatti, all'aumentare di questi, si ha un aumento della resistenza elettrica.

Il grafene è, inoltre, un ottimo conduttore termico grazie alle vibrazioni del reticolo dovuto ai fononi, la conducibilità termica a temperatura ambiente è tra i  $4 \times 10^3$ - $5 \times 10^3$  W/mK, dei valori che sono superiori persino a quelli misurati nei nanotubi di carbonio.

La conduttanza balistica del grafene è isotropica e si mantiene uguale in tutte le direzioni così come altre proprietà del materiale.

Grazie all'alta conducibilità termica è possibile pensare al grafene come materiale ideale per quelle applicazioni in cui è necessaria un'elevata dissipazione del calore.

Un'ulteriore influenza sulle proprietà termiche è legata al numero di strati, così come è stato visto per le proprietà elettroniche, con una diminuzione della conducibilità all'aumentare del numero di layer, come è possibile vedere dal grafico sottostante [12].

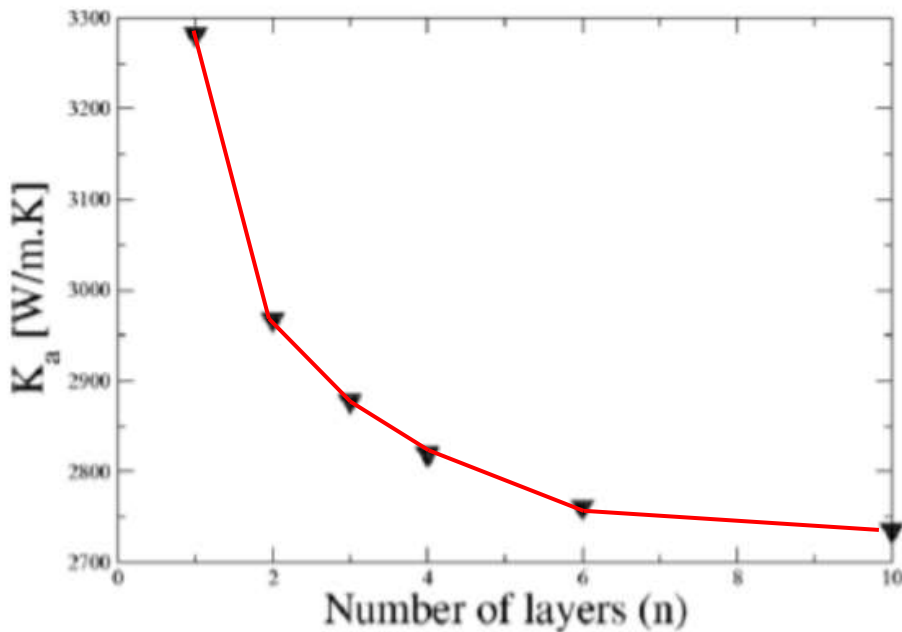


Figura 31: andamento delle conducibilità in funzione del numero di strati sovrapposti di grafene

Per cui potremmo dire che sia la conducibilità elettronica che la conducibilità termica diminuiscono all'aumentare del numero di layer di grafene sovrapposti e che quindi queste due proprietà sono inversamente proporzionali al numero di fogli grafenici che vengono sovrapposti [21].

$$K_e, K_a \propto \frac{1}{n}$$

Con  $K_e$  conducibilità elettronica,  $K_a$  conducibilità termica e  $n$  numero di layer.

La coesistenza di così straordinarie proprietà in un unico materiale può rivoluzionare il mondo delle tecnologie e delle nanotecnologie, aprendo nuove strade per lo sviluppo di forme strutturali di nuova generazione; queste sue eccellenti proprietà permetteranno di utilizzare il grafene in una grande varietà di applicazioni, risultando perfetto per molte tecnologie moderne.

Se si confrontano le proprietà del grafene con quelle dei principali materiali ovvero diamante, silicone, acciai, titanio e rame; si nota che il grafene in termini di resistenza a trazione, mobilità elettronica e conducibilità termica è nettamente superiore agli altri materiali, mentre in termini di rigidità è secondo solo al diamante, poiché quest'ultimo, a differenza del grafene, presenta atomi di carbonio ibridizzati  $sp^3$  dove ciascuno di essi lega con altri 4 atomi disposti con una geometria tetraedrica, ottenendo pertanto una struttura tridimensionale estremamente compatta ed eccezionalmente dura (grazie anche alla presenza di legami ibridi covalenti molto forti) [3].

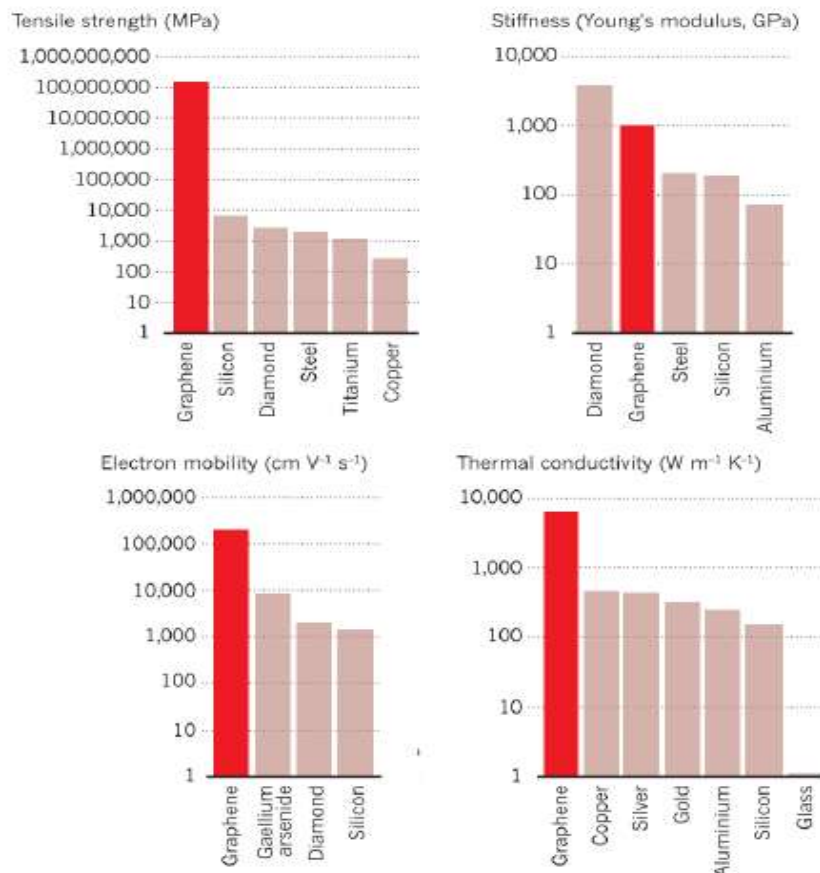


Figura 32: Confronto proprietà grafene e altri materiali

È importante comunque sottolineare che tali proprietà sorprendenti del grafene si riferiscono ad un materiale pressoché “ideale” e quindi completamente privo di difetti strutturali di alcun tipo, al momento ancora estremamente costoso e difficile da produrre, sebbene le tecniche di produzione stiano progressivamente migliorando, riducendo anche i costi e la complessità del processo.

Il limite principale del grafene è che per via della sua struttura inerte non tende a legarsi o a unirsi con altri materiali, questo è un ostacolo che va superato per sfruttare al massimo le sue eccellenti proprietà, potendo così essere disperso correttamente e unito in modo covalente in matrici, come ad esempio le resine epossidiche.

### *2.1.3 Metodi di produzione del grafene*

La questione della sintesi del Grafene è di attualità e non si sono ancora trovati dei modi ottimali per la stessa in termini di riproducibilità e qualità di prodotto ottenuto.

Le principali tecniche utilizzate sono [10]:

- *Esfoliazione meccanica (scotch-tape)*: è il metodo individuato e utilizzato da Novoselov e Geim in cui si effettua la rimozione di un primo strato di grafite ossidata dall' esposizione all'ambiente mediante l'applicazione di un nastro adesivo che è in grado di strappare singoli strati di grafite. Questo processo viene poi ripetuto per circa altre 20 volte in modo tale da ottenere uno spessore di pochi atomi;
- *Esfoliazione chimica con solventi e con soluzioni acquose*: con questa tecnica è possibile ottenere grandi quantità di cristalli con dimensioni ridotte e della grandezza di pochi micron. Tuttavia, il limite risiede nello scarso controllo del numero di strati che si riflette in quella che viene definita polisversità, ovvero la caratteristica di un polimero di non avere le macromolecole dello stesso peso molecolare. Per quanto riguarda le soluzioni acquose, non possiamo dire di avere una produzione soddisfacente a livello industriale;
- *Esfoliazione mediante intercalanti*: essi sono delle molecole o atomi quali metalli alcalini che si intercalano tra i piani della grafite. È necessario un intervento meccanico come una miscelazione affinché possa avvenire l'intercalazione ed il maggior problema di tale tecnica è la possibilità di

ossidazione di tali specie in presenza di aria. A tal proposito, quindi, è necessario lavorare in un ambiente controllato;

- *Esfoliazione a partire da ossido di grafite*: in questo caso si sostituisce la grafite con ossido di grafite, una specie che ha la medesima struttura della grafite comunemente impiegata nelle altre forme di sintesi, ma con la presenza di idrossidrili e carbonili.

Il problema di questa tecnica è la presenza di ossigeno che non rendono quindi la grafite pura. Questo restringe il campo di applicazione mediante tale metodo di sintesi;

- *Chemical Vapour Deposition*: si utilizzano gas precursori a base di idrocarburi su substrato catalitico in rame o nichel. Il vantaggio di tale tecnica risiede nella possibilità di ottenere produzioni industriali ad elevata purezza e la possibilità di trasferire il grafene ottenuto su qualsivoglia substrato.

#### 2.1.4 Applicazioni del grafene

Le applicazioni odierne del grafene sono tantissime e vanno dall'elettronica all'abbigliamento. Infatti, dei ricercatori della Columbia Engineering hanno realizzato una lampadina che funziona come una normale lampadina a filamento di tungsteno, ma capace di emettere luce grazie ad un filamento incandescente di grafene, poi che esse se riscaldato fino a 2500°C emette una luce visibile.

La connettività e il peso che permette la tecnologia al grafene aiuteranno atleti a migliorare le prestazioni di tutti i giorni: dalle scarpe alle giacche a vento, la vera rivoluzione sarà lavorare ad una performance migliore dell'atleta grazie ai dati che si potranno raccogliere in tempo reale, direttamente dal corpo delle persone, grazie – ovviamente – a materiali a base di grafene.

In un futuro non troppo distante, quindi, i dispositivi elettronici potranno essere lavati in lavatrice. Ma prima, stampati direttamente sui vestiti, rendendo così l'elettronica totalmente indossabile. Il segreto potrà risiedere negli inchiostri, realizzati in grafene.

Un getto d'inchiostro infinitamente sottile proietterà circuiti su qualsiasi superficie apre la strada ad applicazioni innovative.

Tra qualche anno molti dispositivi elettronici e i circuiti che saranno stampati direttamente sui capi di abbigliamento, saranno accompagnati da un'etichetta che specifica se possono essere lavati in lavatrice e stirati rendendo effettiva la promessa dell'elettronica indossabile.

Già oggi, ad esempio, una start up inglese sta producendo giacche sportive in grafene, a sottolineare che questo materiale ad alta tecnologia ha di per sé un futuro nella moda e sono possibili già oggi applicazioni che ne esaltano alcune proprietà.

Secondo i produttori, grazie al grafene la giacca offre una perfetta termoregolazione: lasciata al caldo per un po' e indossata con il grafene all'interno, è in grado di scaldare il corpo distribuendo calore in maniera uniforme, per un piacevole effetto piumone.

Non solo giacche: anche il mondo delle calzature vivrà una rivoluzione grazie alle potenziali applicazioni del grafene. Nel 2018 sono infatti entrate in commercio le prime scarpe da running e trail running con suola in grafene.

La nuova gomma a base di grafene aiuta infatti le calzature ad essere più leggere e più resistenti: studi del National Graphene Institute dell'università di Manchester hanno dimostrato come le soles di gomma infuse col grafene si sono dimostrate del 50% più resistenti rispetto a quelle tradizionali. Un team di scienziati dell'Università di Exeter è stato pioniere di una nuova tecnica per creare fibre elettroniche in grafene da incorporare nell'abbigliamento di tutti i giorni.

Grazie ad una nuova tecnica sono state create fibre in grafene che veicolino tecnologie che possono essere incorporate nella produzione di abbigliamento. Attualmente, l'elettronica indossabile è ottenuta essenzialmente incollando i dispositivi ai tessuti, il che determina rigidità del prodotto e probabili malfunzionamenti.

Il team di ricerca ritiene che la scoperta potrebbe rivoluzionare la produzione di dispositivi elettronici indossabili permettendo ad esempio un miglior monitoraggio della salute a aiutando con maggior precisione la diagnostica medica anche durante le attività motorie o sportive.

L'Italia, insieme alla Cina, è all'avanguardia nella produzione in scala di prodotti tecnici d'abbigliamento.

L'azienda monzese Colmar ad esempio ha lanciato nella propria collezione 2018/19 una giacca con inserti in grafene, mentre da diversi anni Vittoria produce tubolari e ruote da corsa per ciclismo in una gomma che comprendono una percentuale di grafene per migliorarne aderenza, velocità e resistenza alle forature. Il grafene agisce come un magnete: infilandosi tra le molecole di gomma, crea di fatto un legame con le stesse e le tiene più unite.

Proprio come negli pneumatici, anche nelle ruote agisce come magnete integrandosi con il carbonio di cui sono fatte. Essendo estremamente sottile, si stratifica negli spazi che dividono le molecole di carbonio e crea un legame con esse. Ne consegue che le caratteristiche del carbonio in termini di rigidità della ruota, resistenza agli urti, riduzione del peso e dissipazione del calore migliorano esponenzialmente.

Ormai da diversi anni l'industria sportiva del tennis produce racchette con componenti in grafene posizionate in punti strategici per migliorare resistenza, velocità e soprattutto leggerezza.

L'ultima scoperta sul grafene è che è facilmente stampabile sui cibi. I ricercatori di due università americane sono riusciti ad incidere circuiti commestibili sulla superficie del cibo, aprendo la strada ad alimenti etichettati che possono aiutarci a tracciare il cibo dalla fattoria alle nostre tavole. Il progetto, che utilizza un processo indotto dal laser (LIG) che crea una "schiuma fatta di piccole scaglie di grafene reticolato" in grado di trasportare l'elettricità attraverso prodotti ricchi di carbonio come pane, patate e cartone [13].



*Figura 33: esempio di grafene edibile*



### 2.1.5 Struttura del grafene e i suoi derivati

Come sopra accennato, il grafene presenta una struttura reticolare a nido d'ape monostrato 2D composta da atomi di carbonio, come mostrato in figura:

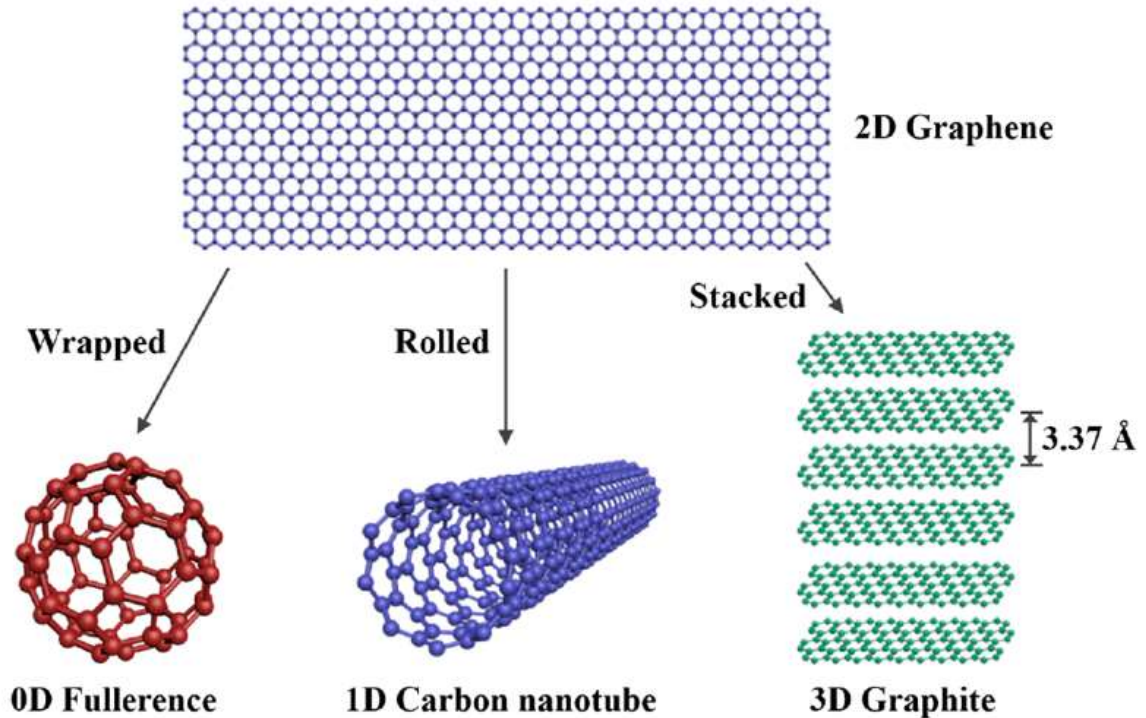


Figura 34: struttura del grafene

Esso è l'elemento strutturale di base di tutti gli allotropi di carbonio grafiteco a seconda della forma che andrà ad assumere.

Ad esempio, un foglio di grafene può essere [15]:

- avvolto per formare una sfera o un'ellisse di grafene a dimensione zero (0D), e in tal caso si ottiene il fullerene;
- arrotolato a formare un cilindro unidimensionale (1D) che prende il nome di nanotubo di carbonio (CNT), il quale a seconda degli strati arrotolati può essere a parete singola o multipla (che risultano più facili e meno costosi da produrre). Se i CNT vengono incorporati nelle matrici polimeriche essi permettono di ottenere materiali compositi con proprietà meccaniche, elettriche e termiche elevate;
- impilato insieme ad altri fogli di grafene, così da ottenere le piastrine di grafene, o grafite (allotropo di carbonio 3D).

Nella letteratura scientifica, sotto il nome di grafene, si trovano ulteriori varietà morfologiche che fanno parte della sua famiglia, come:

- nano piastrine di grafene (GNP ovvero Graphene Nanoplatelets), ovvero nanoparticelle ultrasottili di grafite a forma di piastrina;
- nanofogli di grafene (GNS ovvero graphene nanosheets);
- ossido di grafene (GO);
- ossido di grafene ridotto (rGO).

Il GO e il rGO sono invece le versioni più economiche e facili da produrre, e presentano proprietà meccaniche, termiche ed elettriche eccezionali.

In particolare l'ossido di grafene è un materiale stratificato prodotto dall'ossidazione della grafite, che viene successivamente esfoliata ottenendo uno o pochi strati di grafene ossigenati su entrambi i lati. Attualmente l'ossidazione della grafite viene condotta con modifiche sui reagenti originari con altri meno pericolosi che non rilasciano composti tossici. Con un eventuale processo di riduzione ultrasonica, chimica o termica è possibile ottenere il rGO [7].

## Capitolo 3

### Procedure Sperimentali

Il seguente lavoro di tesi si colloca all'interno di un progetto di ricerca più ampio realizzato dal Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) con lo scopo di analizzare e caratterizzare dei materiali compositi avanzati.

Lo scopo principale di questo progetto di ricerca era quello di caratterizzare, dal punto di vista meccanico, provini realizzati in resina epossidica (SR 1660) additivata con ossido di grafene in diverse percentuali (0,005-0,055-0,2%GO) e di diverse dimensioni (Tipo A e Tipo C di rispettivamente 7,25  $\mu\text{m}$  e 16,5  $\mu\text{m}$ ).

In particolare, in questa trattazione, verrà approfondito come le diverse funzionalizzazioni effettuate sul grafene vadano a variare le proprietà meccaniche del materiale, quali la resistenza meccanica (tensione massima a flessione), la deformazione e il modulo elastico a flessione.

#### 3.1 Preparazione dei provini

Come matrice di base, per il materiale studiato, è stata utilizzata una matrice polimerica termoindurente di tipo epossidica poiché presenta prestazioni meccaniche maggiori rispetto alle altre tipologie di resine.

La resina epossidica utilizzata, in particolare, è la SR 1660 fornita dall'azienda SICOMIN miscelata con un catalizzatore di tipo SD 2630, ottenendo così un sistema epossidico bicomponente per parti o utensili con temperature raggiunte in esercizio fino a 160°C.

Attraverso la combinazione si ottengono: eccellente resistenza chimica, resistenza all'ossidazione e basso picco esotermico.

Di seguito viene mostrata una panoramica sulle proprietà di tale accoppiata:

Tabella 5: proprietà della resina SR 1660

		SR 1660 / SD 2630
<b>Tensione</b>		
Modulo di elasticità normale	N/mm <sup>2</sup>	3100
Resistenza massima	N/mm <sup>2</sup>	85
Resistenza a rottura	N/mm <sup>2</sup>	85
Allungamento alla massima resistenza	%	4,7
Allungamento a rottura	%	4,7
<b>Flessione</b>		
Modulo di elasticità normale	N/mm <sup>2</sup>	3100
Resistenza massima	N/mm <sup>2</sup>	130
Allungamento alla massima resistenza	%	6,5
Allungamento a rottura	%	7,7
Temperatura di transizione vetrosa	°C	118

All' interno di tale resina è presente anche l'indurente e viene disperso opportunamente il grafene sotto forma di fiocchi di ossido di grafene (GO), con differenti caratteristiche dimensionali (Tipo A o C), inserito con basse percentuali in peso per evitare problemi di agglomerazione delle nano cariche, che porterebbe ad un abbassamento delle proprietà.

Prima di essere testati i provini hanno subito un processo di polimerizzazione in forno, avvenuto attraverso il seguente ciclo:

- 48 ore a temperatura ambiente
- 16 ore a 60°C
- 6 ore a 100°C in forno

Infine i provini sono stati raccolti ed elencati nella seguente tabella dove vengono riportati per ogni provino il tipo di grafene utilizzato, la percentuale dei fiocchi di grafene e la loro funzionalizzazione, se presente.

Tabella 6:lotti di provini testati

<b>PROVINO</b>	<b>TIPO DI GRAFENE</b>	<b>% GRAFENE</b>	<b>FUNZIONALIZZAZIONE</b>
<b>CF1</b>	C	0,055	OHYY
<b>CF2</b>	C	0,005	OHYX
<b>CF3</b>	C	0,005	OHYN
<b>CF4</b>	C	0,005	OHYZ
<b>C</b>	C	0,2	NON FUNZIONALIZZ.
<b>AF</b>	A	0,2	FUNZ. PERFORMANTE
<b>CF</b>	C	0,2	FUNZIONALIZZATO PERFORMANTE

Dove A e C del tipo di GO corrispondono alle dimensioni dei fiocchi si GO:

- Tipo A= 7,25 micrometri;
- Tipo C= 16,5 micrometri.

## 3.2 Attrezzatura e procedure sperimentali

I provini sono stati sottoposti a prove di piegatura in aria fino al raggiungimento della rottura del provino stesso.

Le prove sperimentali condotte in questo contesto sono state eseguite utilizzando una macchina di prova universale MTS 810 (Material Test System) riportata in figura. Essa è caratterizzata da una capacità massima di 250 KN e da uno spostamento massimo della traversa, in direzione perpendicolare all'asse orizzontale del provino, di 100 mm.



Figura 35:macchina di prova universale MTS

La macchina MTS è un dispositivo servo-idraulico che applica una forza che provoca uno spostamento. Questa macchina è molto versatile in quanto cambiando solo l'attrezzatura ci permette di effettuare prove sia statiche che dinamiche, dagli studi sulla vita a fatica e

sulla crescita delle fratture alle prove di trazione, compressione e flessione, come nel nostro caso.

La macchina MTS viene collegata ad un computer e, facendo partire entrambi le componenti, si raccolgono i dati, che vengono registrati in una tabella Excel (spostamento, forza, deformazione, tensione), grazie ad una cella di carico che misura la forza e ad un estensimetro che misura la deformazione. Il sistema idraulico è in grado di fornire un'elevata precisione nello spostamento verticale.

Per eseguire le prove di piegatura dei provini è stata utilizzata una specifica attrezzatura collegata alla MTS costituita da tre rulli, per questo parleremo di prove di flessione a tre punti.

Il provino è a contatto in corrispondenza del punto centrale con il rullo collegato alla traversa mobile che funge da punzone, mentre al di sotto è poggiato sugli altri due rulli che simulano matrice.

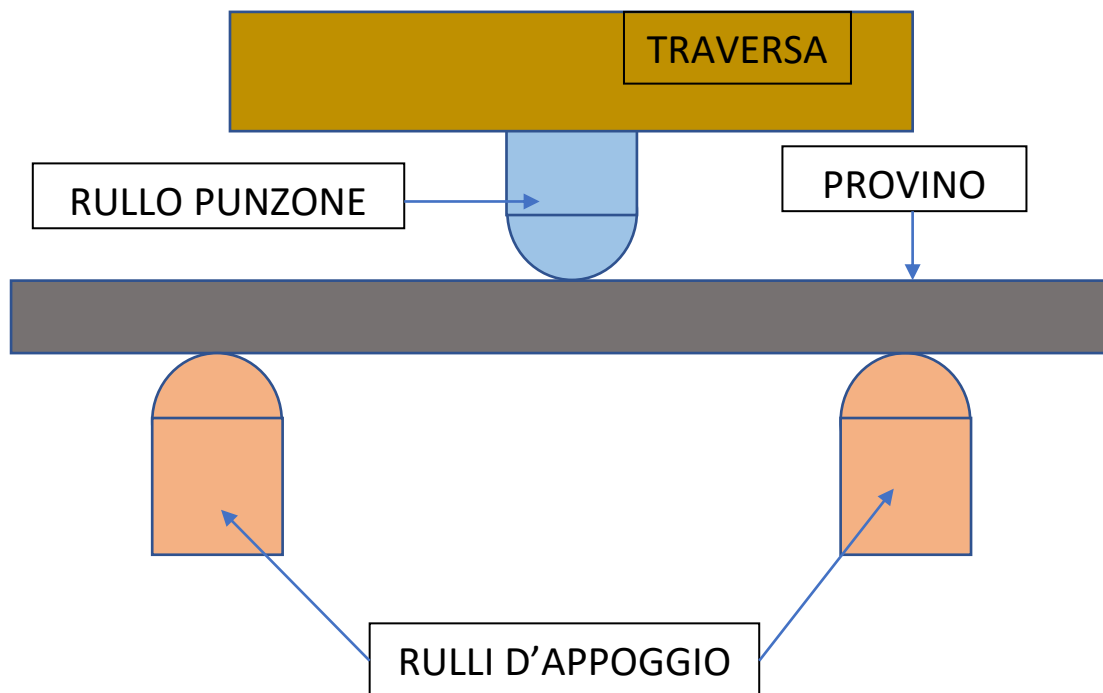


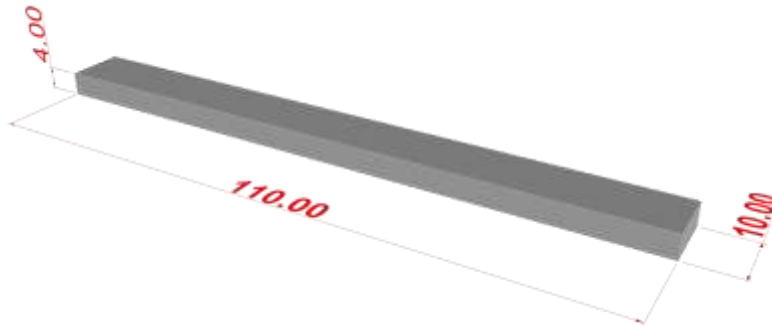
Figura 36:schema della prova di flessione a tre punti

Durante la prova vengono monitorati lo spostamento del punzone corrispondente alla freccia in mezzeria del provino e la forza applicata.

Le prove di caratterizzazione meccanica, effettuate con la macchina MTS, sono state condotte utilizzando la normativa ASTM D 790-17, la quale definisce:

- Dimensione dei rulli d'appoggio di  $5,0 \pm 0,1$  mm;
- Velocità di avanzamento del punzone di 2 mm/min, ovvero 0,033 mm/sec;
- La distanza tra i rulli di appoggio deve essere  $16 \pm 1$  volte lo spessore del provino;
- 5 provini testati per ogni categoria di campioni.

Prima di effettuare le prove sono state eseguite delle misurazioni sulle tre dimensioni principali dei provini, lunghezza (l), larghezza (b) e spessore (d).



*Figura 37: dimensioni dei provini testati*

I provini testati sono accumulati dalla stessa lunghezza di 110 mm, mentre per quanto riguarda spessore e larghezza sono stati effettuate, per ogni provino, rispettivamente nove e tre misurazioni.

Le misure di lunghezza sono state effettuate con il calibro, mentre le misure sulla larghezza e sullo spessore sono state fatte con il micrometro.

Successivamente i valori delle misurazioni sono stati mediati e raccolti in una tabella divisi in lotti come quella nella seguente pagina (I nomi dei provini evidenziati rappresentano i campioni testati per piegatura con la macchina MTS).



Tabella 7: misurazioni eseguite sui provini

	l [mm]	d1 [mm]	d2 [mm]	d3 [mm]	d4 [mm]	d5 [mm]	d6 [mm]	d7 [mm]	d8 [mm]	d9 [mm]	d [mm]	b1 [mm]	b2 [mm]	b3 [mm]	b [mm]
<b>PROVINI F1 ( da f11 a F17) 0,055% GO OHYY</b>															
F <sub>11</sub>	110	3,72	3,66	3,71	3,67	3,56	3,65	3,56	3,44	3,54	3,612	9,99	10	9,99	9,993
F <sub>12</sub>	110	2,77	2,65	2,71	2,98	2,7	2,78	2,67	2,37	2,5	2,681	9,99	9,98	9,98	9,983
F <sub>13</sub>	110	3,67	3,5	3,56	3,67	3,32	3,43	3,25	3,1	3,24	3,416	10	10	10,01	10,003
F <sub>14</sub>	110	4,14	4,24	4,2	4,36	4,41	4,37	4,58	4,62	4,57	4,388	10	10,01	10,01	10,007
F <sub>15</sub>	110	3,69	3,45	3,55	3,51	3,28	3,36	3,34	3,1	3,21	3,388	9,99	9,98	10	9,990
F <sub>16</sub>	110	3,81	3,84	3,82	3,99	4,06	4,02	4,17	4,21	4,17	4,010	10	10	10	10,000
F <sub>17</sub>	110	4,36	4,37	4,34	4,28	4,31	4,26	4,17	4,22	4,21	4,280	10	9,99	9,99	9,993
<b>PROVINI F2 ( DA F21 A F25) 0,005% GO OHYX</b>															
F <sub>21</sub>	110	3,79	3,68	3,76	3,89	3,86	3,85	4,06	4,06	4	3,883	10,01	10,01	10,01	10,010
F <sub>22</sub>	110	3,15	3,12	3,18	3,19	2,96	3,17	2,98	2,76	2,96	3,052	10,01	10,01	10	10,007
F <sub>23</sub>	110	2,93	2,92	3,06	3,1	3,03	3,13	3,16	3,08	3,13	3,060	10	10,02	10,01	10,010
F <sub>24</sub>	110	3,77	3,73	3,78	3,83	3,84	3,83	3,9	3,91	3,87	3,829	9,99	10,01	10	10,000
F <sub>25</sub>	110	3,51	3,46	3,47	3,64	3,62	3,69	3,82	3,81	3,79	3,646	10,01	10	10	10,003
<b>PROVINI F3 (DA F31 A F35) 0,005% GO OHYN</b>															
F <sub>31</sub>	110	3,78	3,79	3,8	3,75	3,73	3,73	3,72	3,55	3,58	3,714	10	10	10,01	10,003
F <sub>32</sub>	110	3,76	3,73	3,73	3,54	3,55	3,66	3,39	3,35	3,53	3,582	10	10	10	10,000
F <sub>33</sub>	110	3,05	3,04	3,18	3,3	3,13	3,32	3,37	3,22	3,36	3,219	10	10	10,01	10,003
F <sub>34</sub>	110	3,56	3,39	3,35	3,69	3,58	3,67	3,74	3,73	3,76	3,608	10	10	10	10,000
F <sub>35</sub>	110	4,1	4,14	4,11	3,92	3,94	3,91	3,73	3,72	3,75	3,924	10	10	10	10,000
<b>PROVINI F4 (DA F41 A F46) 0,005% GO OHYZ</b>															
F <sub>41</sub>	110	3,69	3,56	3,72	3,71	3,67	3,7	3,73	3,73	3,73	3,693	10	10,01	10	10,003
F <sub>42</sub>	110	3,66	3,45	3,53	3,71	3,58	3,72	3,87	3,63	3,8	3,661	10	10	9,98	9,993
F <sub>43</sub>	110	3,72	3,62	3,72	3,86	3,72	3,77	3,83	3,78	3,85	3,763	9,98	9,99	9,98	9,983
F <sub>44</sub>	110	3,72	3,66	3,7	3,69	3,59	3,7	3,5	3,48	3,6	3,627	10	10,01	10,01	10,007
F <sub>45</sub>	110	3,53	3,43	3,5	3,41	3,31	3,42	3,26	3,17	3,29	3,369	10	10	10,01	10,003
F <sub>46</sub>	110	3,64	3,53	3,68	3,59	3,47	3,57	3,47	3,39	3,53	3,541	10	9,99	10	9,997
<b>PROVINI A (DA A1F A10F) 0,2% GO TIPO A FUNZIONAL. PERFORMANTE</b>															
A <sub>1F</sub>	110	3,36	3,12	3,29	3,17	2,85	3,04	3,01	2,7	2,91	3,050	9,98	9,99	10	9,990
A <sub>2F</sub>	110	3,72	3,57	3,72	3,8	3,79	3,81	4,01	4,02	3,99	3,826	10	9,99	10	9,997
A <sub>3F</sub>	110	4,32	4,42	4,34	4,15	4,19	4,14	3,89	3,93	3,9	4,142	9,99	9,99	10	9,993
A <sub>4F</sub>	110	3,76	3,67	3,75	3,85	3,9	3,89	4,06	4,11	4,06	3,894	9,99	9,99	10	9,993
A <sub>5F</sub>	110	4,72	4,77	4,73	4,49	4,55	4,46	4,26	4,32	4,23	4,503	10	9,99	9,98	9,990
A <sub>6F</sub>	110	3,41	3,33	3,44	3,16	3,09	3,18	3,11	2,87	3,01	3,178	10	10	10	10,000
A <sub>7F</sub>	110	3,5	3,36	3,51	3,66	3,57	3,65	3,82	3,81	3,82	3,633	10	10	10,01	10,003
A <sub>8F</sub>	110	3,56	3,51	3,62	3,61	3,58	3,65	3,73	3,74	3,67	3,630	10	9,99	10,01	10,000
A <sub>9F</sub>	110	3,6	3,26	3,39	3,52	3,41	3,44	3,61	3,58	3,67	3,498	9,99	9,99	10	9,993
A <sub>10F</sub>	110	3,59	3,51	3,58	3,49	3,48	3,51	3,45	3,34	3,46	3,490	10	9,99	9,98	9,990
<b>PROVINI C (DA C1 A C7) 0,2% GO SENZA MODIFICHE</b>															
C1	110	3,44	3,34	3,43	3,59	3,42	3,49	3,69	3,52	3,65	3,508	10	9,98	9,99	9,990
C2	110	3,03	2,89	3,09	3,21	3,02	3,2	3,38	3,18	3,31	3,146	10	10,01	9,99	10,000
C3	110	3,73	3,61	3,72	3,75	3,72	3,72	3,83	3,81	3,82	3,746	10	10	10	10,000
C4	110	2,96	2,59	2,75	2,76	2,44	2,43	2,75	2,6	2,23	2,612	9,99	9,99	10	9,993
C5	110	3,65	3,69	3,72	3,56	3,55	3,64	3,53	3,44	3,55	3,592	9,98	10	9,98	9,987
C6	110	3,33	3,14	3,28	3,32	3,23	3,37	3,52	3,38	3,52	3,343	10	10	10	10,000
C7	110	3,24	2,97	3,23	3,35	3,19	3,34	3,55	3,41	3,47	3,306	9,99	9,99	10	9,993
<b>PROVINI CF (DA C1F A C7F) 0,2% GO FUNZIONALIZZATO, MODIFICHE DI TIPO C</b>															
C1 <sub>F</sub>	110	3,53	3,24	3,34	3,47	3,32	3,42	3,52	3,46	3,51	3,423	10	9,99	9,98	9,990
C2 <sub>F</sub>	110	3,71	3,5	3,8	3,77	3,6	3,8	3,82	3,74	3,84	3,731	9,98	9,99	9,98	9,983
C3 <sub>F</sub>	110	3,87	3,8	3,84	3,98	3,93	3,94	4,06	4,04	4,03	3,943	9,99	9,99	10	9,993
C4 <sub>F</sub>	110	3,43	3,28	3,47	3,55	3,38	3,57	3,64	3,5	3,6	3,491	9,99	9,98	9,98	9,983
C5 <sub>F</sub>	110	3,77	3,67	3,77	3,77	3,5	3,63	3,44	3,33	3,44	3,591	9,98	9,98	9,99	9,983
C6 <sub>F</sub>	110	3,81	3,82	3,82	3,72	3,7	3,72	3,6	3,58	3,68	3,717	9,98	9,99	9,98	9,983
C7 <sub>F</sub>	110	3,32	3,22	3,37	3,64	3,35	3,41	3,7	3,5	3,61	3,458	9,97	10	10	9,990

# Capitolo 4

## Risultati sperimentali

Tramite le prove di flessione a tre punti, precedentemente descritte, si è voluto valutare l'effetto:

- Delle dimensioni del grafene (A o C)
- Delle percentuali di ossido di grafene inserite nella resina
- Delle varie funzionalizzazioni fatte sui provini

Sulle proprietà meccaniche di:

- Resistenza massima a flessione
- Modulo di elasticità a flessione
- Allungamento massimo a rottura

L'effetto delle tre variabili nominate precedentemente è stato studiato elaborando i dati proveniente dalla fase di sperimentazione da cui sono state ricavate le curve tensione alla flessione-deformazione.

Le prove sono state condotte su diversi lotti, accumulati tra loro dalla stessa percentuale di GO, dalla stessa grandezza del fiocco di GO e dalla stessa funzionalizzazione per garantire la ripetibilità delle prove e quindi per attribuire oggettività al comportamento a flessione.

A tal fine si sono testati più provini dello stesso lotto e per ognuno di questi sono stati registrati i valori massimi e i valori minimi delle curve tensione-deformazione, con cui poi è stata calcolata una media delle principali grandezze meccaniche quali:

- resistenza massima a flessione ( $\sigma_{f,max}$ );
- deformazione massima a flessione ( $\epsilon_{f,max}$ );
- resistenza a rottura ( $\sigma_f$ );
- deformazione a rottura ( $\epsilon_f$ );
- modulo di elasticità a flessione (Ef).

Di seguito si riportano le curve tensione-deformazione e i dati estrapolati dalle curve per ogni lotto testato con la prova di flessione a tre punti con la macchina di prova universale MTS.

Per quanto riguarda il lotto di provini CF1:

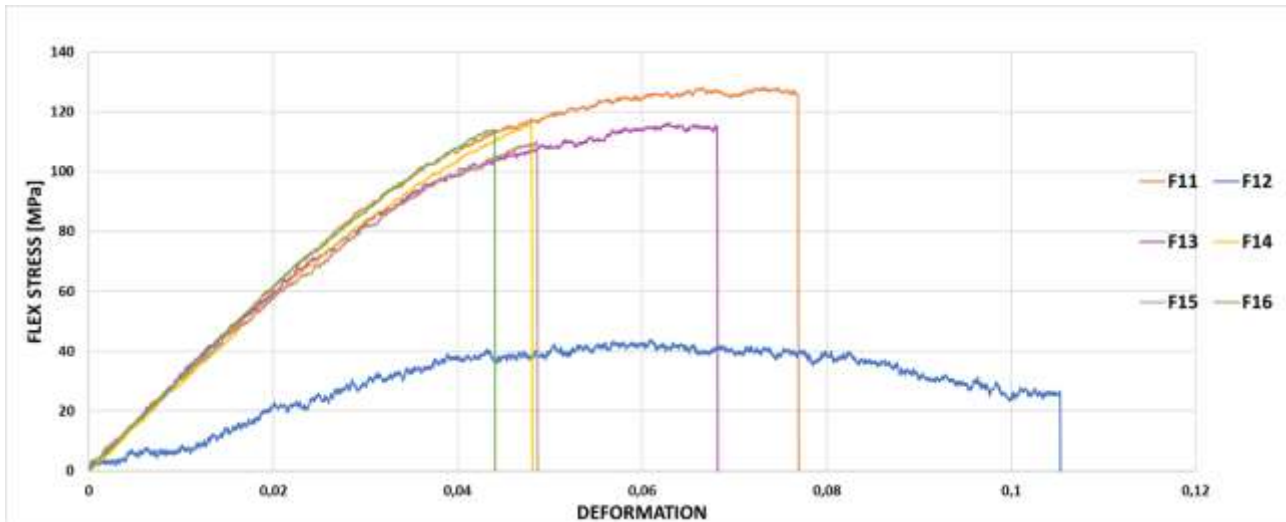


Figura 38: curve tensione-deformazione lotto CF1

	<b>d</b>	<b>b</b>	<b><math>\sigma_{max}</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_{max})</math></b>	<b><math>\sigma_r</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_r)</math></b>	<b>E [MPa]</b>
<b>F11</b>	3,612	9,99	128,21	0,07317	125,81	0,07688	2898,2
<b>F12</b>	2,681	9,98	43,70	0,06079	26,59	0,10529	1,6347
<b>F13</b>	3,416	10,00	116,33	0,06291	114,90	0,0681	3452,1
<b>F14</b>	4,388	10,01	116,09	0,04799	116,09	0,04799	2812,7
<b>F15</b>	3,388	9,99	110,37	0,04857	109,50	0,04865	3276,8
<b>F16</b>	4,010	10,00	114,10	0,04395	114,05	0,044	2504

Tabella 8: dati estrapolati dalle curve del lotto CF1

I provini del lotto CF1 erano accomunati da:

- fiocchi di GO di Tipo C
- percentuale di GO dello 0,05
- stessa funzionalizzazione, OHYY

Dalle curve che sono state ricavate possiamo notare come, anche se dello stesso lotto, i provini abbiano un andamento sensibilmente diverso.

Si nota che i provini F11 e F13 siano migliori rispetto agli altri per quanto riguarda la deformazione con un incremento di poco sotto al 50% rispetto agli altri provini, ad esclusione del provino F12 che è considerato uno scarto in quanto presentava un bassissimo spessore in confronto agli altri.

Per quanto riguarda la tensione il provino migliore è F11 con una tensione massima raggiunta di 128,21 MPa. Gli altri provini a differenza di quello appena citato sono tutti nello stesso range di valori che va dai 110 ai 117 MPa, ovvero il 10% in meno, circa, rispetto a F11.

Il lotto di provini CF2, invece:

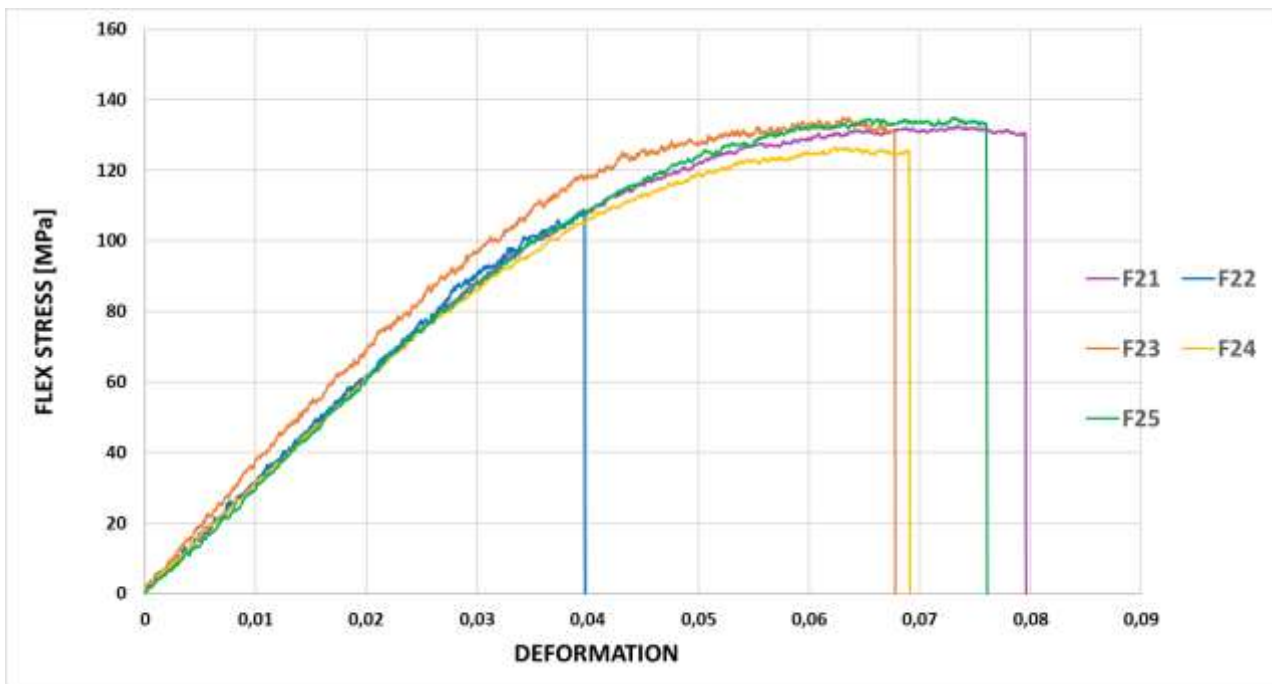


Figura 39:curve tensione-deformazione lotto CF2

	<b>d</b>	<b>b</b>	<b><math>\sigma_{max}</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_{max})</math></b>	<b><math>\sigma_r</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_r)</math></b>	<b>E[MPa]</b>
<b>F21</b>	3,883	10,01	132,77	0,073504	130,71	0,08	3044,4
<b>F22</b>	3,052	10,01	108,93	0,039566	108,86	0,04	2249,5
<b>F23</b>	3,060	10,01	134,95	0,063007	130,87	0,07	3499,5
<b>F24</b>	3,829	10,00	126,68	0,062409	125,48	0,07	2961,5
<b>F25</b>	3,646	10,00	135,02	0,07316	133,48	0,08	2453,6

Tabella 9:dati estrapolati dalle curve del lotto CF2

I provini del lotto CF2 erano accomunati da:

- fiocchi di GO di Tipo C;
- percentuale di GO dello 0,005;
- stessa funzionalizzazione, OHYX.

Dalle curve del lotto CF2 si può notare come i provini abbiano tutti un andamento simile, fatta eccezione del provino F22, che non viene considerato nel nostro studio.

I valori della tensione massima registrata si aggirano tutti nell'intorno di 130 MPa e anche le deformazioni a rottura sono nell'ordine del 7,5%.

Da notare, inoltre, che c'è un provino, F23, con modulo di elasticità elevato pari a 3499,5 MPa, ovvero maggiore del 18% rispetto alla media dei moduli di elasticità a flessione degli altri provini, F21, F24, F25.

Segue poi il lotto CF3.

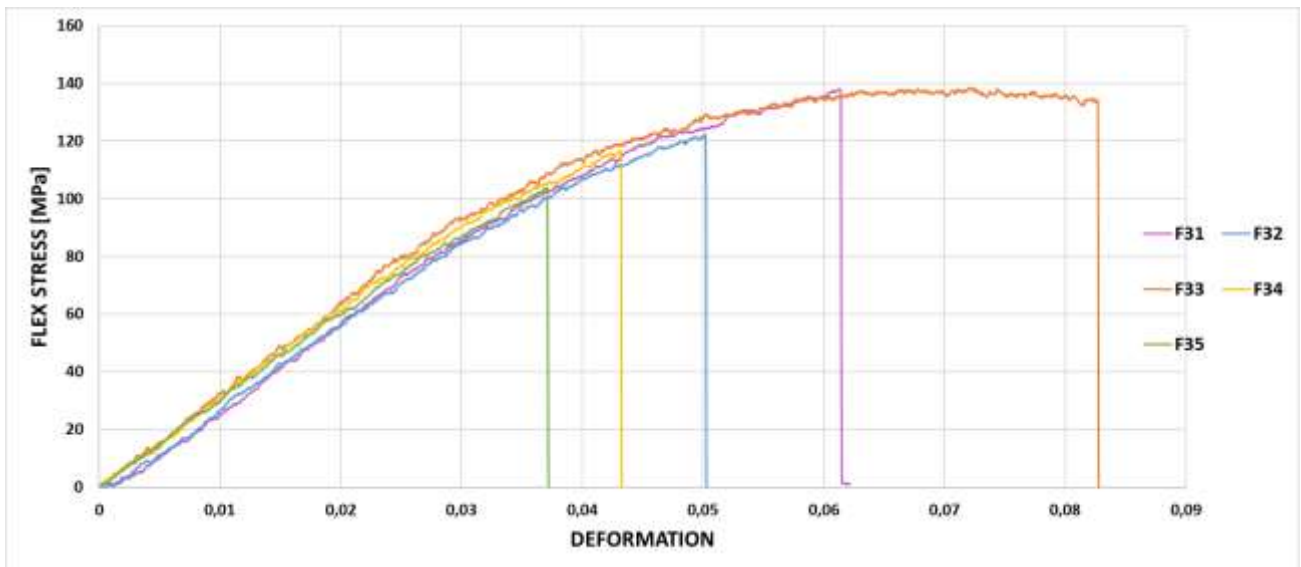


Figura 40:curve tensione-deformazione del lotto CF3

	<b>d</b>	<b>b</b>	<b><math>\sigma_{max}</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_{max})</math></b>	<b><math>\sigma_r</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_r)</math></b>	<b>E[MPa]</b>
<b>F31</b>	3,714	10,00	138,05	0,061287	137,49	0,061	2072,7
<b>F32</b>	3,582	10,00	122,46	0,050191	103,78	0,05	2775,1
<b>F33</b>	3,219	10,00	138,59	0,072056	134,38	0,083	3099,6
<b>F34</b>	3,608	10,00	116,73	0,043199	99,52	0,043	2792,3
<b>F35</b>	3,924	10,00	103,79	0,03709	103,79	0,037	3127,4

Tabella 10:dati estrapolati dalle curve del lotto CF3

I provini del lotto CF2 erano accomunati da:

- fiocchi di GO di Tipo C;
- percentuale di GO dello 0,005;
- stessa funzionalizzazione, OHYN.

Dalle curve salta subito all'occhio che i vari provini hanno andamenti diversi sia per quanto riguarda la tensione, sia per la deformazione, mentre per il modulo di elasticità a flessione abbiamo che i valori si aggirano intorno ai 3000 MPa tranne che il provino F31 che ha un modulo di elasticità di 2072,7 MPa, ovvero di circa il 44% inferiore.

Il provino F33 mostra, oltre che a una buona resistenza a flessione, un allungamento anomalo rispetto agli altri provini. Guardando il suo andamento, esse non sembra rompersi nel tratto di curva crescente, come per gli altri provini testati, ma si stabilizza per un po' prima della rottura.

Infatti, il suo allungamento è del 66% maggiore rispetto alla deformazione dei provini testati dello stesso lotto.

Un altro lotto di provini è il lotto CF4.

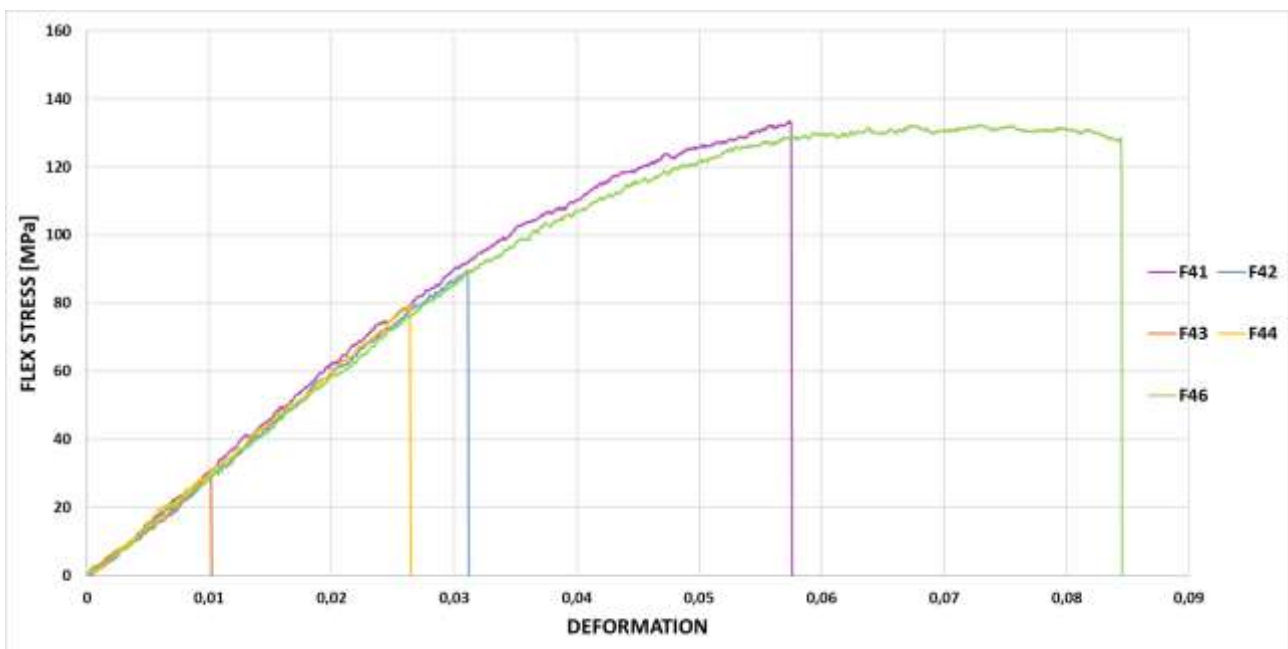


Figura 41: curve tensione-deformazione del lotto CF4

	<b>d</b>	<b>b</b>	<b><math>\sigma_{max}</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_{max})</math></b>	<b><math>\sigma_r</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_r)</math></b>	<b>E[MPa]</b>
<b>F41</b>	3,693	10,00	133,59	0,057429	133,13	0,058	3417,1
<b>F42</b>	3,661	9,99	89,55	0,030992	89,52	0,031	2858,5
<b>F43</b>	3,763	9,98	29,52	0,010102	29,52	0,01	2516,4
<b>F44</b>	3,627	10,01	79,51	0,026359	79,20	0,026	3453,6
<b>F46</b>	3,541	9,997	132,48	0,072883	128,60	0,084	2680,9

Tabella 11: dati estrapolati dalle curve del lotto CF4

I provini del lotto CF4 erano accomunati da:

- fiocchi di GO di Tipo C;
- percentuale di GO dello 0,005;
- stessa funzionalizzazione, OHYZ.

Guardando le curve salta subito all'occhio un andamento del provino F46 simile a quello del provino F33, ovvero il provino si deforma molto prima di rompersi, arrivando ad un allungamento a rottura del 8,4%, che è di quasi il 40% maggiore rispetto al provino F41, secondo in termini di allungamento.

Considerando le tensioni, invece, ci sono due provini che mostrano un comportamento simile, F41 e F46, e hanno rispettivamente tensione massima pari a 133,13 e 128,60 MPa, valore ben superiore a quello degli altri provini, con uno scarto di circa il 49%.

Riguardo al modulo di elasticità, il provino migliore è lo F44, ma non può essere utilizzato nelle nostre considerazioni in quanto scadente sia dal punto di vista delle tensioni massime, che dal punto di vista delle deformazioni a rottura.

Analizzate queste classi di provini si passa ad un altro lotto sempre con fiocchi di GO di tipo C, ma con una funzionalizzazione che viene definita performante in quanto, in studi precedenti effettuati con la stessa funzionalizzazione su provini con fiocchi di GO di tipo A, aveva dato risultati notevoli, in termini di tensione massima a rottura, rispetto a tutti gli altri provini analizzati da me o in precedenza.

Quando parliamo di funzionalizzazione si vuole intendere un trattamento effettuato sul grafene con lo scopo di far interagire i fiocchi di GO con opportuni reagenti chimici per

andare a migliorare le proprietà meccaniche, prevalentemente per la tensione massima e per il modulo di elasticità a flessione.

Questo lotto di provini prende il nome di CF, ovvero Tipo C con funzionalizzazione performante.

I provini del lotto CF erano accomunati da:

- fiocchi di GO di Tipo C;
- percentuale di GO dello 0,2;
- stessa funzionalizzazione, funzionalizzazione Performante.

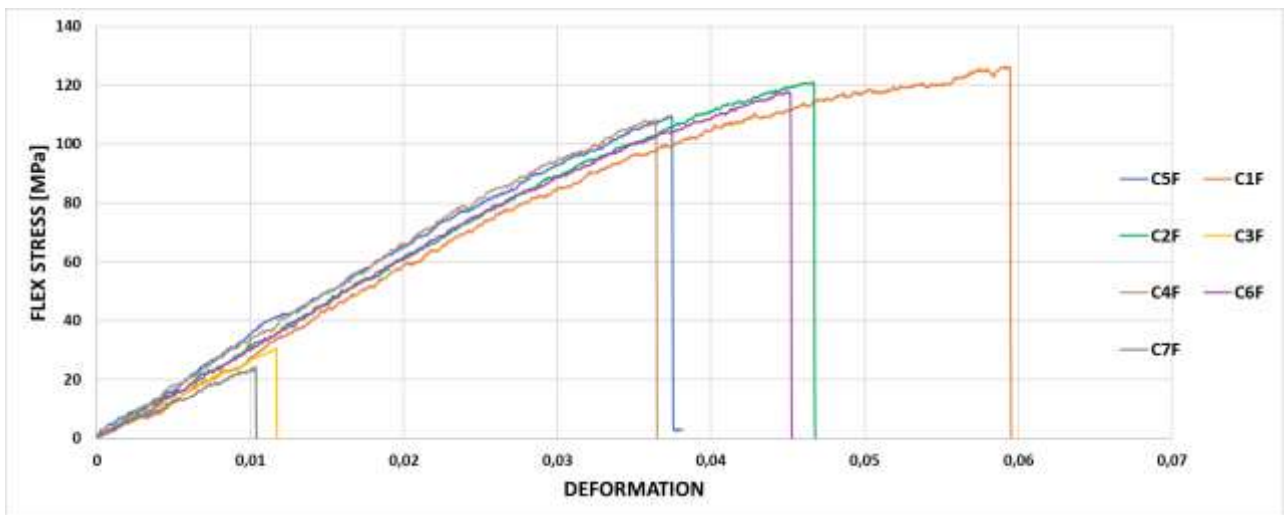


Figura 42: curve tensione-deformazione del lotto CF

	<b>d</b>	<b>b</b>	<b><math>\sigma_{max}</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_{max})</math></b>	<b><math>\sigma_r</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_r)</math></b>	<b>E[MPa]</b>
<b>C1F</b>	3,423	9,99	126,33	0,059314	125,91	0,059	2722,3
<b>C2F</b>	3,731	9,98	121,16	0,046607	120,20	0,047	3559,2
<b>C3F</b>	3,943	9,99	30,42	0,011669	30,39	0,012	2098
<b>C4F</b>	3,491	9,98	108,39	0,036413	83,59	0,036	3791,4
<b>C5F</b>	3,591	9,98	109,60	0,03741	109,55	0,0375	2618,9
<b>C6F</b>	3,717	9,98	117,75	0,045042	84,69	0,045	2636,8
<b>C7F</b>	3,458	9,99	24,35	0,010359	24,35	0,01	2475,6

Tabella 12: dati estrapolati dalle curve del lotto CF



Osservando le curve salta subito all'occhio come le curve abbiano un andamento e caratteristiche simili a due a due, tranne che per il provino C1F che manifesta un allungamento che può essere considerato anomalo rispetto agli altri provini testati dello stesso lotto.

In questo caso, sono stati testati 7 provini in quanto i provini C3F e C7F sono considerati degli scarti, poiché hanno proprietà, sia in termini di deformazione sia per quanto riguarda la tensione massima, molto inferiori rispetto agli altri provini.

Dalla tabella è possibile notare un incremento del modulo elastico a flessione considerevole nei provini C4F e C2F che un guadagno di circa il 39% rispetto al provino C1F.

L'ultimo lotto di provini di tipo C è composto da provini non funzionalizzati, ovvero non è stato aggiunto nessun reagente nel composito per migliorare le proprietà meccaniche del materiale, per cui data la bassa percentuale di grafene ci aspetteremo proprietà meccaniche, in termini di tensione massima, di poco superiori a quelle della resina pura SR 1660, mentre, in termini di deformazione, dovremmo avere un decremento delle proprietà a causa dell'effetto del grafene.

Le curve e la tabella del lotto C non funzionalizzato sono:

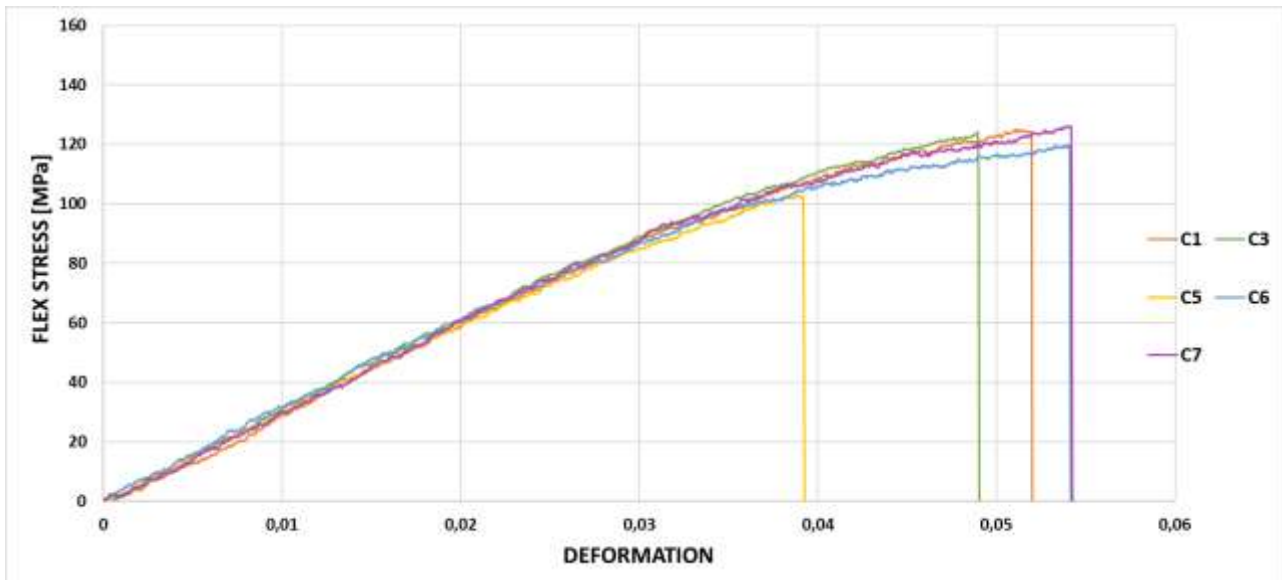


Figura 43: curve tensione-deformazione del lotto C non funzionalizzato

	<b>d</b>	<b>b</b>	<b><math>\sigma_{max}</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_{max})</math></b>	<b><math>\sigma_r</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_r)</math></b>	<b>E[MPa]</b>
<b>C1</b>	3,508	9,99	125,02	0,051031	124,15	0,052	2709
<b>C3</b>	3,746	10,00	124,09	0,048959	105,09	0,049	3373
<b>C5</b>	3,592	9,99	102,73	0,039126	102,59	0,039	3467,1
<b>C6</b>	3,343	10,00	119,89	0,054017	119,59	0,054	2865,4
<b>C7</b>	3,306	9,99	126,28	0,053963	103,94	0,054	3058,4

*Tabella 13: dati estrapolati dalle curve del lotto C non funzionalizzato*

I provini del lotto C erano accomunati da:

- fiocchi di GO di Tipo C;
- percentuale di GO dello 0,2;
- nessuna funzionalizzazione.

Le curve ricavate dalle prove dei provini C non funzionalizzati hanno andamenti molto simili, tranne che per il provino C5 che ha caratteristiche meccaniche minori rispetto agli provini.

Se levassimo il provino C5 le aspettative sono state soddisfatte, infatti si ricava che la deformazione a rottura, per effetto del grafene, diminuisce di circa il 55% rispetto alla resina pura, mentre la tensione massima, sempre per effetto del GO, aumenta di circa il 6%.

Dopo aver analizzato i sei lotti di provini con fiocchi di grafene di tipo C, siamo passati ad analizzare l'unico lotto di provini con GO di tipo A.

I campioni di questo lotto erano funzionalizzati con la stessa funzionalizzazione del lotto CF, ovvero quella performante.

Su questa classe di provini le aspettative erano molto alte in quanto nei precedenti studi effettuati dal DIISM un provino (BF3, lotto BF) aveva dato valori di tensioni massima raggiunti di 242 MPa a discapito della deformazione, che era nell'ordine del 4%.

Le curve e la tabella ricavate per questo lotto sono:

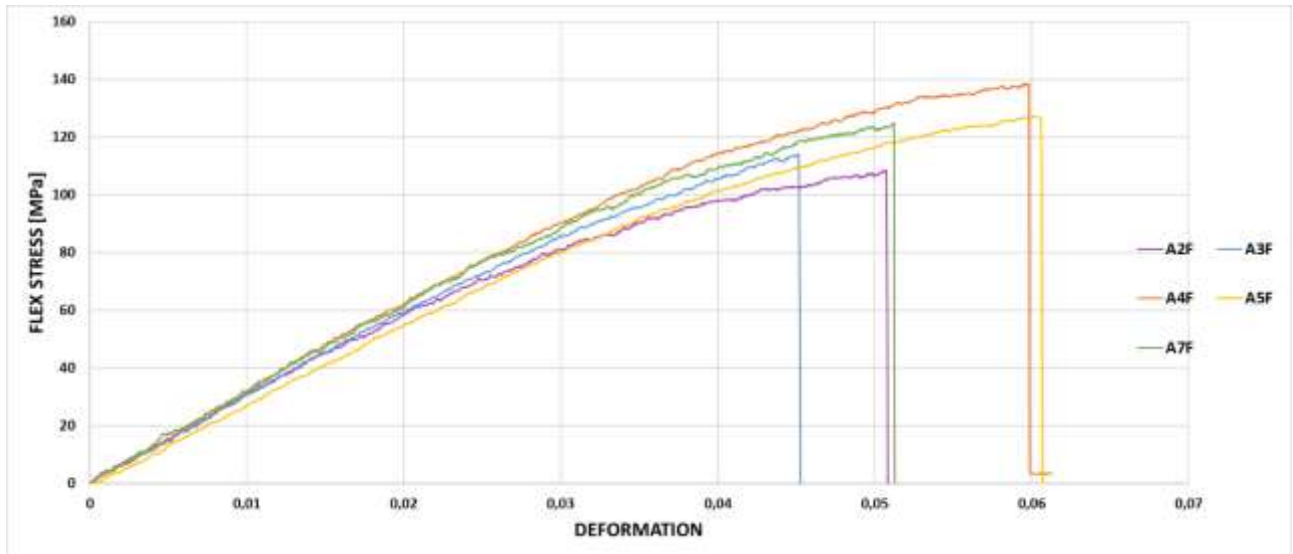


Figura 44: curve tensione-deformazione del lotto A funz. Performante

	<b>d</b>	<b>b</b>	<b><math>\sigma_{max}</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_{max})</math></b>	<b><math>\sigma_r</math> [MPa]</b>	<b><math>\epsilon(\sigma_r)</math></b>	<b>E[MPa]</b>
<b>A2F</b>	3,826	9,99	108,54	0,050609	108,53	0,051	3019,7
<b>A3F</b>	4,142	9,997	113,96	0,045083	113,91	0,045	2546
<b>A4F</b>	3,894	9,99	138,45	0,059568	138,31	0,06	2918,5
<b>A5F</b>	4,503	9,99	127,05	0,060165	126,60	0,061	2468,4
<b>A7F</b>	3,633	10,003	124,99	0,051196	124,97	0,051	2903,1

Tabella 14: dati estrapolati dalle curve del lotto AF

In questo caso le aspettative non sono state soddisfatte in quanto nessun provino mostrava proprietà di tensione massima paragonabili con quelle ottenute precedentemente, ma bensì hanno subito un decremento del 90%

Migliora, invece, anche se di poco, la capacità di allungamento che dal 4% passa al 5,5%.

Dopo aver testato ed elaborato i dati ottenuti dalle prove di flessione sono stati raccolti tutti i risultati ricavati, sia di questo studio che di studi precedenti effettuati da altri tirocinanti, e si è cercato di fare un confronto tra i provini per capire quale fosse la funzionalizzazione migliore per il GO prima che il materiale nano-caricato vada ad impregnare delle fibre.

In primis, sono stati raccolti tutti i dati di tensione massima e di deformazione a rottura e sono stati costruiti degli istogrammi, che vengono divisi per:

- tipologia del fiocco di grafene (A o C);
- percentuale in peso di GO (0,005/0,05/0,2).

Da sottolineare come in ogni istogramma sia stato fatto un confronto con la resina pura, dove è stato possibile, per valutare anche i miglioramenti ottenuti con le diverse funzionalizzazioni.

I vari istogrammi sono riportati nella pagina seguente.

## 4.1 Grafici di confronto

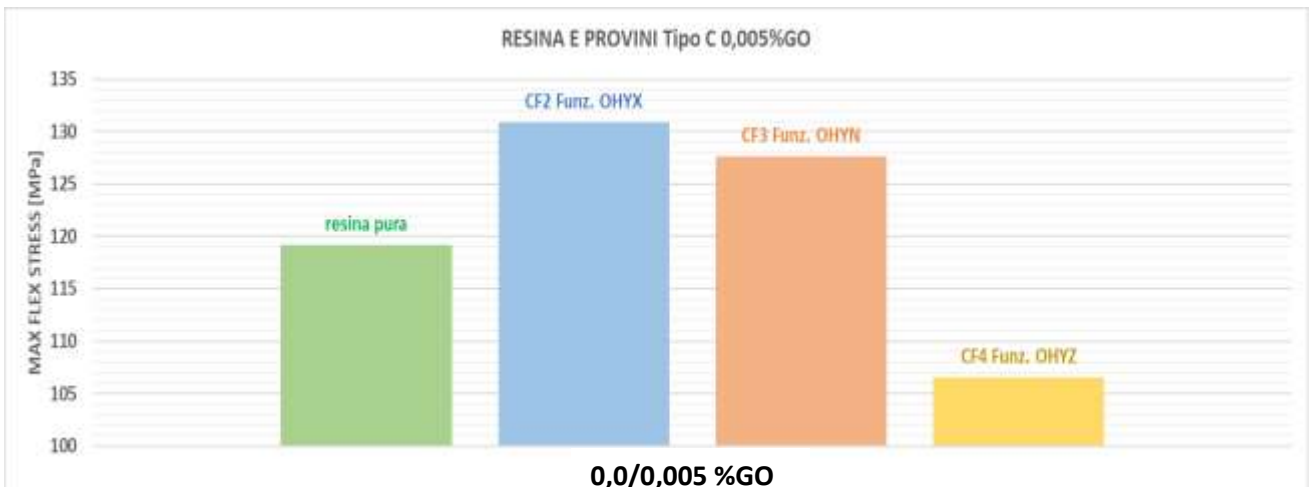


Figura 45: istogrammi di tensione per provini con 0,005% GO

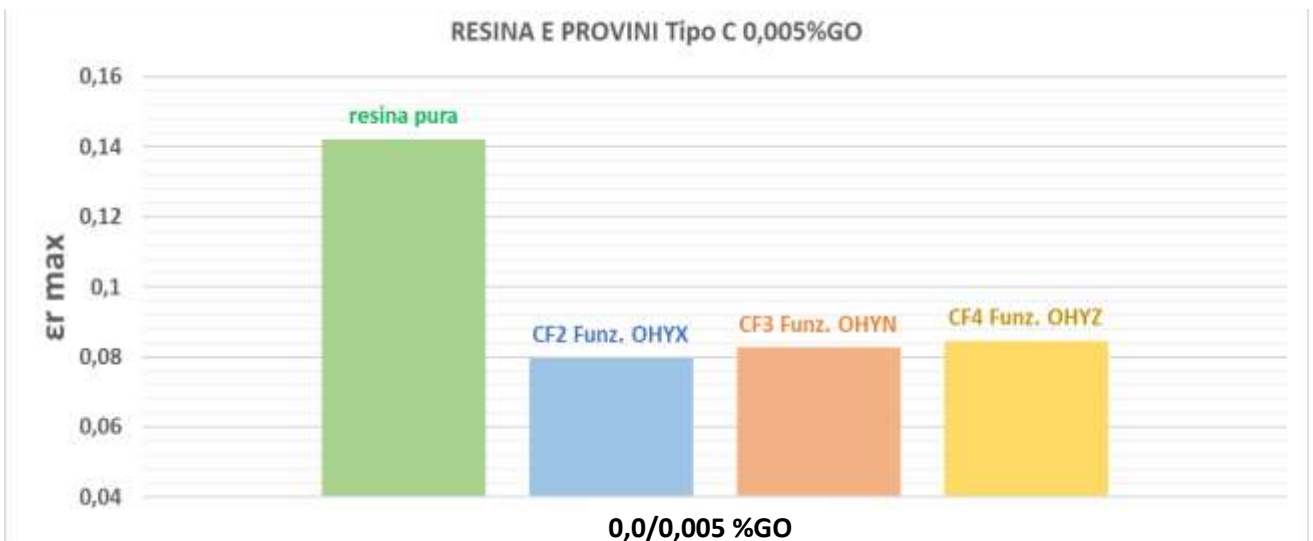


Figura 46: istogrammi di deformazione per provini con 0,005% GO

	%GO	max flex stress	min flex stress	mid flex stress	εr
resina pura	0	127,2	111,2	119,2	0,142188
<b>Funzionalizzati Tipo C</b>	<b>%GO Funzionalizzato</b>	<b>max flex stress</b>	<b>min flex stress</b>	<b>mid flex stress</b>	<b>εr</b>
CF2 Funz. OHYX	0,005	135,0	126,7	130,9	0,07953
CF3 Funz. OHYN	0,005	138,6	116,7	127,7	0,08267
CF4 Funz. OHYZ	0,005	133,6	79,5	106,6	0,08442

Tabella 15: dati estrapolati dagli istogrammi con 0,005% di GO

Questi sono i dati per i provini nano-caricati con lo 0,005% di GO.

I dati sono presenti solo per i provini con fiocchi di grafene di tipo C, perché per queste percentuali in peso erano disponibili solo queste classi di provini.

Nei grafici e nelle tabelle sotto riportate si fa invece riferimento ai provini sia di tipo C che di tipo A, ma in questo caso la percentuale in peso di GO è dello 0,05%.

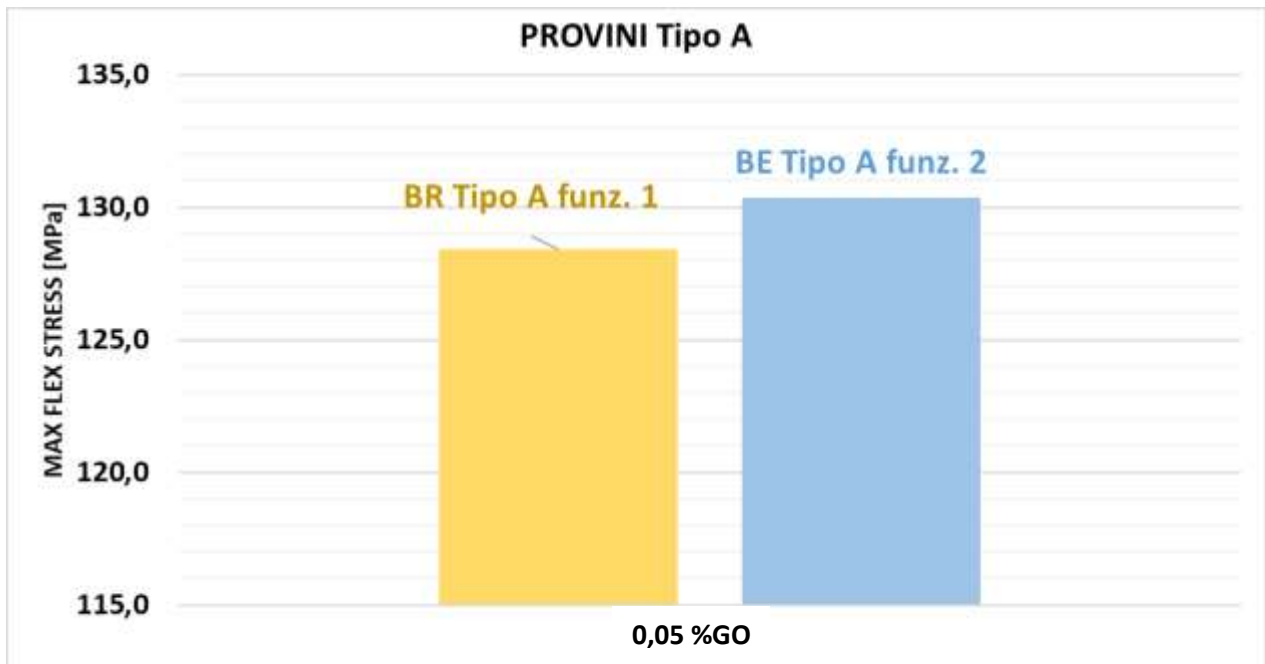


Figura 48:istogrammi di tensione per provini di tipo A con 0,05% di GO

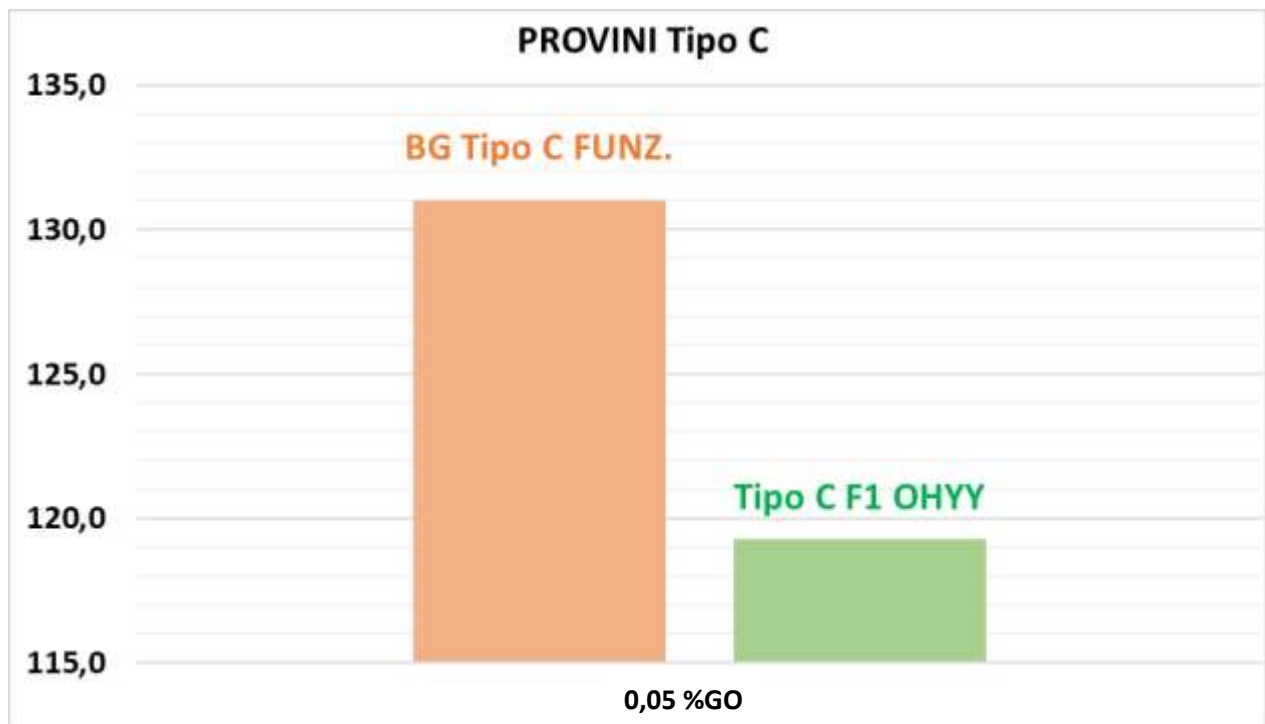


Figura 47:istogrammi di tensione per provini di tipo C con 0,05% di GO

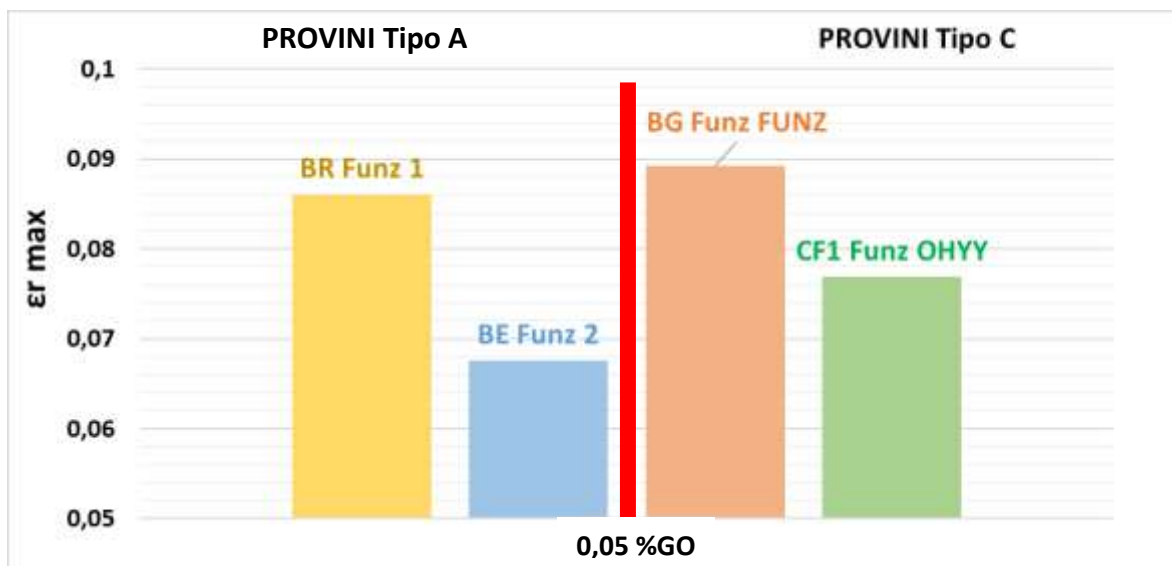


Figura 49:istogrammi di deformazioni per provini di tipo A e C con 0,05% GO

Funzionalizzati Tipo A	%GO Funzionalizzato	Max Flex Stress	Min Flex Stress	Mid Flex stress	ε <sub>r</sub>
BR (Funz 1)	0,05	135,9	113,8	128,4	0,08607
BE (Funz 2)	0,05	137,3	123,4	130,3	0,06758

Funzionalizzati tipo C	%GO Funzionalizzato	Max Flex Stress	Min Flex Stress	Mid Flex stress	ε <sub>r</sub>
BG	0,05	137,5	124,5	131,0	0,08929
Tipo C F1 OHYY	0,055	128,2	110,4	119,3	0,07688

Tabella 16:dati estrapolati dagli istogrammi con 0,05% GO

Infine, sono riportati gli istogrammi per i vari lotti di provini con percentuale in peso di ossido di grafene pari allo 0,2%.

Anche in questo caso i provini considerati sono sia di tipo A che di tipo C in base alle disponibilità forniteci dall'azienda, e le varie funzionalizzazioni anche in questo caso vengono confrontate sia con la resina, ma anche con provini di tipo A o C che non sono stati funzionalizzati per verificare l'effetto della stessa.

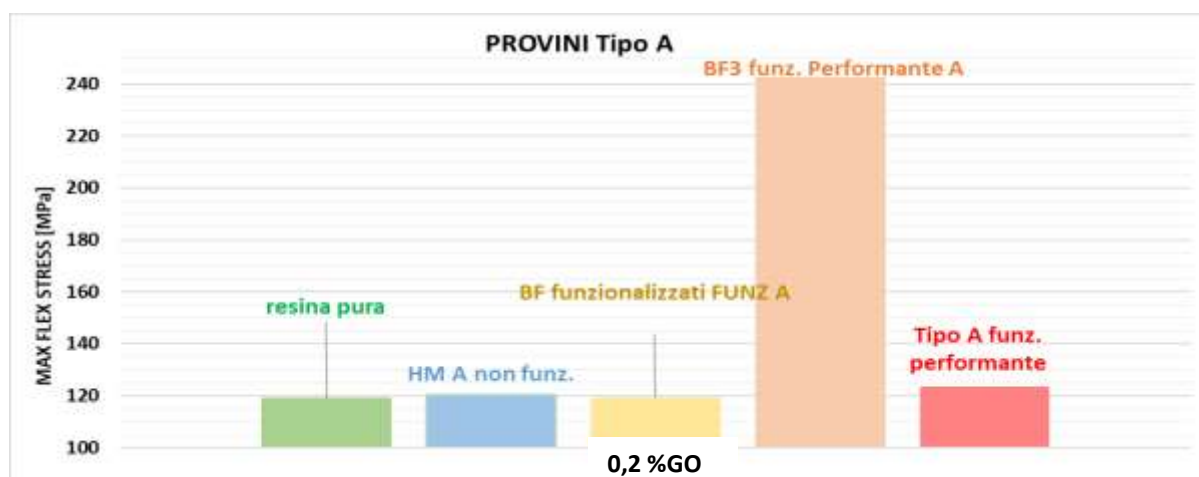


Figura 50:istogrammi di tensione per provini di tipo A con 0,2%GO

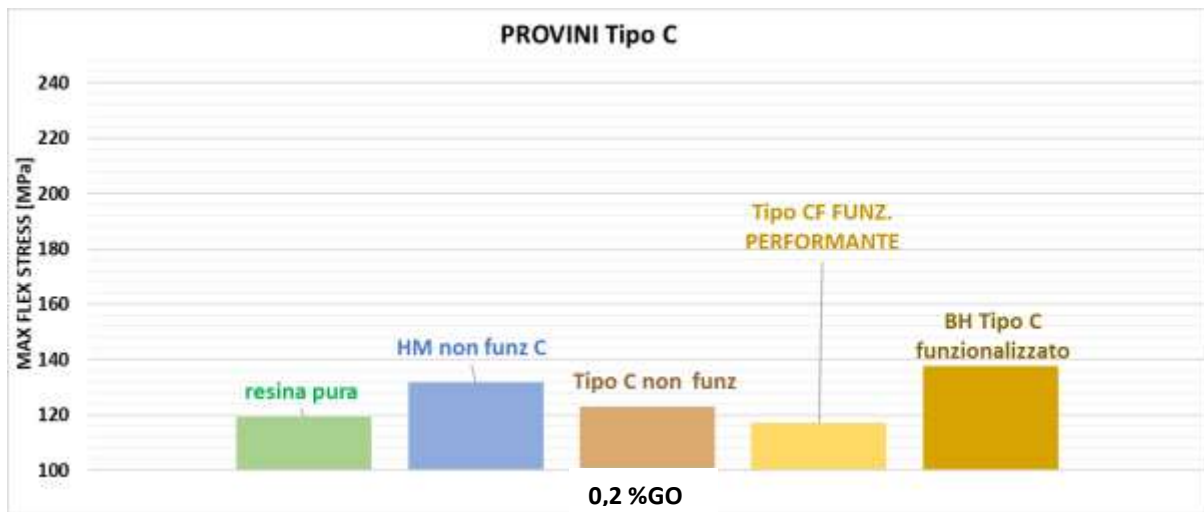


Figura 52:istogrammi di tensione per provini di tipo C con 0,2% GO

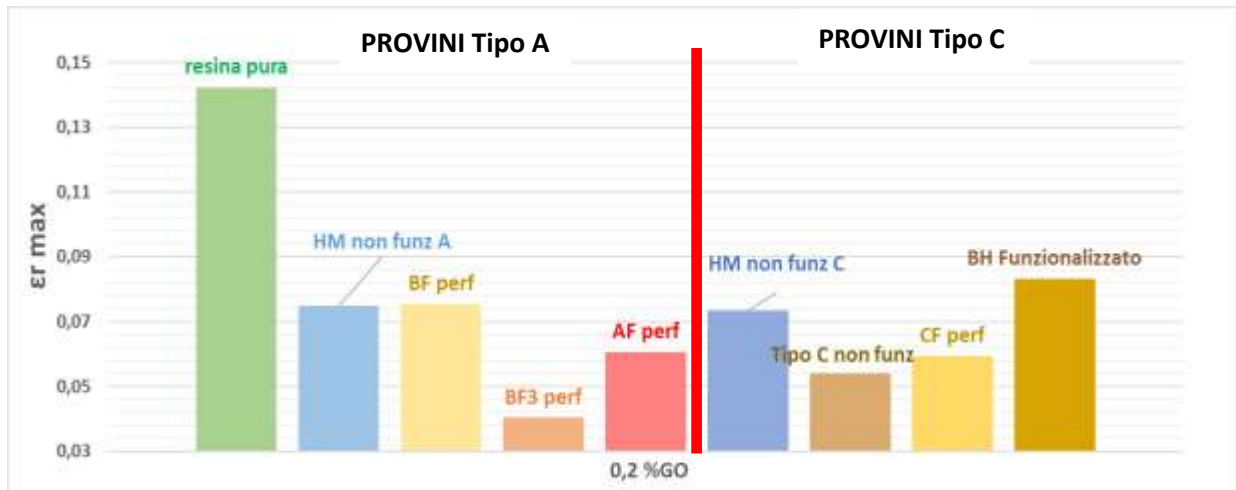


Figura 51:istogrammi di deformazione per provini di tipo A e C con 0,2% GO

Non funzionalizzati A	%GO	Max Flex Stress	Min Flex Stress	Mid Flex stress	$\epsilon_r$
A NON FUNZ HM	0,2			120,5	0,075
resina pura	0	127,2	111,2	119,2	0,142188

Funzionalizzati Tipo A	%GO Funzionalizzato	Max Flex Stress	Min Flex Stress	Mid Flex stress	$\epsilon_r$
BF funzionalizzati FUNZ A	0,2	122,4	116,3	119,4	0,07538
BF3 funz. Performante A	0,2	242,6		242,6	0,04043
Tipo A funz. Performante	0,2	138,4	108,5	123,5	0,06059

Non funzionalizzati C	%GO	Max Flex Stress	Min Flex Stress	Mid Flex stress	$\epsilon_r$
C NON FUNZ HM	0,2			132	0,07346
resina pura	0	127,2	111,2	119,2	0,142188
Tipo C non funz.	0,2	126,3	119,9	123,1	0,0542

Funzionalizzati tipo C	%GO Funzionalizzato	Max Flex Stress	Min Flex Stress	Mid Flex stress	$\epsilon_r$
Tipo CF funz. Performante	0,2	126,3	108,4	117,4	0,05948
BH Tipo C funzionalizzato	0,2	141,8	133,5	137,6	0,08316

Tabella 17:dati estrapolati dagli istogrammi con 0,2% GO



Dopo aver costruito gli istogrammi, sono stati costruiti dei grafici tensione-deformazione mirati ad evidenziare le eventuali differenze tra i provini funzionalizzati e la resina pura o lo stesso provino, con la stessa percentuale di GO e stesso tipo di fiocco di GO, ma senza funzionalizzazione.

La scelta di confronto è stata una scelta obbligata dalle disponibilità e dalla varietà di provini che sono stati forniti dall'azienda SICOMIN.

Per costruire questi grafici, per ogni lotto di provino è stata selezionata la curva più rappresentativa della classe. La scelta è stata effettuata tenendo conto:

- l'andamento delle altre curve dello stesso lotto;
- tensione massima deve essere vicino alla media di tutte le tensioni, ad esclusione delle curve con un comportamento anomalo;
- modulo di elasticità a flessione medio, senza tener conto delle curve con comportamento anomalo;
- deformazioni nella media.

Per i provini di tipo C nano-caricati con lo 0,005% e lo 0,05% di GO il confronto è stato fatto con la resina pura (provino A8), mentre i provini con lo 0,2% di GO sono stati confrontati con un campione non funzionalizzato (BB1).

Per i provini di tipo A nano-caricati con lo 0,05% di GO il confronto è stato fatto con la resina pura (provino A8), mentre i provini con lo 0,2% di GO sono stati paragonati con un campione non funzionalizzato (provino B5).

I risultati di tali studi sono riportati nelle pagine successive.

Vengono, in particolare, riportati i grafici tensione-deformazione per ogni confronto e una tabella esplicativa del grafico con riportati gli aumenti e i decrementi, espressi come variazione percentuale rispetto al valore della resina pura o a quello dei provini non funzionalizzati.

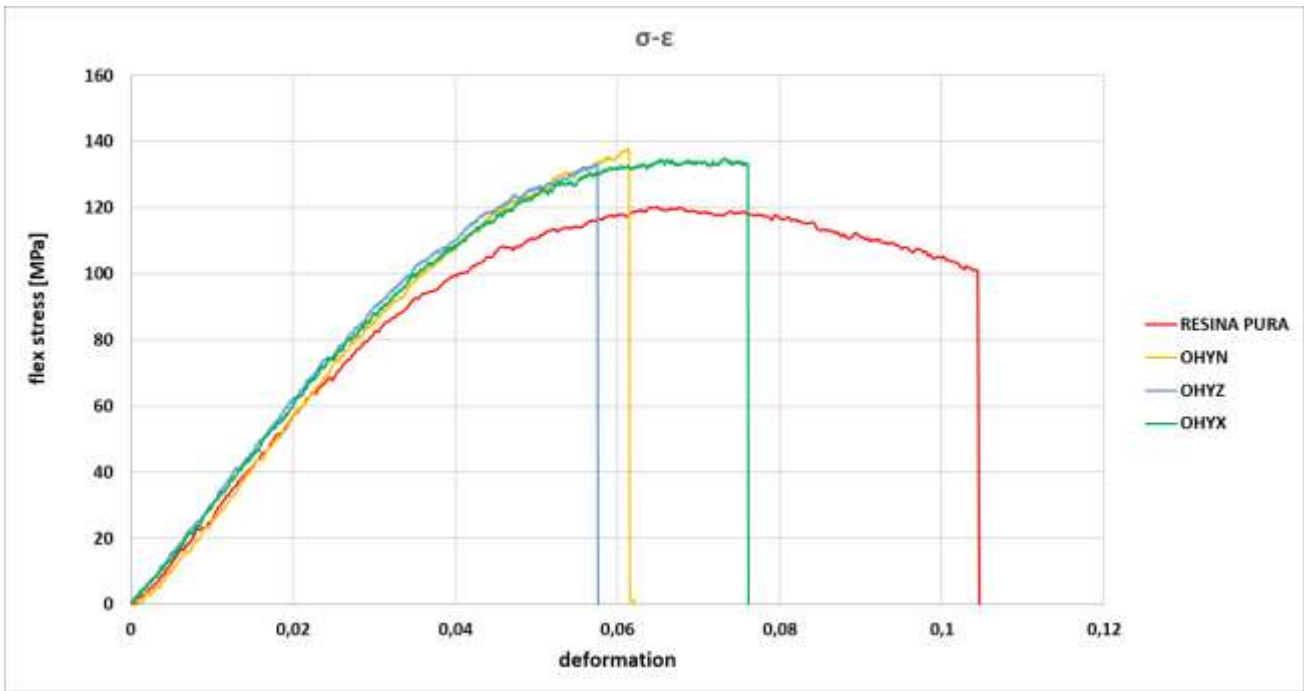


Figura 53: Confronto curve tensione-deformazione di provini tipo C con 0,005% GO

Il primo confronto è stato fatto tra provini di tipo C con 0,005% GO e diverse funzionalizzazioni e la resina pura. Le funzionalizzazioni considerate sono:

- OHYX (CF2-F25)
- OHYN (CF3-F31)
- OHYZ (CF4-F41)

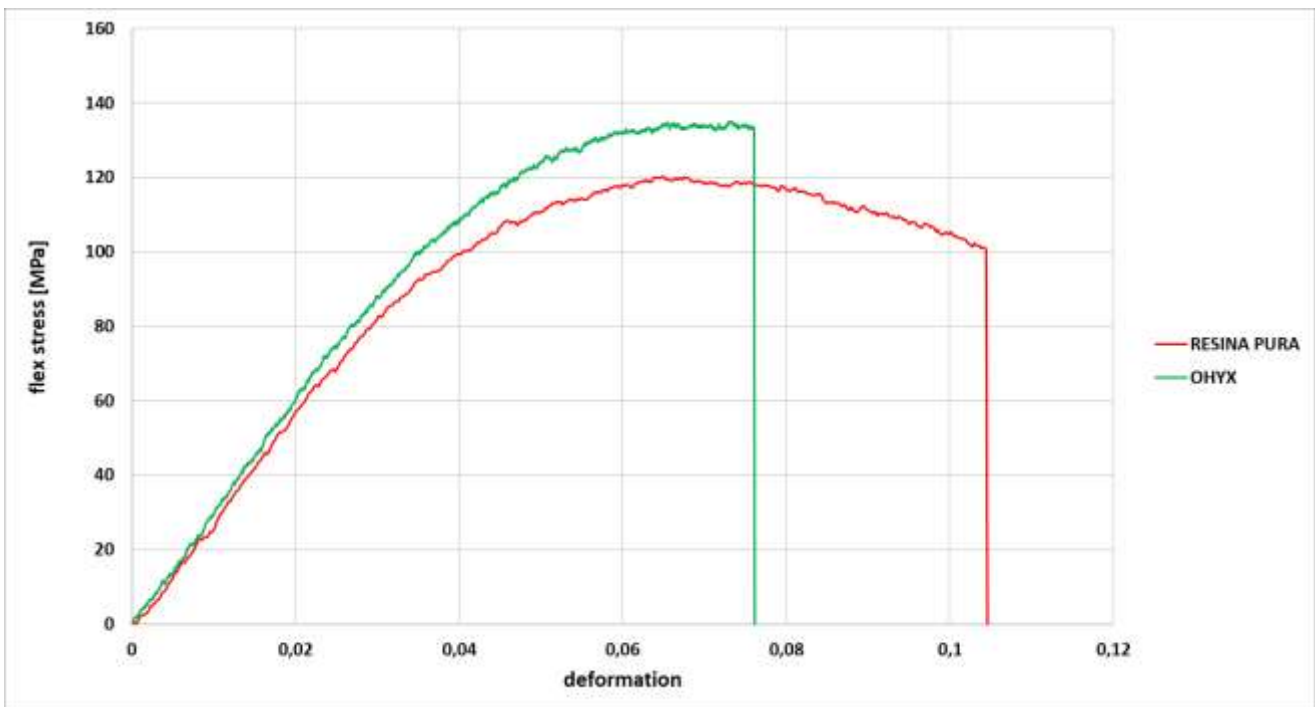


Figura 54: confronto resina pura-OHYX

PROVINO	%GO	MAX FLEX STRESS [Mpa]	$\epsilon_r$	E
A8 (RESINA PURA)	0	120,21	0,1046	2916,3
F25 (CF2 OHYX)	0,005	135,02	0,076034	2453,6
<b>VARIAZIONE %</b>		<b>12,3</b>	<b>-27,3</b>	<b>-15,9</b>

Tabella 19: confronto resina pura-OHYX

Come è possibile leggere dalla tabella la piccola percentuale di grafene e la funzionalizzazione (OHYX) migliorano la resistenza meccanica del materiale, ma avremo un decremento della deformazione a rottura e del modulo elastico a flessione.

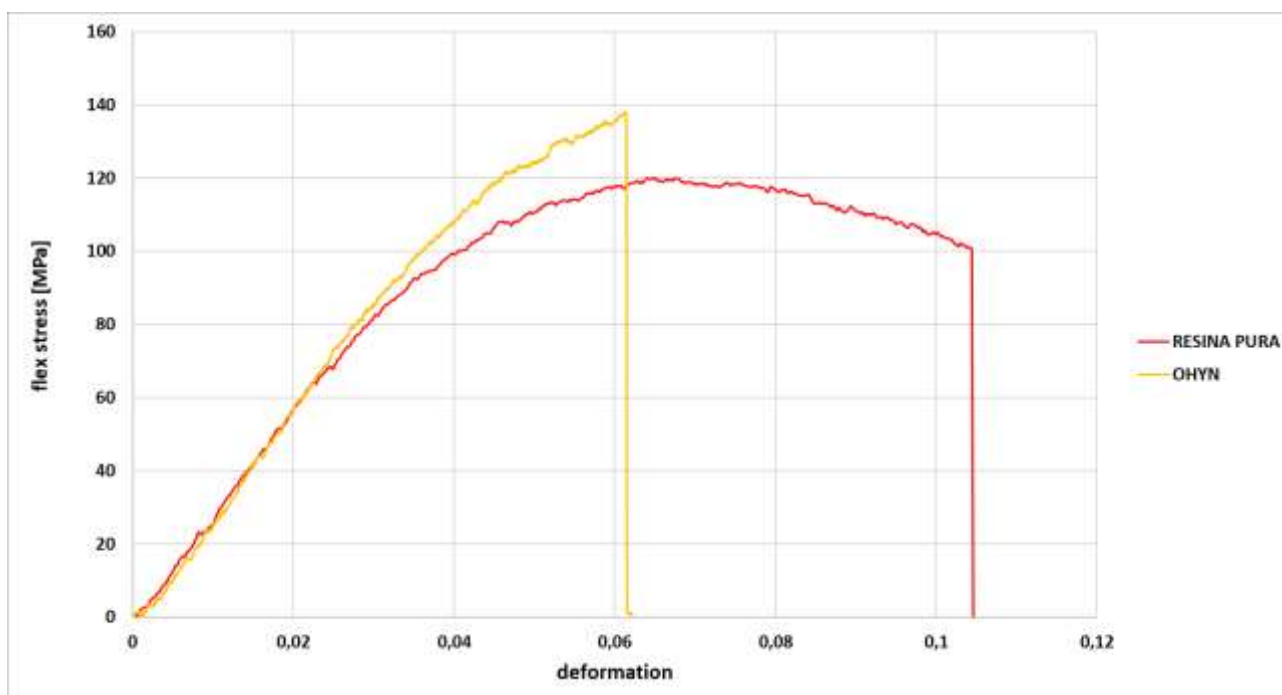


Figura 55: confronto resina pure-OHYN

PROVINO	%GO	MAX FLEX STRESS [Mpa]	$\epsilon_r$	E
A8 (RESINA PURA)	0	120,21	0,1046	2916,3
F31 (CF3 OHYN)	0,005	138,05	0,061419	2072,7
<b>VARIAZIONE %</b>		<b>14,8</b>	<b>-41,3</b>	<b>-28,9</b>

Tabella 18: confronto resina pura-OHYN

Come nel caso precedente la resistenza meccanica è favorita dalla presenza del GO, anche se in piccole quantità, e dalla funzionalizzazione (OHYN), che però influiscono in maniera decisamente negativa sulla deformazione e sul modulo di elasticità che hanno un decremento importante, anche rispetto al caso precedente con la funzionalizzazione OHYX.

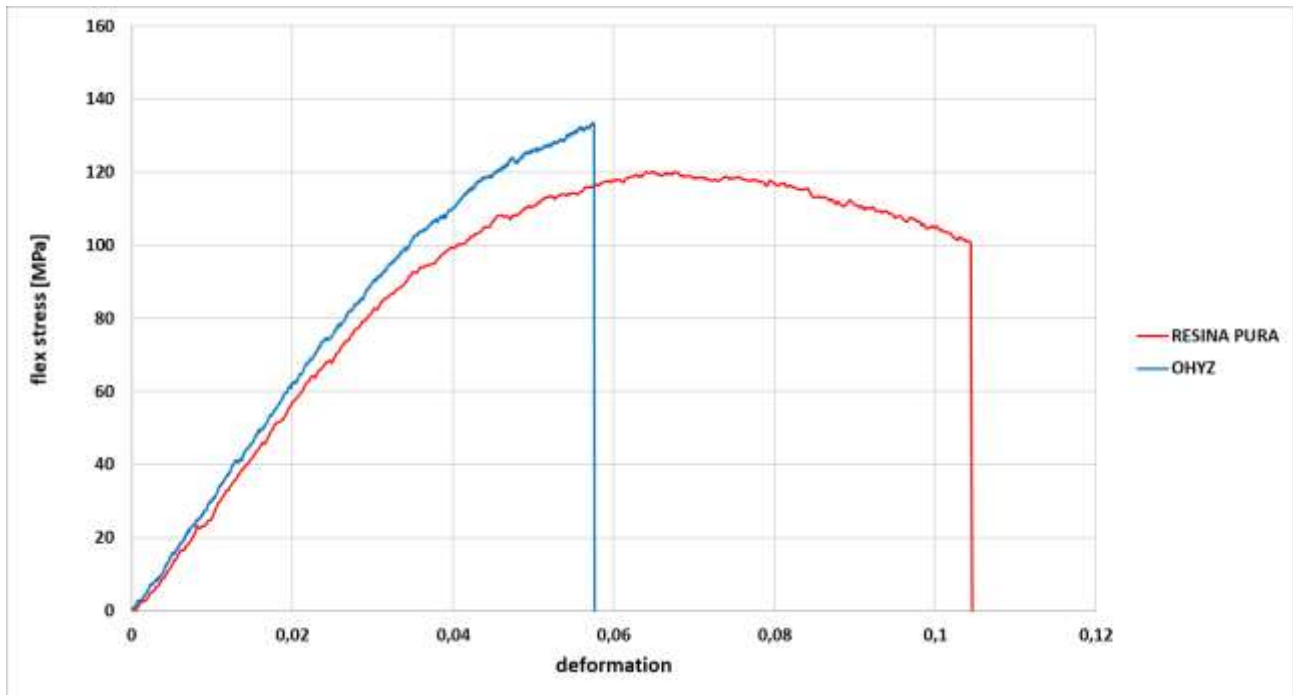


Figura 56: confronto resina pura-OHYZ

PROVINO	%GO	MAX FLEX STRESS [Mpa]	$\epsilon_r$	E
A8 (RESINA PURA)	0	120,21	0,1046	2916,3
F41 (CF4 OHYZ)	0,005	133,59	0,05752	3417,1
<b>VARIAZIONE %</b>		<b>11,1</b>	<b>-45,0</b>	<b>17,2</b>

Tabella 20: confronto resina pura-OHYN

A differenza dei casi precedenti, con la funzionalizzazione OHYZ non abbiamo un incremento solamente della resistenza meccanica, ma anche del modulo di elasticità flessionale. La deformazione, invece, rimane dello stesso ordine di grandezza rispetto al caso precedente con la funzionalizzazione OHYN.

Il secondo confronto è stato fatto mettendo vicine le curve della resina pura con le curve di provini con lo 0,05% di GO e diverse funzionalizzazioni:

- BG FUNZ. (BG-BG1\_S);
- OHYY (CF1-F14).

Nelle pagine successive il grafico contenente tutte le curve e i grafici con le tabelle dei singoli confronti.

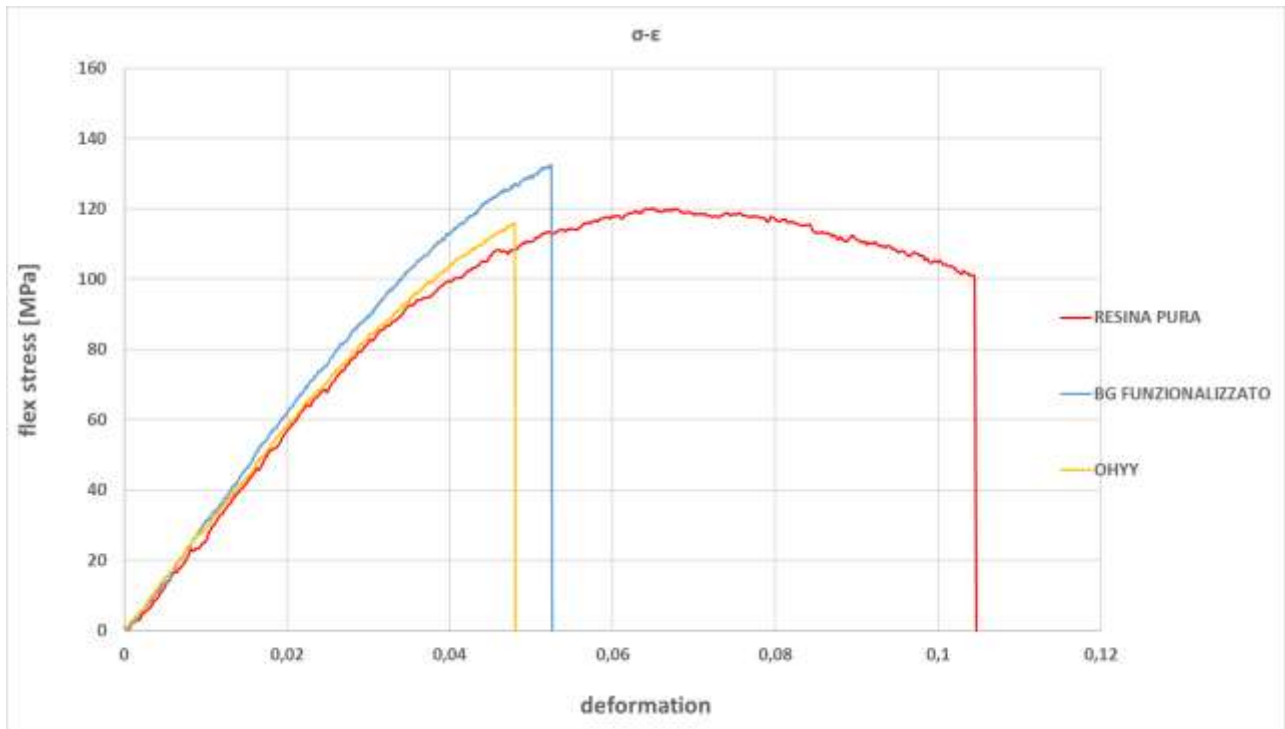


Figura 57: confronto curve tensione-deformazione di provini tipo C con 0,05% GO

Esaminando i singoli casi:

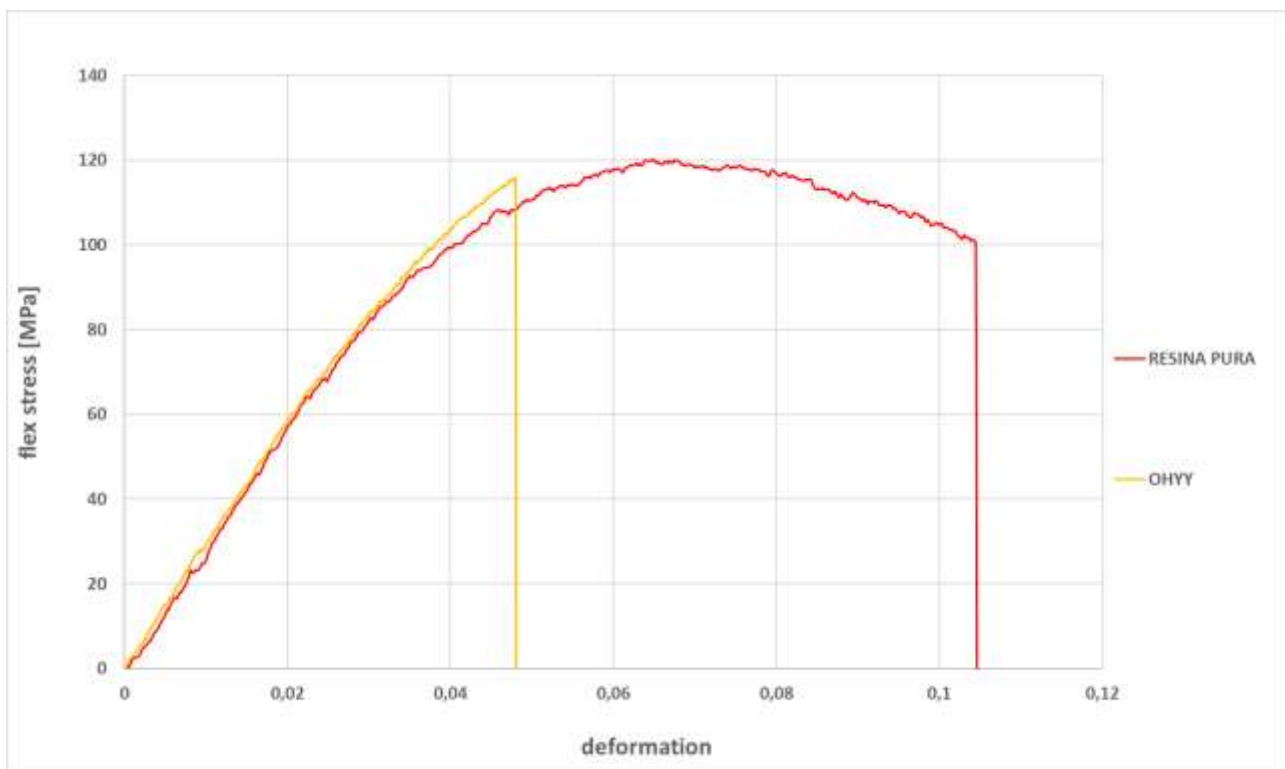


Figura 58: confronto resina pura-OHYY

PROVINO	%GO	MAX FLEX STRESS [Mpa]	$\epsilon_r$	E
A8 (RESINA PURA)	0	120,21	0,1046	2916,3
F14 (CF1 OHYY)	0,05	116,09	0,047991	2812,7
VARIAZIONE %		-3,4	-54,1	-3,6

Tabella 21: confronto resina pura-OHYY

Come si intuisce dalla tabella sopra riportata, la funzionalizzazione OHYY non apporta miglioramenti alle proprietà meccaniche della resina pura, anzi le peggiora.

Il decremento delle proprietà è piccolo per quanto riguarda resistenza meccanica e modulo di elasticità flessionale, mentre per la deformazione a rottura il decremento è considerevole, supera il 50%.

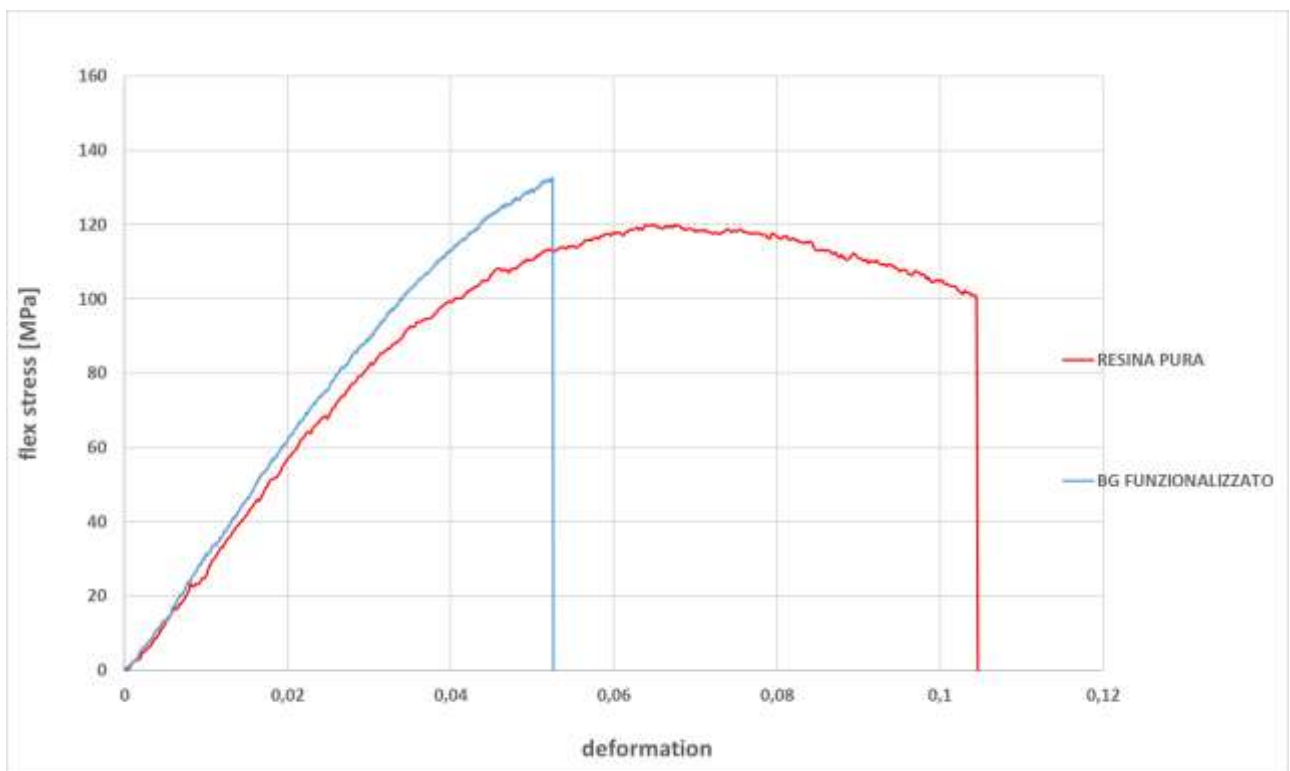


Figura 59: confronto resina pura-funzionalizzazione FUNZ.

PROVINO	%GO	MAX FLEX STRESS [Mpa]	$\epsilon_r$	E
A8 (RESINA PURA)	0	120,21	0,1046	2916,3
BG1_S (BG FUNZ.)	0,05	132,53	0,052503	3181,7
VARIAZIONE %		10,3	-49,8	9,1

Tabella 22: confronto resina pura-funzionalizzazione FUNZ.

A differenza del caso precedente, la funzionalizzazione FUNZ apporta delle migliorie alle proprietà meccaniche della resina pura. Questi miglioramenti sono visibili in termini di resistenza meccanica e modulo di elasticità a flessione, che hanno un incremento di circa il 10%. L'effetto del GO nel materiale, però, comporta un brusco abbassamento della deformazione, con un decremento di circa il 50%.

Infine, sono stati confrontati i provini di tipo C nano caricati con una percentuale in peso dello 0,2% di GO.

Diversamente dai confronti precedentemente effettuati, i paragoni non vengono fatti con dati ottenuti da prove effettuate sulla resina pura, ma con i dati ottenuti andando a testare a flessione dei provini di Tipo C e con lo 0,2% di GO, ma senza funzionalizzazione.

I confronti sono stati fatti tra campioni non funzionalizzati e:

- BH FUNZIONALIZZAZIONE X (BH2\_S);
- C senza modifiche (C7)
- CF funzionalizzazione Performante (C2F)

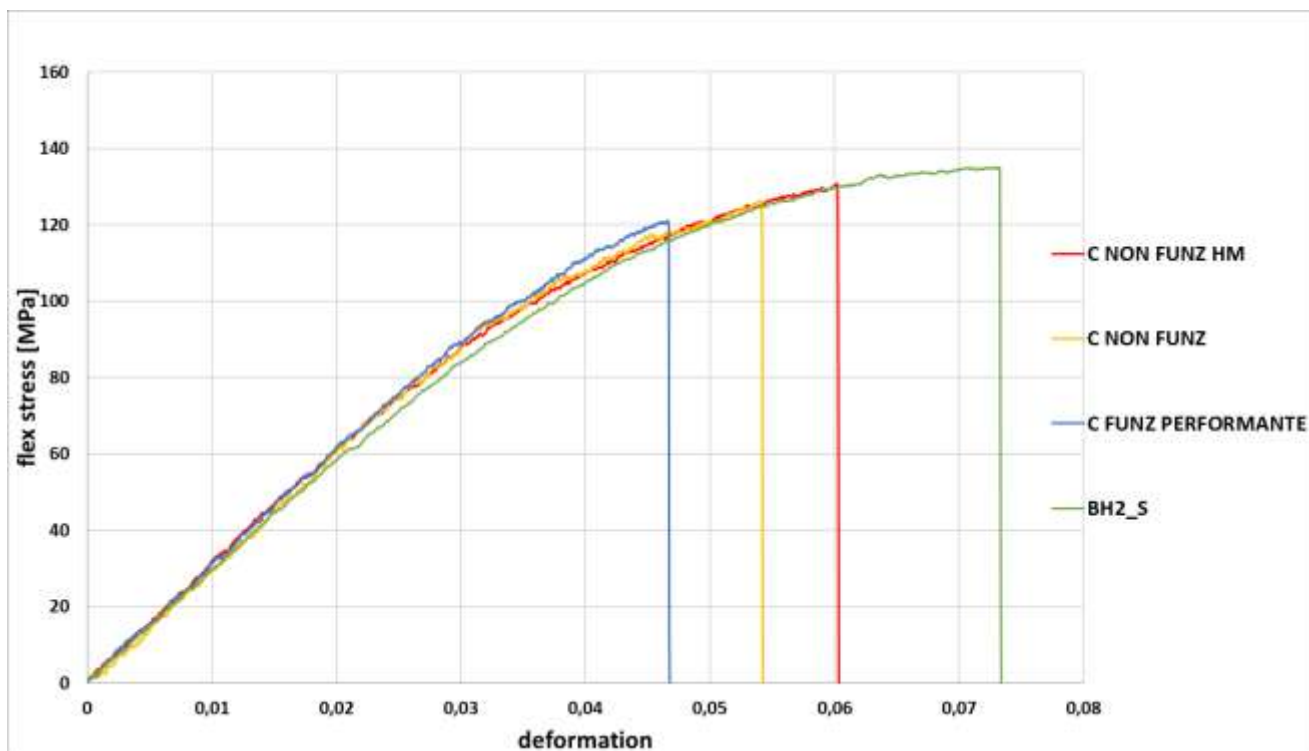


Figura 60: confronto curve tensione-deformazione di provini tipo C con 0,2% GO

I singoli confronti sono:

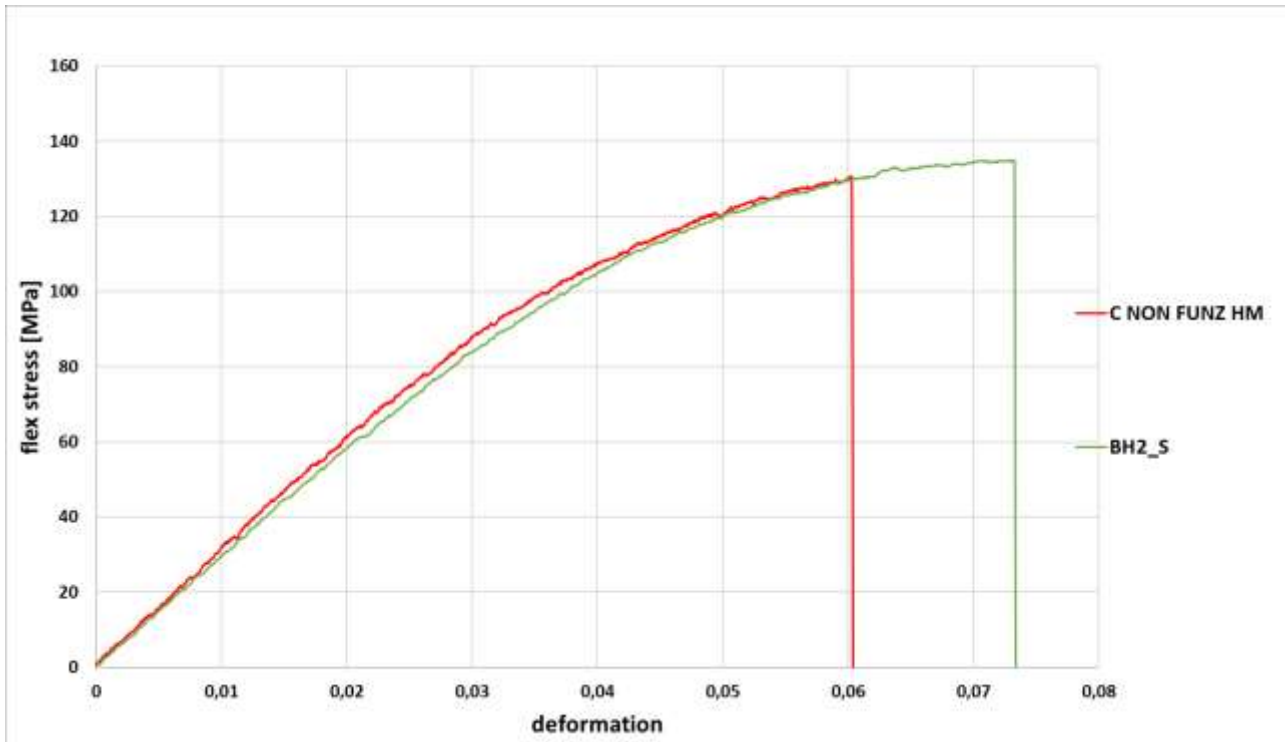


Figura 61: confronto C non funz. -funzionalizzazione X

PROVINO	%GO	MAX FLEX STRESS [Mpa]	$\epsilon_r$	E
BB1 (C NON FUNZ.)	0,2	130,82	0,0602	3049,7
BH2_S (BH FUNZ.)	0,2	135,03	0,073271	2921,2
VARIAZIONE %		3,2	21,7	-4,2

Tabella 23: confronto C non funz. -funzionalizzazione X

La funzionalizzazione X ha effetti benefici sul materiale, infatti, migliora le proprietà di resistenza meccanica e di deformazione a rottura rispetto al materiale non funzionalizzato.

Sempre la stessa, però, porta ad un decremento del modulo di elasticità flessionale del 4,2%, ciò ci fa intuire che avremo un materiale leggermente più duttile rispetto al materiale con 0,2% di GO di tipo C non funzionalizzato.



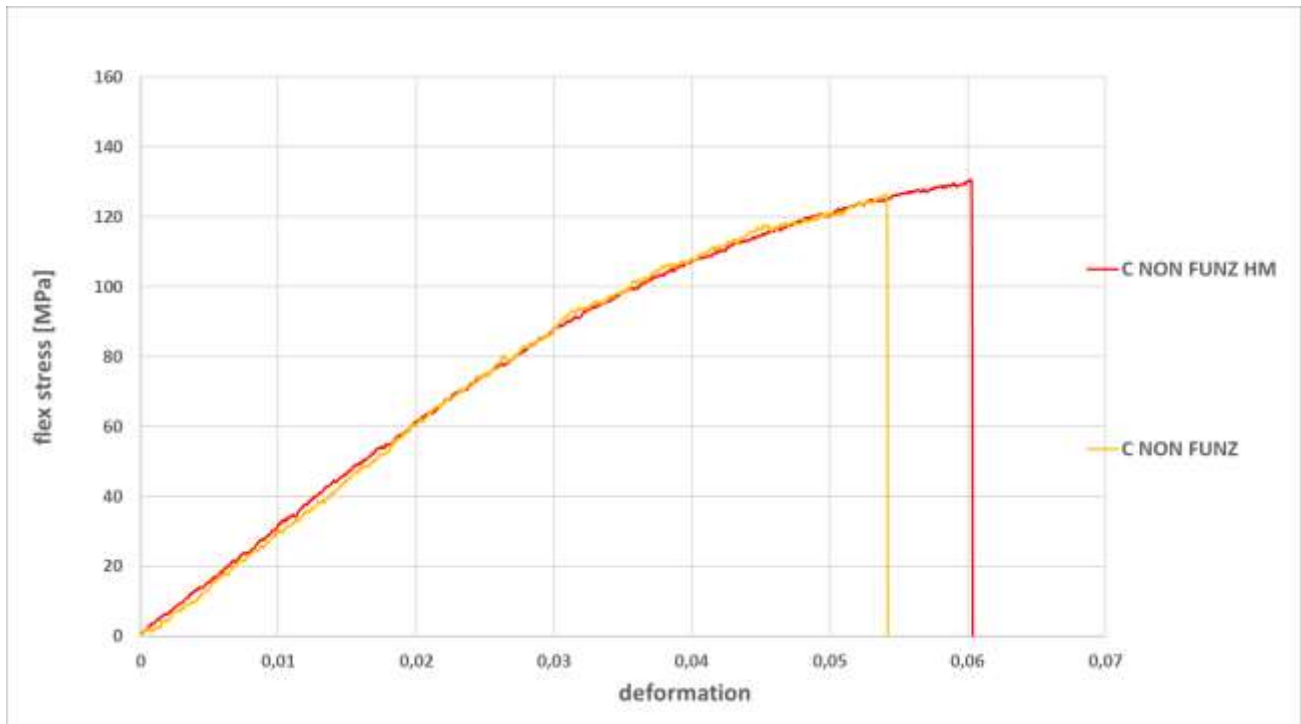


Figura 62: confronto tra due provini non funzionalizzati

PROVINO	%GO	MAX FLEX STRESS [Mpa]	$\epsilon_r$	E
BB1 (C NON FUNZ.)	0,2	130,82	0,0602	3049,7
C7 (C NON FUNZ.)	0,2	126,28	0,0542	3058,4
VARIAZIONE %		-3,5	-10,0	0,3

Tabella 24: confronto tra due provini non funzionalizzati

Il secondo confronto è stato fatto tra due provini di tipo C non funzionalizzato, per cui l'aspettativa era quella di avere proprietà meccaniche simili.

Come si può notare le caratteristiche sono, infatti, sulla stessa linea, fatta eccezione della deformazione a rottura. Una possibile causa della rottura prematura del provino C7 può essere imputabile alla presenza di micro-cavità che si sono formate nella fase di impregnazione dei fiocchi di GO.

Il confronto successivo è effettuato tra il provino di tipo C non funzionalizzato e il provino con funzionalizzazione performante, che era di notevole interesse per le proprietà che aveva mostrato nei precedenti studi effettuati su provini di tipo A funzionalizzati alla stessa maniera.

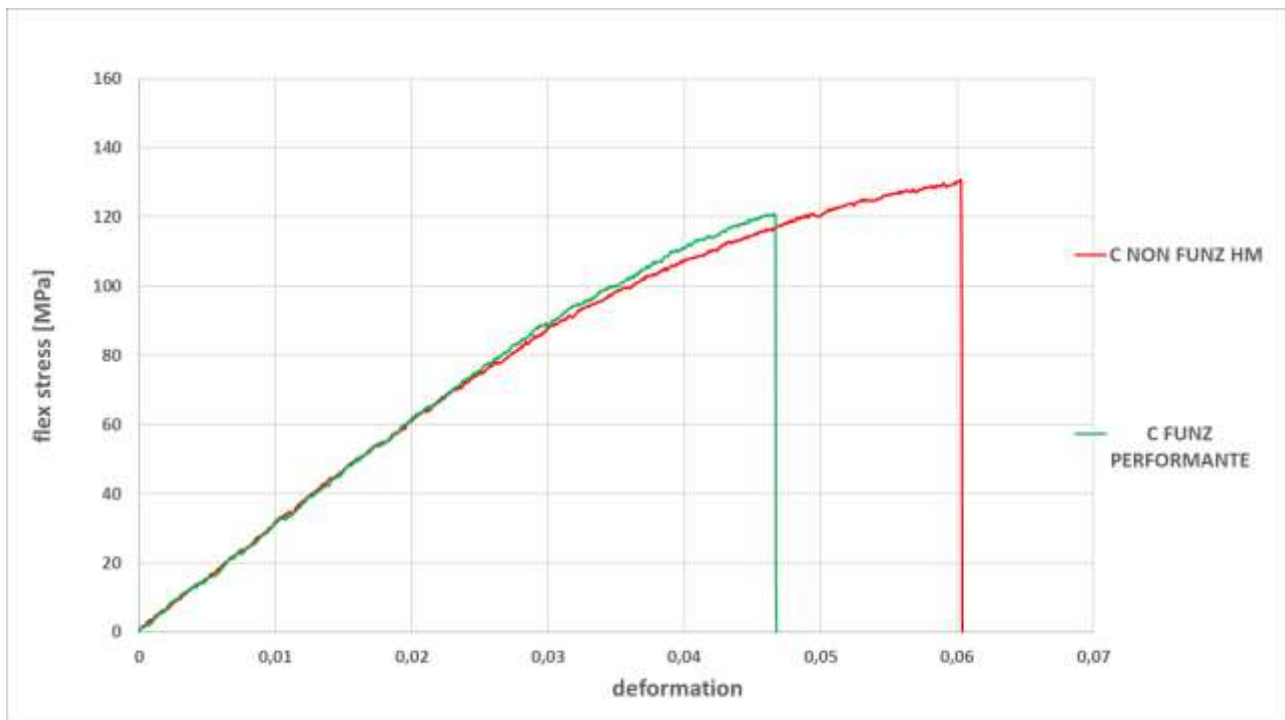


Figura 63: confronto C non funz.- funz. performante

PROVINO	%GO	MAX FLEX STRESS [Mpa]	$\epsilon_r$	E
BB1 (C NON FUNZ.)	0,2	130,82	0,0602	3049,7
C2F (CF FUNZ. Perf.)	0,2	121,16	0,0467	3559,2
VARIAZIONE %		-7,4	-22,4	16,7

Tabella 25: confronto C non funz. -funz. Performante

La funzionalizzazione performante non apporta miglorie al materiale non funzionalizzato, anzi tutt'altro.

Infatti, sia la resistenza meccanica che la deformazione a rottura hanno un sensibile decremento, rispettivamente del 7,4% e del 22,4%.

L'unico parametro che sembra giovare di questa funzionalizzazione sembra essere il modulo di elasticità flessionale, che ha un incremento del 16,7%.

Finiti i confronti tra le diverse funzionalizzazioni del tipo C, si passa ora ad analizzare l'effetto delle diverse funzionalizzazioni sui provini di tipo A.

In particolare, a causa delle disponibilità di campioni da testare, i confronti vengono effettuati su provini di tipo A con una percentuale in peso si GO dello 0,05% e dello 0,2%.

Si parte ad analizzare i provini caricati con lo 0,05%.

Le diverse funzionalizzazioni sono:

- BR FUNZ.1 (BR8);
- BE FUNZ.2 (BE4).

In questo caso, le due funzionalizzazioni vengono paragonate con la resina pura per mancanza di provini.

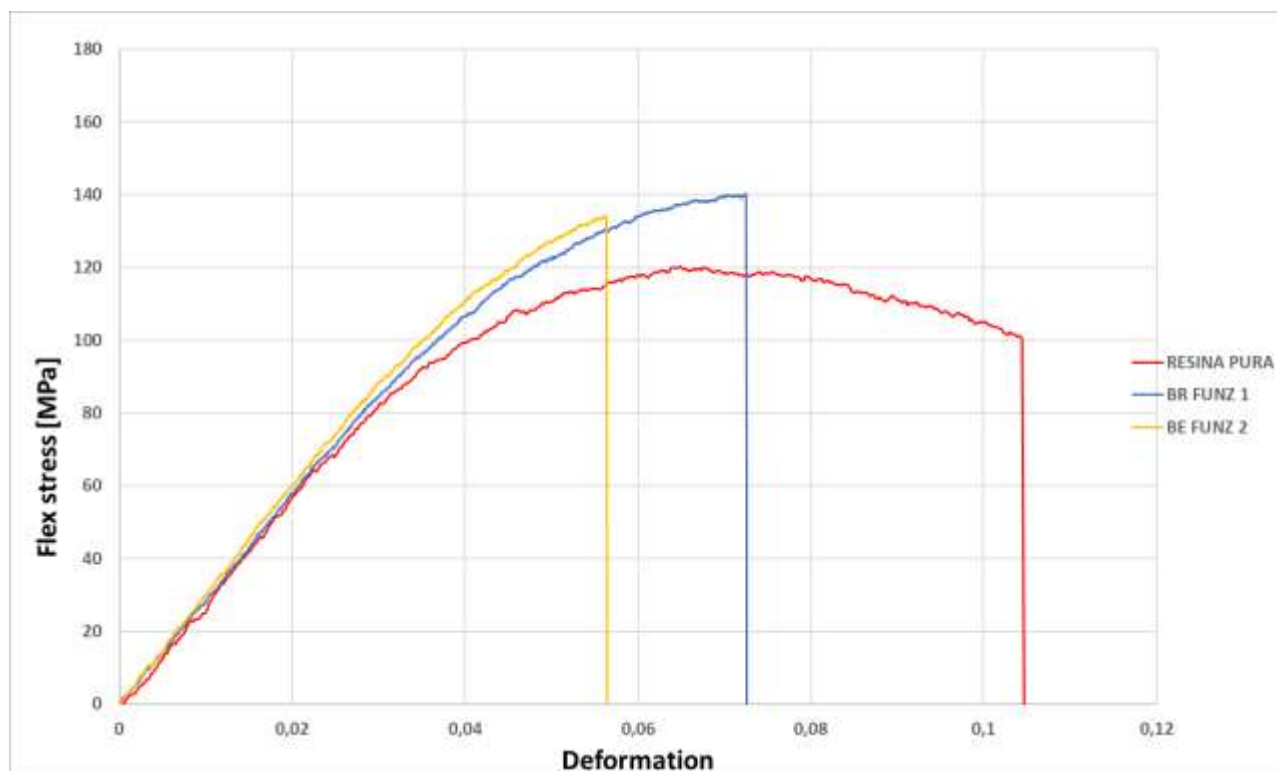


Figura 64::confronto curve tensione-deformazione di provini tipo A con 0,05% GO

Come si può vedere nel grafico e nella tabella alla pagina successiva la funzionalizzazione 1 su provini nanocaricati con lo 0,2% di GO di tipo A provoca solo l'aumento della resistenza meccanica.

Invece, il modulo elastico di flessione varia di poco, cosa differente per la deformazione a rottura che ha un decremento di circa il 31%.

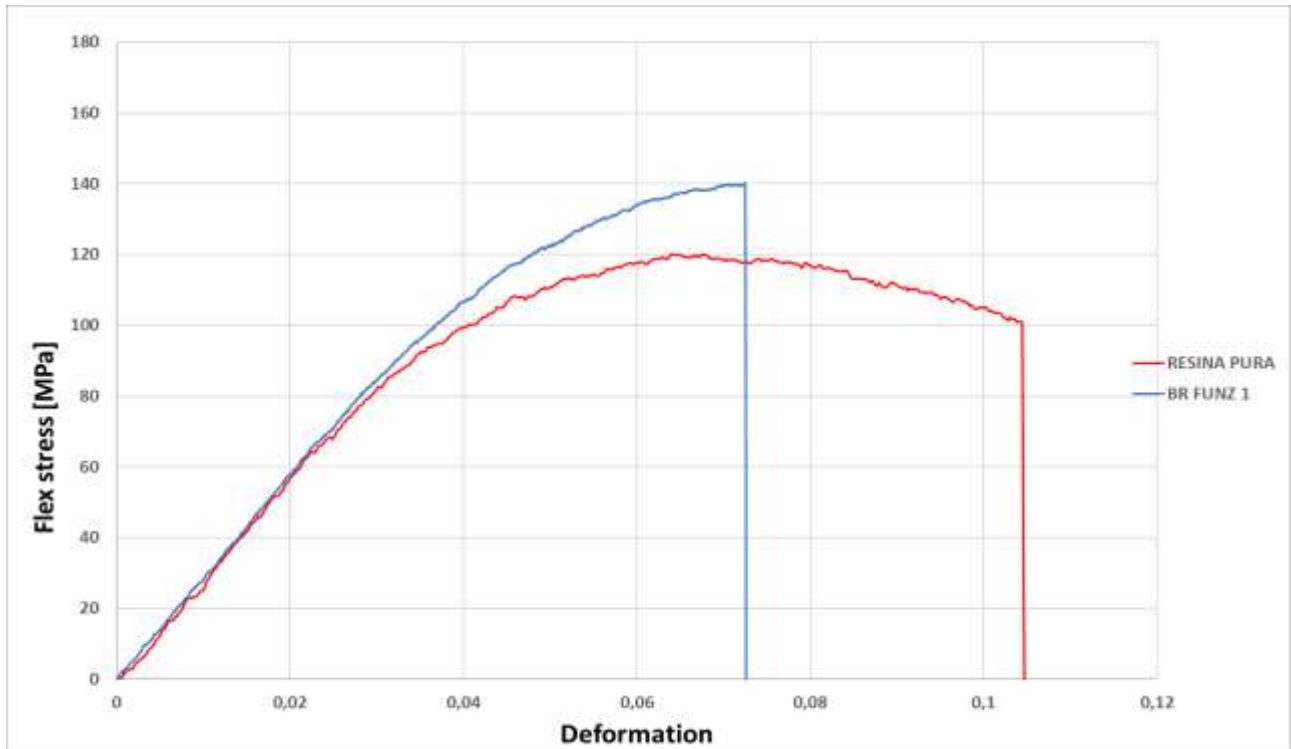


Figura 64: confronto resina pura-funzionalizzazione 1

PROVINO	%GO	MAX FLEX STRESS [Mpa]	$\epsilon_r$	E
A8 (RESINA PURA)	0	120,21	0,1046	2916,3
BR8 (BR Funz 1)	0,05	140,28	0,0725	2888,4
VARIAZIONE %		16,7	-30,7	-1,0

Tabella 26: confronto resina pura-funzionalizzazione 1

Si analizza, ora, l'effetto della funzionalizzazione 2.

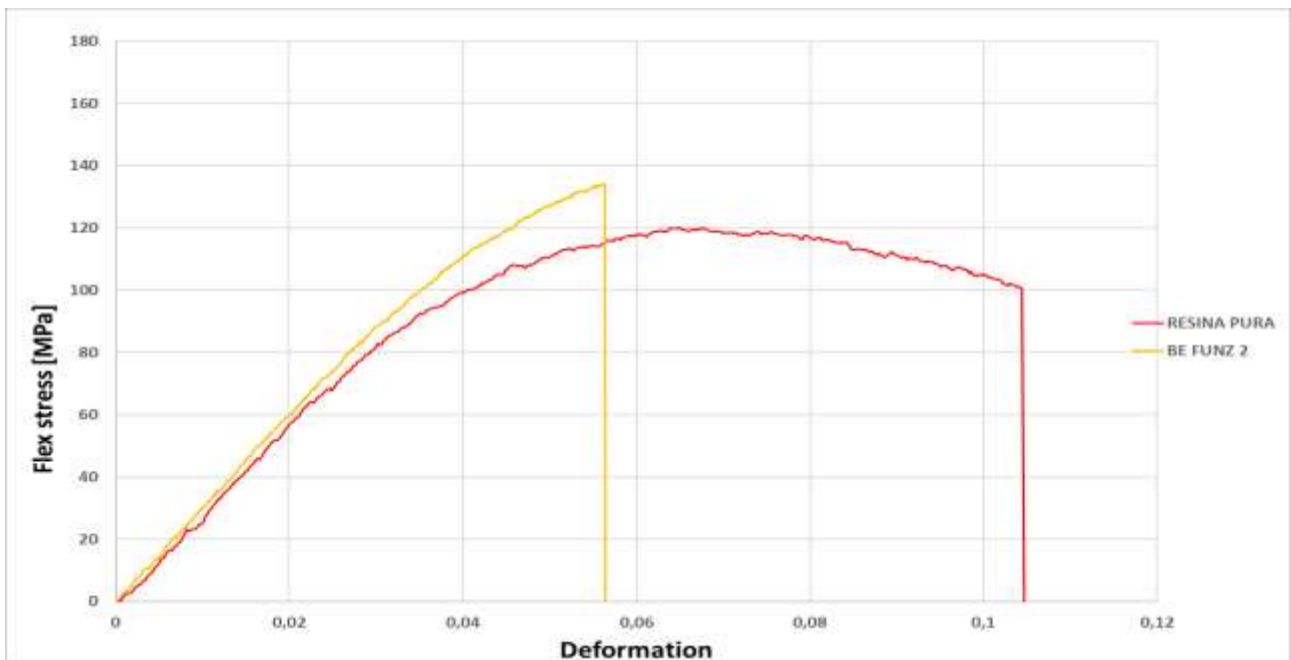


Figura 65: confronto resina pura- funzionalizzazione 2

PROVINO	%GO	MAX FLEX STRESS [Mpa]	$\epsilon_r$	E
A8 (RESINA PURA)	0	120,21	0,1046	2916,3
BE4 (BE Funz 2)	0,05	134,27	0,06046	3047,8
VARIAZIONE %		11,7	-42,2	4,5

Tabella 27: confronto resina pura-funzionalizzazione 2

La funzionalizzazione 2, a differenza della 1, sembra essere peggiore, in quanto da un aumento più ridotto della resistenza e meccanica e un decremento maggiore della deformazione a rottura.

L'unico vantaggio di questa funzionalizzazione sembra essere il leggero aumento del modulo di elasticità flessionale.

Si passa ora ad analizzare i provini di Tipo A nano caricati con lo 0,2% di GO in peso.

Le funzionalizzazioni vengono confrontate con i provini di materiale composito non funzionalizzato dello stesso tipo e con la stessa percentuale in peso.

Entrambe le funzionalizzazioni sono di tipo performante, ma su diversi lotti.

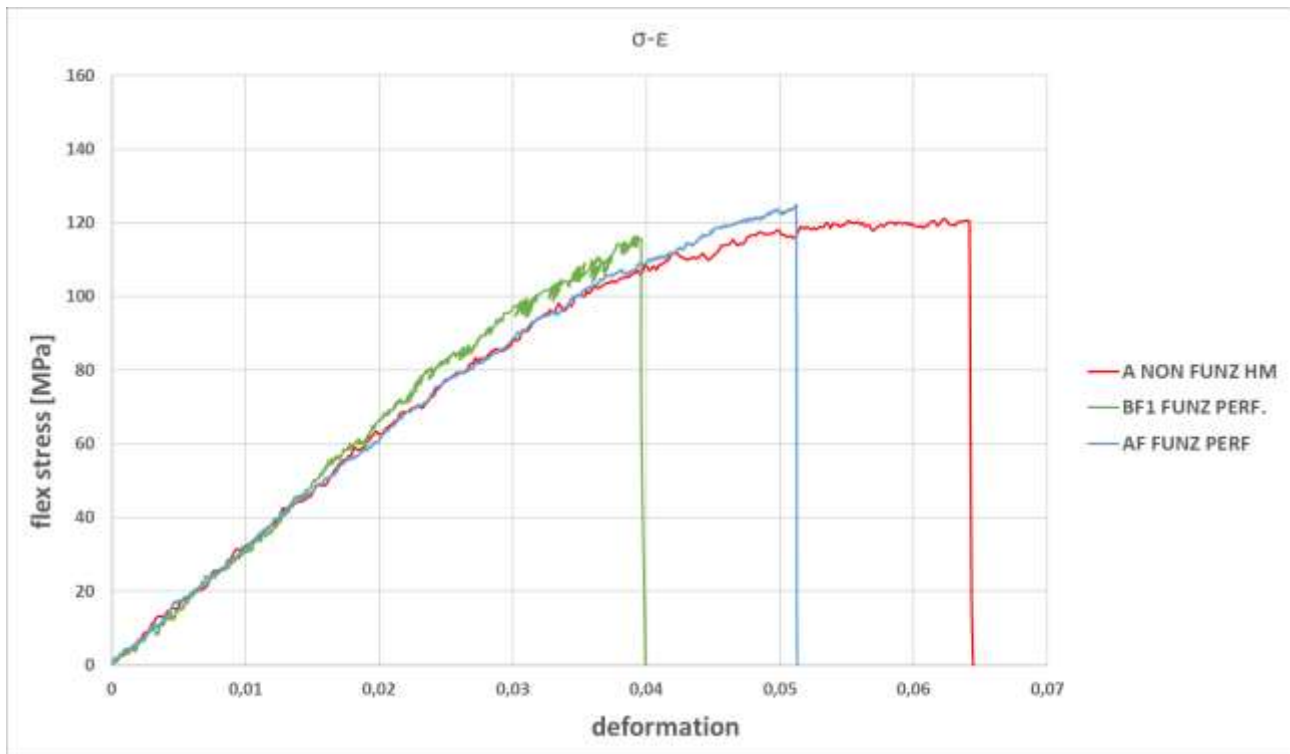


Figura 65: confronto curve tensione-deformazione di provini tipo C con 0,2% GO

Esaminando i singoli casi:

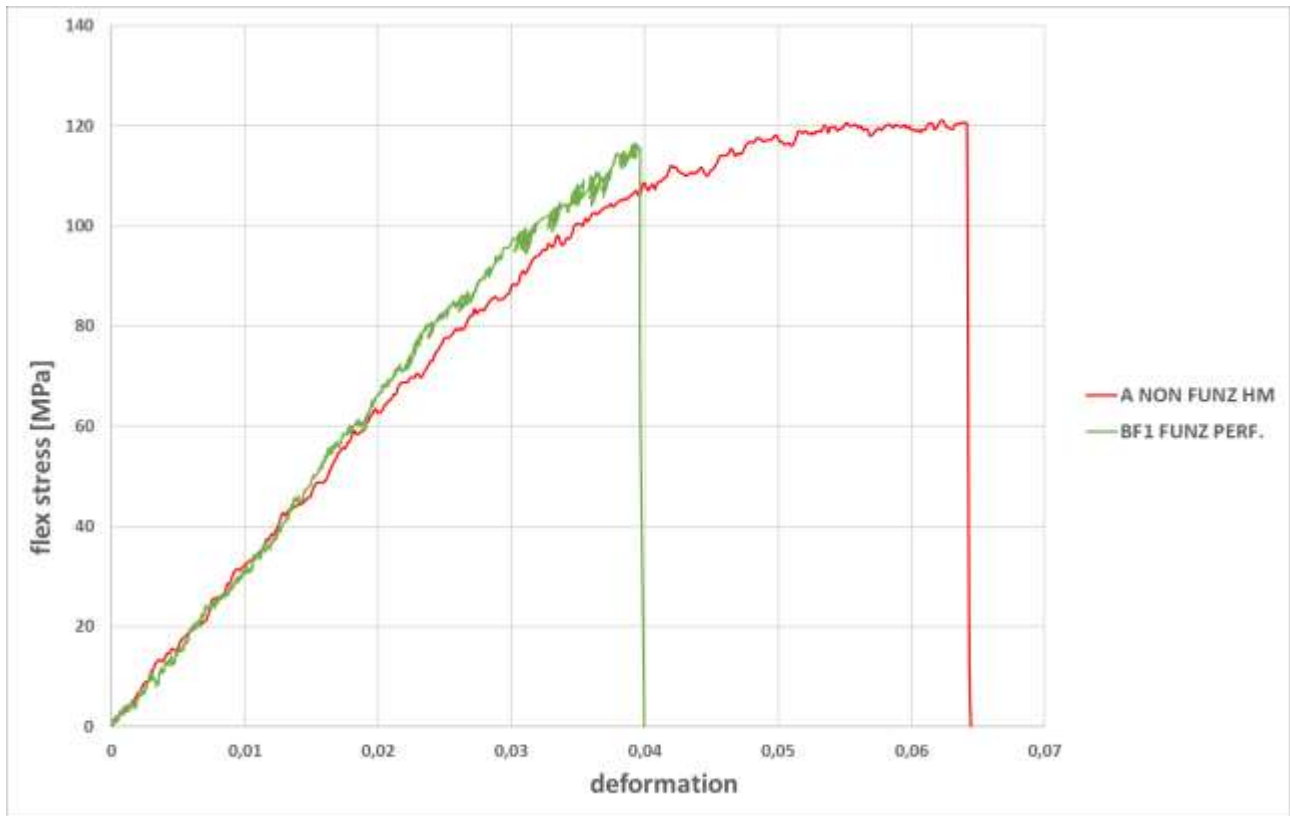


Figura 66: confronto A non funz. - BF funz. Performante

PROVINO	%GO	MAX FLEX STRESS [Mpa]	$\epsilon_r$	E
B5 (A NON Funz HM)	0,2	121,09	0,064	3129,6
BF1 (FUNZ Perf)	0,2	116,30	0,039624	3316,8
VARIAZIONE %		-4,0	-38,1	6,0

Tabella 28: confronto A non funz. - BF funz. performante

La funzionalizzazione, definita performante del lotto BF, non sembra migliorare le proprietà meccaniche del materiale non funzionalizzato, fatta eccezione del modulo di elasticità flessionale, che vede un leggero incremento del 6%.

La deformazione, invece, risente molto, in senso negativo, della funzionalizzazione, infatti, si può notare un notevole decremento, pari al 38,1%.

Anche nel prossimo confronto si parla di funzionalizzazione performante, ma la differenza tra i due casi sta nel fatto che sono lotti diversi di provini realizzati a distanza di tempo e testati da due studenti differenti.

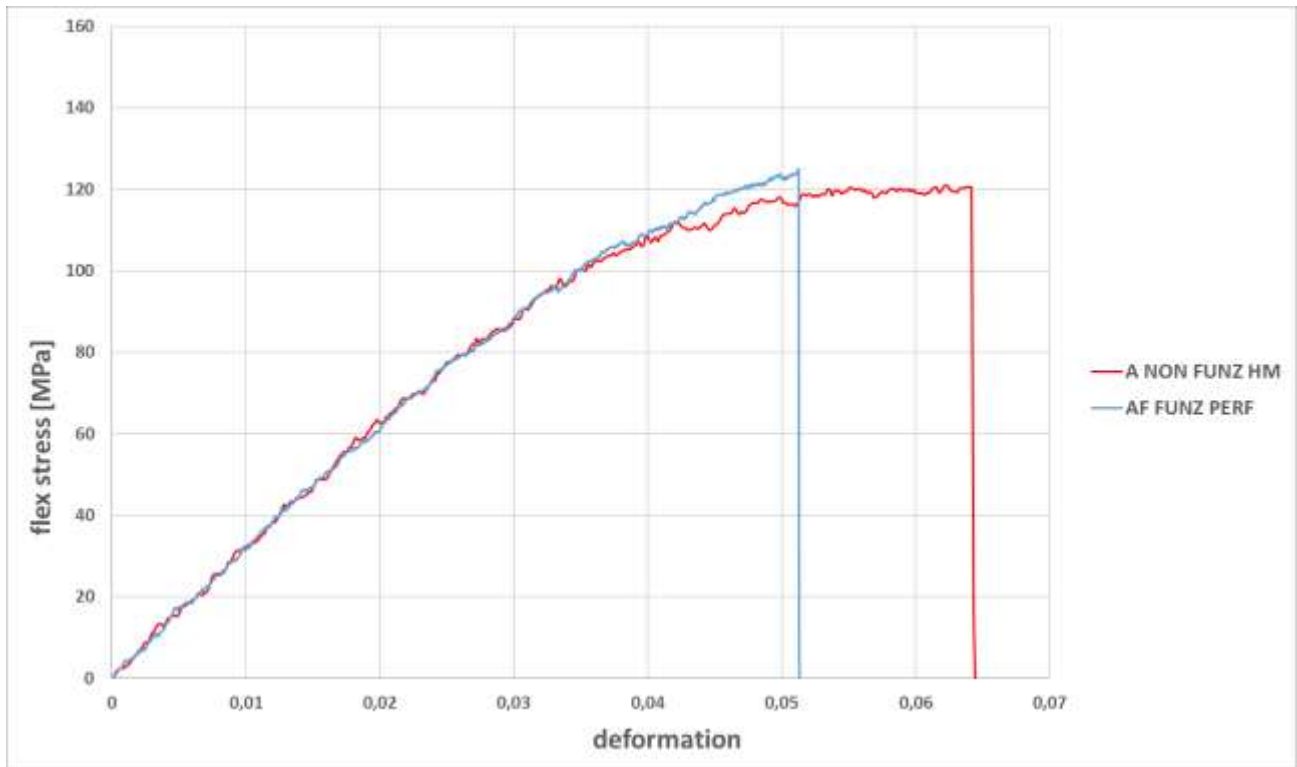


Figura 67: confronto A non funz. - AF funz. performante

PROVINO	%GO	MAX FLEX STRESS [Mpa]	$\epsilon_r$	E
B5 (A NON Funz HM)	0,2	121,09	0,064	3129,6
AF (FUNZ Perf)	0,2	124,99	0,051237	2903,1
VARIAZIONE %		3,2	-19,9	-7,2

Tabella 29: confronto A non funz. - AF funz. performante

In questo caso, la funzionalizzazione performante sembra avere un effetto benefico in termini di resistenza meccanica.

Si può notare anche un miglioramento per la deformazione a rottura, infatti, si passa da un decremento delle 38,1% ad un decremento del 19,9%.

Infine, a differenza del caso precedente, il modulo di elasticità è inferiore a quello del materiale non funzionalizzato, cosa che non succedeva nel lotto BF.

## CONCLUSIONI

Il seguente lavoro ha avuto come obiettivo primario quello di studiare come le varie funzionalizzazioni effettuate sui materiali compositi, matrice polimerica termoindurente epossidica e rinforzo particellare di GO, andassero ad influenzare le proprietà finali del materiale, prima che questo vada ad impregnare delle fibre di carbonio, ottenendo un materiale con doppio rinforzo. Per valutare l'influenza delle funzionalizzazioni sulle proprietà meccaniche sono state effettuate prove di flessione a tre punti con provini realizzati facendo variare tre parametri quali: dimensione dei fiocchi di GO, la percentuale in peso di GO e le funzionalizzazioni.

Le principali conclusioni possono essere sintetizzate come segue:

- A parità di percentuale in peso di GO, 0,005%, su provini di tipo C la funzionalizzazione più performante è la OHYY, in quanto determina un incremento della resistenza meccanica del materiale dell'11,1% e un incremento del modulo di elasticità flessionale pari al 17,6%, a discapito dell'allungamento a rottura;
- A parità di percentuale in peso di GO, 0,05%, su provini di tipo C la funzionalizzazione più performante è quella definita FUNZ. A differenza della OHYY, che provoca un abbassamento di tutte le proprietà rispetto alla matrice non caricata, quest'ultima presenta un miglioramento della resistenza meccanica e del modulo di elasticità flessionale, rispettivamente del 10,3% e del 9,1% rispetto alla resina pura, a discapito della deformazione a rottura;
- A parità di percentuale in peso di GO, 0,2%, sui provini di tipo C la funzionalizzazione migliore è la funzionalizzazione di cui non conosciamo il nome e che per semplicità abbiamo chiamato X. Questa provoca un piccolo incremento della resistenza meccanica, più precisamente del 3,2%, ma un considerevole aumento della deformazione a rottura rispetto al provino con le stesse caratteristiche, ma non funzionalizzato, pari al 21,7%, a discapito del modulo di elasticità flessionale.

Queste considerazioni valgono per quanto riguarda i provini nano-caricati con fiocchi di GO di tipo C a differenti percentuali in peso di ossido di grafene.

Le conclusioni riguardanti i provini nano-caricati con fiocchi di grafene di tipo A a diverse percentuali in peso di GO sono riportate nella pagina successiva.



Per i provini di tipo A possiamo affermare che:

- Per una percentuale in peso di GO pari allo 0,05% la funzionalizzazione più performante è la funzionalizzazione 1. Infatti, permette di incrementare la resistenza meccanica del 16,7%, senza perdere molto in termini di deformazione e di modulo di elasticità flessionale, che rimane quasi invariato, rispetto alla resina pura;
- Per percentuale in peso di GO pari allo 0,2% entrambe le funzionalizzazioni, definite performanti a causa di precedenti studi che avevano evidenziato notevoli miglioramenti delle proprietà, non apportano migliorie rispetto al materiale non funzionalizzato, anzi a volte ne peggiorano le caratteristiche.

Questo è uno studio preliminare per valutare le proprietà meccaniche della resina additivata con l'ossido di grafene con diverse funzionalizzazioni, effettuato dopo aver individuato la percentuale ideale delle nano cariche per migliorare le caratteristiche della matrice, prima che, la stessa, vada ad impregnare un rinforzo a fibre lunghe di carbonio con la resina nano caricata ottimale individuata.

## BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

1. Capitolo 12, “Scienza e tecnologia dei materiali” \_ edizione 4- William F. Smith, Javad Hashemi
2. “Materiali compositi per l’ingegneria” \_ edizione 1- Claudio Badini
3. Dispense del corso “Tecnologie e sistemi di lavorazione di manufatti in composito” \_ AA 2019/20, prof. Archimede Forcellese
4. Dispense del corso “Scienza e ingegneria dei materiali”, A. Lucciuli, A. Maffezzoli, F. Lioneto
5. Dispense del corso “Materiali e tecnologie”, Ing. Francesco Marra, AA.2018/19\_ Università Sapienza di Roma
6. Dispense del corso “tecnologia delle materie plastiche e dei materiali compositi, prof. Tiziano Bellezze, AA.2020/21
7. Tesi Serena Gentili, “Studio multi-scala di materiali compositi avanzati rinforzati con nanocariche di grafene.
8. [https://www.enea.it/it/Ricerca\\_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/adp-mise-enea-2015-2017/combustibili-fossili-e-ccs/rds\\_par2015-215.pdf](https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/adp-mise-enea-2015-2017/combustibili-fossili-e-ccs/rds_par2015-215.pdf)
9. <http://nanonetex.eu/wp-content/uploads/2018/11/Grafene.pdf> Progetto NANOCOAT – Le potenzialità di impiego del Grafene in ambito industriale
10. CARDONI, Massimo. Grafene: proprietà, sintesi e trasferimento con il ciclododecano. PhD Thesis
11. SINGH, Virendra, et al. Graphene based materials: past, present and future. Progress in materials science, 2011, 56.8: 1178-1271
12. BALANDIN, Alexander A., et al. Superior thermal conductivity of singlelayer graphene. Nano letters, 2008, 8.3: 902-907
13. <https://www.technogym.com/it/newsroom/applicazioni-grafene-possibili-gia-oggi/>
14. [http://venezian.altervista.org/ContributiScienza/55\\_\\_Giorgi\\_Grafene.pdf](http://venezian.altervista.org/ContributiScienza/55__Giorgi_Grafene.pdf)
15. Carbonaro G., 2015, Materiali Compositi, [http://dida.fausser.edu/dispro/carbonar/I\\_materiali/compositi.html](http://dida.fausser.edu/dispro/carbonar/I_materiali/compositi.html)
16. Nautech, Le resine epossidiche, 9 marzo 2015, <https://www.nautechnews.it/2015/03/09/le-resine-epossidiche/>

17. A.K. Bledzki, S. Reihmane, J. Gassan. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *J. of Appl. Pol. Sci* 59 (1996): 1329-1336
18. <https://www.infobuild.it/appfondimenti/materiali-compositi/>
19. Capitolo 35, “Tecnologie e materiali aerospaziali” - versione 01 - G. Sala, L. Di Landro, A. Airoidi, P. Bettini
20. [https://link-springer-com.ezproxy.cad.univpm.it/chapter/10.1007/978-3-642-25538-0\\_21](https://link-springer-com.ezproxy.cad.univpm.it/chapter/10.1007/978-3-642-25538-0_21)
21. <https://docplayer.it/47858407-Tema-carbonio-e-natura-del-legame-chimico.html>
22. Hong-chuan Cao, Yi-long Liang, “The microstructures and mechanical properties of graphene-reinforced titanium matrix composites”, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 812, 2020, 152057
23. G. Sala, L. Di Landro, A. Airoidi, P. Bettini, *Tecnologie e materiali aerospaziali vol. 1 – cap. 37: Tecnologie di formatura in pressa, in forno ed in autoclave con sacco da vuoto*, [http://www.polismanettoni.altervista.org/alterpages/files/37Cap\\_libro.pdf](http://www.polismanettoni.altervista.org/alterpages/files/37Cap_libro.pdf)
24. G. Sala, L. Di Landro, A. Airoidi, P. Bettini, *Tecnologie e materiali aerospaziali vol. 1 - cap. 34: Materiali compositi: tipologie e tecnologie di produzione dei rinforzi e dei loro semilavorati*, [www.polismanettoni.altervista.org/alterpages/files/34Cap\\_libro.pdf](http://www.polismanettoni.altervista.org/alterpages/files/34Cap_libro.pdf)

# **RINGRAZIAMENTI**