



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

**Compositi in fibra di lino: effetti dell'invecchiamento sulle
caratteristiche fisico-meccaniche**

**Flax fiber composites: effects of aging on physical-mechanical
properties**

Relatore:

Prof. Archimede Forcellese

Tesi di Laurea di:

Emanuele Spreccacè

A.A. 2022/2023

Indice

Sommario	10
1 Introduzione	11
1.1 Mercato dei biocompositi	12
1.2 Matrice	14
1.2.1 Termoplastici	15
1.2.2 Termoidurenti	16
1.2.3 Resine bio-based	17
1.2.4 Temperatura di transizione vetrosa.....	18
1.3 Rinforzo	18
1.4 Fibre naturali.....	20
1.5 Fibra di lino.....	22
1.5.1 Struttura.....	23
1.5.2 Composizione chimica	24
1.5.3 Vantaggi e svantaggi della fibra di lino	26
1.5.4 Fibra di lino nel settore automotive.....	27
1.6 Tecniche di produzione	30
1.6.1 Stampaggio in autoclave	30
1.6.2 Preimpregnati	32
1.7 Effetto di vari parametri sulle proprietà.....	34
1.7.1 Frazione peso/volume delle fibre	34
1.7.2 Aspect ratio delle fibre	35
1.7.3 Interfaccia fibra/matrice	35
1.7.4 Orientamento delle fibre.....	36
1.7.5 Manifatturiero.....	36
1.7.6 Porosità.....	37
1.7.7 Effetto dell'umidità e della temperatura	37
1.7.8 Effetto di altri fattori	37
1.8 Degradazione dei biocompositi.....	38
1.8.1 Stabilità termica.....	38
1.8.2 Contenuto di umidità.....	39
1.8.3 Esposizione ai raggi UV.....	42
1.8.4 Attacco biologico.....	43
1.9 Danni generici.....	43

1.9.1 Distacco tra fibra e matrice (Debonding).....	44
1.9.2 Fessurazione della matrice (Matrix cracking).....	45
1.9.3 Frattura della fibra.....	46
1.9.4 Delaminazione.....	46
2 Stato dell'arte.....	48
2.1 Proprietà compositi in fibra di lino e resina epossidica.....	48
2.1.1 Trazione e Flessione.....	48
2.1.2 Taglio interlaminare (ILSS).....	49
2.1.3 Proprietà viscoelastiche.....	49
2.2 Invecchiamento accelerato.....	50
2.2.1 Assorbimento di umidità e rigonfiamento.....	51
2.2.2 Proprietà a flessione e trazione.....	53
2.2.3 Taglio interlaminare (ILSS).....	54
2.2.4 Variazione della Tg.....	55
3 Materiali e Metodi.....	58
3.1 Materiali.....	59
3.2 Procedura di preparazione.....	61
3.2.1 Determinazione del numero di ply.....	61
3.2.2 Nesting.....	63
3.3 Fabbricazione dei laminati compositi.....	66
3.3.1 Laminazione.....	66
3.3.2 Ciclo di cura in autoclave.....	69
3.3.3 Taglio e verniciatura.....	71
3.4 Invecchiamento accelerato.....	72
3.4.1 Camera climatica.....	73
3.4.2 Xenon test.....	75
3.4.3 Organizzazione dei provini per i test d'invecchiamento.....	78
3.5 Test.....	80
3.5.1 Misura della variazione di peso e spessore.....	80
3.5.2 Prova di trazione.....	82
3.5.3 Prova di flessione.....	83
3.5.4 Prova di taglio interlaminare (ILSS).....	84
3.5.5 Analisi meccanica dinamica (DMA).....	86
4 Risultati e discussione.....	89
4.1 Considerazioni visive.....	89

4.2 Misura dell'assorbimento d'umidità.....	91
4.2.1 Camera climatica.....	91
4.2.2 Xenon test.....	92
4.3 Prove di trazione	96
4.4 Prove di flessione.....	104
4.5 Prove di taglio interlaminare (ILSS).....	109
4.6 Prove meccaniche dinamiche (DMA).....	111
5 Conclusioni	114
6 Referenze	116

Elenco delle figure

Figura 1.1. Quota di mercato globale dei biocompositi, per uso finale, 2016 (%) [1]	13
Figura 1.2. Previsione dimensione del mercato dei biocompositi, dal 2022 al 2032 (USD Billion) [2]	13
Figura 1.3. Classificazione delle comuni resine a base biologica sviluppate a partire da varie risorse biologiche [8].....	17
Figura 1.4. Classificazione dei materiali compositi a seconda della tipologia di rinforzo: a) particelle disperse; b) fibre discontinue (allineate); c) fibre discontinue (orientate in modo casuale); d) fibre continue (allineate); e) fibre continue (angolo di orientamento delle fibre 0°/90°); f) fibre continue (angolo di orientamento delle fibre multidirezionali) [10].....	19
Figura 1.5. Classificazione delle fibre [12]	20
Figura 1.6. Produzione mondiale delle principali fibre naturali (aggiornamento ottobre 2022) [13].....	21
Figura 1.7. Struttura multiscala del lino [21].....	23
Figura 1.8. Microstruttura di una fibra di lino e angoli microfibrillari [15]	24
Figura 1.9. Nanostruttura di una fibra di lino [21].....	24
Figura 1.10. Proprietà delle fibre e la loro dipendenza da costituenti chimici [28]	26
Figura 1.11. Sedili delle monoposto F1 McLaren [16].....	27
Figura 1.12. Porsche 718 Cayman GT4 CS MR [17].....	28
Figura 1.13. BMW M4 GT4 [18]	29
Figura 1.14. Dettagli degli interni della Volvo EX30 [20]	29
Figura 1.15. Principio del processo di stampaggio in autoclave [33]	32
Figura 1.16. Schema del processo di impregnazione hot-melt [35]	33
Figura 1.17. Schema del processo di impregnazione con solvente [36].....	34
Figura 1.18. Rappresentazione di fibre, matrice e interfaccia [47]	36
Figura 1.19. Le fasi di degradazione e il loro impatto nel composito polimerico a fibre naturali [4].....	39
Figura 1.20. Effetto dell'assorbimento di acqua nel tempo: a) attraverso la diffusione nella matrice, l'acqua accede nell'interfaccia fibra-matrice; b) le fibre di lino mostrano un rigonfiamento. Quando diventa abbastanza grande, la matrice si incrina intorno alle fibre gonfie; c) gradualmente, pectine, emicellulose e alcune cellulose scarsamente cristallizzate all'interno delle fibre di lino iniziano a fuoriuscire, portando a una delaminazione interfacciale della matrice fibrosa; d) infine, i diversi comportamenti di rigonfiamento di ciascuno strato della parete cellulare inducono le fibre di rinforzo a dividersi e a staccarsi [71]	41
Figura 1.21. Degradazione UV del composito polimerico a fibre naturali [4]	42
Figura 1.22. Rappresentazione schematica dei meccanismi di deterioramento causati dalle alte temperature e dalla luce ultravioletta [4].....	43
Figura 1.23. Principali tipologie di danni [74].....	44
Figura 1.24 a) Schema di un laminato 0°/90°/0° con sviluppo del distacco, b) Coalescenza del distacco fibre/matrice in una fessura [73]	45
Figura 1.25. Rappresentazione grafica dei vari difetti e danni [74]	47
Figura 2.1. Evoluzione dell'assorbimento d'acqua dei FFRP invecchiati a 23°C, 37,8°C e 60°C [71].....	52
Figura 2.2. Evoluzione del rigonfiamento dei FFRP invecchiati a 23°C, 37,8°C e 60°C [71]..	53
Figura 2.3. Evoluzione della resistenza a taglio interlaminare e contenuto di umidità del composito FFRP a 23°C, 37,8°C e 60°C [71]	55
Figura 2.4. Le curve E' e $\tan \delta$ in funzione della temperatura e del periodo di invecchiamento [87].....	56
Figura 2.5. Evoluzione della Tg in funzione del tempo e del contenuto d'acqua [91]	56
Figura 3.1. Scheda tecnica del tessuto di lino fornito da Fibertech Group [93].....	59

<i>Figura 3.2. Proprietà del preimpregnato in fibra di carbonio presenti da catalogo [94]</i>	60
<i>Figura 3.3. Proprietà della resina HEMT-3 [93]</i>	60
<i>Figura 3.4. Profilo dinamico di viscosità (rampa di 3°C/min a 1 Hz) [93]</i>	61
<i>Figura 3.5. Nesting del laminato in fibra di lino da 2,5 mm di spessore, per prove di trazione, flessione e DMA</i>	64
<i>Figura 3.6. Nesting del laminato in fibra di carbonio da 2,5 mm di spessore, per prove di trazione, flessione e DMA</i>	64
<i>Figura 3.7 Nesting dei laminati in fibra di lino e carbonio da 6 mm di spessore, per prove di taglio interlaminare (ILSS)</i>	64
<i>Figura 3.8. Provini per invecchiamento accelerato; rispettivamente da sinistra: provino A, provino B, provino C</i>	65
<i>Figura 3.9. Ply di preimpregnato tagliato, separato dalla sua pellicola e pronto per essere applicato sullo stampo base in carbonio</i>	67
<i>Figura 3.10. Applicazione del vuoto al sacco contenete lo stampo e i vari ply applicati</i>	68
<i>Figura 3.11. Inserimento dello stampo base preparato all'interno dell'autoclave</i>	68
<i>Figura 3.12. Ciclo di cura</i>	69
<i>Figura 3.13. Laminati in lino e carbonio da 6 mm estratti dall'autoclave</i>	70
<i>Figura 3.14. Dettaglio della superficie e della sezione dei provini in lino</i>	71
<i>Figura 3.15. Dettaglio della superficie e della sezione dei provini in carbonio</i>	71
<i>Figura 3.16. Provini in fibra di lino e carbonio verniciati</i>	72
<i>Figura 3.17. Angelantoni Test Technologies ACS DM 600 C ES</i>	73
<i>Figura 3.18. Grafico del ciclo d'invecchiamento in camera climatica (VW PV1200)</i>	74
<i>Figura 3.19. Q-SUN Xe-3 Xenon test chamber</i>	76
<i>Figura 3.20. Demineralizzatore, purificatore e serbatoio d'accumulo di acqua dello Xenon test</i>	77
<i>Figura 3.21. Provini classificati e inseriti nel vano della camera climatica</i>	79
<i>Figura 3.22. Provini classificati e inseriti nel vano dello Xenon test</i>	80
<i>Figura 3.23. Quotatura dei nesting dei provini A, B e C</i>	80
<i>Figura 3.24. Bilancia di precisione</i>	81
<i>Figura 3.25. Instron 5984 150kN</i>	82
<i>Figura 3.26. Configurazione della prova di trazione</i>	83
<i>Figura 3.28. Zwick Roell Z100</i>	85
<i>Figura 3.29. Configurazione della prova di taglio interlaminare</i>	86
<i>Figura 3.30. Netzsch DMA 242 E Artemis</i>	87
<i>Figura 3.31. Esempio curve DMA</i>	88
<i>Figura 4.1 Confronto visivo provini in lino e carbonio invecchiati in camera climatica (0h, 60h, 120h, 240h)</i>	89
<i>Figura 4.2 Confronto visivo provini in lino e carbonio invecchiati nello xenon test (0h, 240h, 475h, 720h)</i>	90
<i>Figura 4.3 Confronto visivo provini verniciati in lino e carbonio invecchiati nello xenon test (0h, 475h, 720h)</i>	90
<i>Figura 4.4 Variazione del peso dei provini (camera climatica)</i>	91
<i>Figura 4.5 Variazione dello spessore dei provini (camera climatica)</i>	92
<i>Figura 4.6 Variazione del peso dei provini (Xenon Test)</i>	93
<i>Figura 4.7 Variazione dello spessore dei provini (Xenon Test)</i>	94
<i>Figura 4.8 Variazione peso dei provini verniciati (Xenon test)</i>	94
<i>Figura 4.9 Variazione spessore dei provini verniciati (Xenon test)</i>	95
<i>Figura 4.10 Resistenza a trazione dei provini in fibra di lino (Camera climatica)</i>	97
<i>Figura 4.11 Resistenza a trazione dei provini in fibra di carbonio (Camera climatica)</i>	97
<i>Figura 4.12 Modulo di Young dei provini in fibra di lino (Camera climatica)</i>	98
<i>Figura 4.13 Modulo di Young dei provini in fibra di carbonio (Camera climatica)</i>	98

<i>Figura 4.14 Deformazione a rottura dei provini in fibra di lino e carbonio (Camera climatica)</i>	99
<i>Figura 4.15 Provini condizionati per 240 ore in camera climatica, prima e dopo la prova di trazione</i>	99
<i>Figura 4.16 Resistenza a trazione dei provini in fibra di lino (Xenon test)</i>	100
<i>Figura 4.17 Resistenza a trazione dei provini in fibra di carbonio (Xenon test)</i>	101
<i>Figura 4.18 Modulo di Young dei provini in fibra di lino (Xenon test)</i>	101
<i>Figura 4.19 Modulo di Young dei provini in fibra di carbonio (Xenon test)</i>	102
<i>Figura 4.20 Deformazione a rottura dei provini in fibra di lino e carbonio (Xenon Test)</i>	102
<i>Figura 4.21 Confronto curve prova a trazione dei provini in fibra di lino</i>	103
<i>Figura 4.22 Provini condizionati per 720 ore nello Xenon test, prima e dopo la prova di trazione</i>	103
<i>Figura 4.23 Variazione sforzo flessionale dei provini in lino</i>	105
<i>Figura 4.24 Variazione modulo flessionale dei provini in lino</i>	105
<i>Figura 4.25 Variazione sforzo flessionale dei provini in carbonio</i>	106
<i>Figura 4.26 Variazione modulo flessionale dei provini in carbonio</i>	106
<i>Figura 4.27 Confronto della variazione dello sforzo flessionale tra lino e carbonio</i>	107
<i>Figura 4.28 Confronto della variazione del modulo flessionale tra lino e carbonio</i>	107
<i>Figura 4.29 Confronto curve prova a flessione dei provini in fibra di lino</i>	108
<i>Figura 4.30 Provini condizionati per 720 ore nello Xenon test, prima e dopo la prova di flessione</i>	108
<i>Figura 4.31 Variazione della resistenza a taglio interlaminare (ILSS) in camera climatica</i>	109
<i>Figura 4.32 Variazione della resistenza a taglio interlaminare (ILSS) in xenon test</i>	110
<i>Figura 4.33 Variazione della temperatura di transizione vetrosa (Tg) dei provini in fibra di lino (Camera climatica)</i>	111
<i>Figura 4.34 Variazione della temperatura di transizione vetrosa (Tg) dei provini in fibra di lino (Xenon test)</i>	112
<i>Figura 4.35 Variazione della temperatura di transizione vetrosa (Tg) dei provini in fibra di carbonio (Camera climatica)</i>	112
<i>Figura 4.36 Variazione della temperatura di transizione vetrosa (Tg) dei provini in fibra di carbonio (Xenon test)</i>	113

Elenco delle tabelle

<i>Tabella 1.1. Vantaggi e svantaggi dei materiali biocompositi [4]</i>	14
<i>Tabella 1.2. Confronto proprietà resine termoidurenti [5]</i>	16
<i>Tabella 1.3. Confronto delle proprietà tra le fibre sintetiche e le fibre di lino [11]</i>	20
<i>Tabella 1.4. Proprietà fisico-meccaniche delle fibre naturali [3]</i>	22
<i>Tabella 1.5. Composizione chimica della fibra di lino secondo vari studi [15]</i>	26
<i>Tabella 2.1. Proprietà meccaniche di compositi in fibra di lino e matrice epossidica [37]</i>	48
<i>Tabella 2.2. Risultati di prove di taglio interlaminare su compositi con rinforzo in lino</i>	49
<i>Tabella 2.3. Proprietà viscoelastiche di composito in fibra di lino e resina epossidica [87]</i>	50
<i>Tabella 2.4. Tg a diversi contenuti (wt) di fibre [88]</i>	50
<i>Tabella 2.5. Stato dell'arte dell'invecchiamento accelerato su compositi lino/epossidici</i>	51
<i>Tabella 2.6. Assorbimento e rigonfiamento di provini controllati e invecchiati [90]</i>	52
<i>Tabella 2.7. Proprietà flessionali a diversi tempi d'invecchiamento [87]</i>	53
<i>Tabella 2.8. Proprietà a trazione e flessione del composito di lino/epossidico a diversi tempi di esposizione [90]</i>	54
<i>Tabella 2.9. Proprietà viscoelastiche di campioni invecchiati a diverse fasi [87]</i>	55
<i>Tabella 3.1. Test, normative e dimensioni dei provini</i>	59
<i>Tabella 3.2. Dati di partenza del preimpregnato in fibra di lino</i>	62
<i>Tabella 3.3. Calcolo del numero di ply da utilizzare nei laminati in fibra di lino e carbonio</i>	63
<i>Tabella 3.4. Caratteristiche dei quattro laminati prodotti</i>	63
<i>Tabella 3.5. Provini per invecchiamento accelerato</i>	65
<i>Tabella 3.6. Parametri del ciclo di cura</i>	69
<i>Tabella 3.7. Spessori effettivi dei quattro compositi prodotti</i>	70
<i>Tabella 3.8. Suddivisione dei provini da invecchiamento</i>	71
<i>Tabella 3.9. Parametri definiti dal capitolato VW PV1200 per camera climatica</i>	74
<i>Tabella 3.10. Step del singolo ciclo d'invecchiamento (SAE J2527)</i>	77
<i>Tabella 3.11. Temperature definite dalla SAE J2527</i>	78
<i>Tabella 3.12. Nomenclatura associata ai provini per i test d'invecchiamento</i>	79
<i>Tabella 4.1 Variazione peso e spessore (camera climatica)</i>	95
<i>Tabella 4.2 Variazione peso e spessore (Xenon Test)</i>	96
<i>Tabella 4.3 Variazione peso e spessore provini verniciati (Xenon Test)</i>	96
<i>Tabella 4.4 Dati ottenuti dalle prove di trazione</i>	104
<i>Tabella 4.5 Risultati delle prove ILSS</i>	110
<i>Tabella 4.6 Risultati DMA nelle diverse fasi d'invecchiamento</i>	113

Sommario

I compositi in fibra di lino sono una tipologia di materiale composito innovativo. L'utilizzo di questo rinforzo di origine naturale, rispetto alle fibre di origine sintetica, permette di poter migliorare aspetti legati alle questioni ambientali. Tra i problemi noti si riscontrano l'accentuato degrado nel tempo dovuto all'azione di agenti esterni, come temperatura, umidità e raggi UV. Lo scopo di questo progetto di tesi è quello di fornire un quadro completo del comportamento dei compositi in fibra di lino e matrice epossidica, sotto l'effetto dell'invecchiamento, analizzando le variazioni delle proprietà fisiche e meccaniche. La durabilità è stata studiata mediante processi di invecchiamento accelerato, simulando variazioni estreme di temperatura e umidità (camera climatica) e l'effetto sinergico di radiazioni UV e umidità (Xenon test). Tutti i risultati sono stati parallelamente confrontati con quelli di compositi in fibra di carbonio, con il fine di valutare il diverso comportamento di degradazione nel tempo. Inoltre, è stato valutato l'effetto dell'applicazione della verniciatura. Le proprietà sono state analizzate con prove di trazione, flessione, taglio interlaminare (ILSS) e prove dinamiche-meccaniche (DMA). I risultati hanno rivelato come i compositi in fibra di lino tendano ad assorbire molto l'umidità, provocando aumento di peso e rigonfiamento. Le proprietà a trazione non hanno risentito particolarmente degli effetti d'invecchiamento, mostrando un buon mantenimento nel tempo. Al contrario le proprietà flessionali hanno subito un degrado maggiore. In entrambi i casi, la verniciatura si è rivelata fondamentale, garantendo valori vicini a quelli di riferimento. Le proprietà di taglio interlaminare hanno subito una diminuzione a causa dell'aumento del contenuto di umidità nel materiale. Infine, i valori di temperatura di transizione vetrosa (T_g) non hanno mostrato forti diminuzioni al termine dei test. Nonostante ciò, i valori di T_g di riferimento si sono rivelati minori del target imposto. I risultati di questo studio mirano a fornire un'analisi completa del comportamento dei compositi in fibra di lino all'invecchiamento, cercando di fornire una base dati per sviluppi futuri. Dai risultati ottenuti, la fibra di lino unita ad una matrice epossidica, si rivela essere un buona combinazione per la fabbricazione di un materiale composito ecosostenibile ed utilizzabile in applicazioni non strutturali. Risulta comunque necessario migliorare l'adesione interfacciale tra fibra e matrice, limitare la natura idrofila della fibra di lino e aumentare le prestazioni meccaniche complessive.

1 Introduzione

Le questioni ambientali e di sostenibilità stanno sempre più attirando l'attenzione sui materiali riciclabili, ecosostenibili e a basso impatto ambientale. Lo sviluppo e l'utilizzo di materiali leggeri ricavati da risorse naturali diventa quindi di fondamentale importanza. Proprio per questo i biocompositi rappresentano una categoria di materiali di estremo interesse. Almeno uno dei loro componenti proviene da fonti naturali: polimeri derivati da fonte fossile rinforzati con fibra naturale, biopolimeri rinforzati con fibra sintetica, oppure biopolimeri rinforzati con fibra naturale. Uno dei materiali biologici comunemente utilizzati è la fibra di lino. L'impiego di questa tipologia di rinforzo al posto delle tradizionali fibre sintetiche, come la fibra di carbonio, porta a innumerevoli vantaggi. La fibra di lino è derivata dalla pianta di lino, una risorsa rinnovabile. Questo si traduce in una riduzione della dipendenza dalle risorse non rinnovabili, oltre a contribuire alla sostenibilità ambientale. L'utilizzo di fibre naturali, inclusa la fibra di lino, offrono grandi vantaggi in termini di leggerezza del prodotto finale dovuto alla loro bassa densità. Questo aspetto risulta di estremo interesse se rivolto all'industria automobilistica. La produzione di materiali biocompositi può comportare minori emissioni di carbonio rispetto ai processi di produzione dei compositi tradizionali. Alcuni biocompositi, specialmente quelli che utilizzano polimeri biodegradabili, possono presentare un vantaggio ecologico, poiché possono scomparire più facilmente nell'ambiente alla fine del loro ciclo di vita. Le sfide principali nello sviluppo di questa tipologia di materiali riguardano l'ottenimento di buone prestazioni meccaniche e, soprattutto, una buona durabilità nel tempo paragonabile ai corrispettivi compositi in fibra di carbonio. Infatti, questi materiali risultano essere molto sensibili all'umidità, agli sbalzi termici e alle radiazioni UV. L'effetto sinergico di questi fattori tende a compromettere la loro durata e resistenza nel tempo. La lavorazione e la produzione di biocompositi potrebbero richiedere processi diversi rispetto a quelli utilizzati per i materiali convenzionali, con possibili sfide tecnologiche e costi aggiuntivi. Queste caratteristiche appena elencate ne limitano l'applicazione a componenti non strutturali. Attualmente, biocompositi rinforzati in fibra di lino o altre tipologie di rinforzi naturali, sono impiegati in componenti interni dell'auto, come pannelli e rivestimenti o componenti strutturali non critici, come parti di carrozzeria. In sintesi, l'uso di biocompositi, inclusi quelli con fibra di lino, nell'industria automobilistica è motivato principalmente dalla crescente attenzione all'ecosostenibilità

e alla riduzione dell'impatto ambientale. Tuttavia, sfide come le prestazioni, la lavorabilità e la durabilità potrebbero limitarne l'applicazione in determinati contesti.

Lo scopo di questa tesi, svolta all'interno dell'azienda HP Composites S.p.a. (Ascoli Piceno, AP) e nel laboratorio Marlic (Camerino, MC) che hanno fornito tutto il necessario per svolgere il seguente lavoro, è quello di indagare riguardo le prestazioni meccaniche e la durabilità nel tempo di compositi rinforzati con fibre di lino e matrice epossidica di origine sintetica. L'obiettivo dell'azienda è quello di impiegare questo innovativo materiale composito di origine naturale nella realizzazione di parti esterne ed interne dell'auto, come elementi di carrozzeria o rivestimenti interni, garantendo la fabbricazione di un prodotto leggero, economico ed ecosostenibile, pur mantenendo livelli desiderabili di qualità del prodotto, prestazioni, durabilità nel tempo. Prestazioni e durabilità sono state studiate e confrontate con quelle di tradizionali compositi in fibra di carbonio con stessa matrice epossidica. La durabilità è stata analizzata mediante processi di invecchiamento accelerato da agenti atmosferici. Sono state utilizzate macchine che simulano variazioni estreme di temperatura e umidità (camera climatica) e l'effetto sinergico di radiazioni UV e umidità (Xenon test). I provini sono stati costantemente controllati con il fine di misurare il livello di assorbimento d'umidità. Un quadro completo del degrado delle prestazioni meccaniche è stato delineato grazie all'esecuzione di prove di trazione, flessione e taglio interlaminare (ILSS). Mentre prove dinamiche meccaniche (DMA) hanno contribuito a descrivere il livello di stabilità termica. È stato inoltre testato il contributo che può dare la verniciatura di questi compositi.

1.1 Mercato dei biocompositi

Si prevede che il mercato dei biocompositi continuerà a crescere, trainato dalla crescente consapevolezza ambientale e dalla necessità di soluzioni sostenibili. L'evoluzione delle tecnologie e l'innovazione nella produzione di biocompositi potrebbero contribuire a migliorare le prestazioni e ridurre i costi, rendendoli più competitivi. Inoltre, la domanda di biocompositi potrebbe aumentare ulteriormente in settori specifici, come l'automotive, dove l'attenzione alla sostenibilità è particolarmente elevata. Con l'aumento dell'interesse per i materiali sostenibili, il mercato dei biocompositi potrebbe diventare sempre più globale, con aziende che cercano di sfruttare opportunità in diverse regioni del mondo. Attualmente l'impiego maggiore di materiali biocompositi si riscontra nel settore

automotive. Altri settori d'impiego riguardano l'edilizia, elettronico e altri beni di consumo.

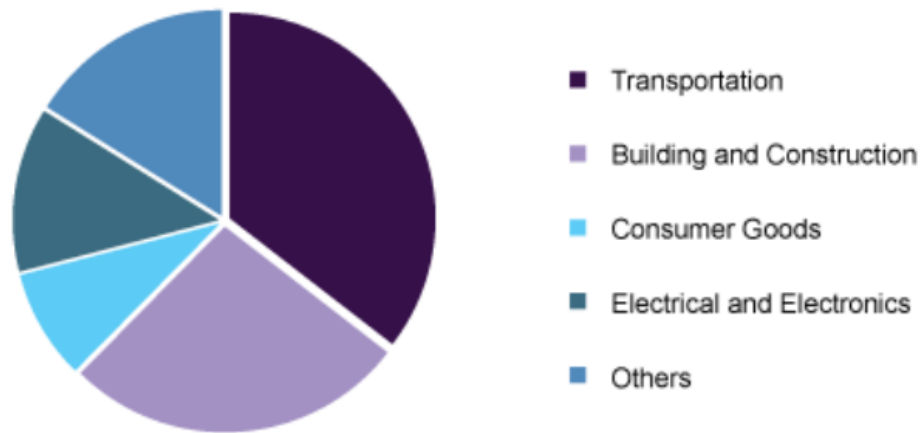


Figura 1.1. Quota di mercato globale dei biocompositi, per uso finale, 2016 (%) [1]

La dimensione del mercato globale dei biocompositi è stata valutata a 26 miliardi di dollari nel 2022 e si prevede che raggiungerà circa 149.93 miliardi di dollari entro il 2032 ed è destinata a crescere a un tasso di crescita annuale composto (CAGR) del 19.2% nel periodo di previsione dal 2023 al 2032 [2].



Figura 1.2. Previsione dimensione del mercato dei biocompositi, dal 2022 al 2032 (USD Billion) [2]

La sfida più grande nel lavorare con compositi rinforzati con fibre naturali è la variabilità delle loro proprietà e caratteristiche. Le proprietà di un biocomposito sono influenzate da una serie di variabili, tra cui il tipo di fibra, le condizioni ambientali, i metodi di lavorazione e qualsiasi modifica della fibra [3]. La loro flessibilità durante la lavorazione,

la rigidità altamente specifica e il basso costo (su base volumetrica) li rendono interessanti per i produttori. Negli ultimi decenni i compositi in fibre naturali hanno subito una notevole trasformazione. La crisi petrolifera ha reso i biocompositi significativamente importanti e sono diventati materiali ingegneristici con una gamma di proprietà molto varia. Tuttavia, come tutti i materiali, sono costantemente sotto la pressione competitiva del mercato globale, che a sua volta richiede una ricerca continua [3].

Nella tabella 1.1 sono riportati quelli che sono i principali vantaggi e svantaggi che caratterizzano i biocompositi.

Tabella 1.1. Vantaggi e svantaggi dei materiali biocompositi [4]

<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
Basso peso specifico che conferisce una buona rigidità e resistenza specifica	Bassa resistenza, in particolare la resistenza agli urti
Risorse rinnovabili e la produzione richiede una bassa quantità di energia emettendo poca anidride carbonica	Diverse proprietà possono essere influenzate dalle condizioni meteorologiche
Produzione a basso costo con un basso investimento	Bassa resistenza all'umidità, che provoca il rigonfiamento
Facili da lavorare, non c'è usura dell'utensile e non ci sono sostanze irritanti per la pelle	Scarsa resistenza alle alte temperature
Elevata resistenza all'elettricità	Bassa durabilità
Eccellente isolamento termico e acustico	Scarsa resistenza al fuoco
Biodegradabili	Inadeguata adesione tra fibre e matrice
Possono essere riciclati termicamente	Influenza della resa dei raccolti e della politica sul prezzo delle NFR

1.2 Matrice

A seconda della tipologia di matrice, i materiali compositi possono essere classificati in:

- Compositi a matrice polimerica
- Compositi a matrice metallica
- Compositi a matrice ceramica

Le matrici maggiormente utilizzate sono quelle polimeriche, perché garantiscono bassa densità (e quindi leggerezza) nel prodotto finale. Le fibre sono incorporate in un polimero nei compositi a matrice polimerica e questo lega le fibre come un "adesivo". Un polimero può incapsulare una fibra in modo che possa assorbire carichi di compressione più elevati mentre la resina lo sostiene. Il polimero consente anche alle fibre di lavorare meglio insieme trasferendo carichi da una fibra all'altra attraverso le sollecitazioni di taglio. Quindi in un composito, rispetto ad un fascio di fibre asciutte, i carichi esterni sono più distribuiti sulle fibre. Quando un filamento si danneggia, il carico viene trasferito sugli altri filamenti. Inoltre, la sensibilità del composito alle sostanze chimiche, all'umidità e alla luce ultravioletta è determinata principalmente dal polimero. Spesso determina la sicurezza antincendio, l'opacità e il colore superficiale. In conclusione, si può affermare che il ruolo del polimero in un composito non dovrebbe essere sottovalutato [5].

Vari tipi di polimeri vengono utilizzati nei compositi e vengono principalmente divisi in due categorie: termoindurenti e termoplastici.

1.2.1 Termoplastici

I polimeri termoplastici hanno la caratteristica peculiare di sciogliersi sotto l'effetto del riscaldamento, diventando formabili e potendo così riacquistare la loro forma solida al successivo raffreddamento. I termoplastici sono i polimeri non rinforzati più utilizzati. I materiali termoplastici sono costituiti da lunghe catene aggrovigliate, in termini molecolari. I movimenti molecolari consentono un certo grado di libertà di movimento durante il riscaldamento. A parte le eccezioni, i materiali termoplastici non sono generalmente adatti per l'impregnazione di un rinforzo in fibra. Ciò è dovuto alla loro elevata viscosità allo stato liquido, correlata allo stato molecolare. Ciò impedisce al termoplastico di bagnare correttamente le fibre (impregnante), rendendo impossibile la creazione di un composito efficace. Utilizzando materiali termoplastici, sono necessarie temperature e pressioni elevate per creare materiali compositi. Un metodo comune è alternare strati asciutti con film termoplastici e procedere con uno stampo riscaldato (ad esempio stampaggio a compressione) per creare un composito. Alternativamente, il rinforzo in fibra può essere utilizzato per co-filare fasci di fibre o filati termoplastici. Pertanto, è necessaria una pressione esterna inferiore per ottenere un'impregnazione ottimale [5].

1.2.2 Termoidurenti

I polimeri termoidurenti sono polimeri che, una volta prodotti, non possono essere fusi senza essere degradati chimicamente. Le catene corte, da un punto di vista molecolare, garantiscono ai polimeri non polimerizzati una viscosità molto bassa. L'indurimento inizia con una reazione chimica che lega le catene corte in una reticolazione tridimensionale. Durante l'indurimento, la temperatura viene spesso regolata. Questo può anche essere valido anche per la pressione, a seconda del processo di fabbricazione. Tra le resine termoidurenti più utilizzate troviamo i poliesteri, i vinilesteri e le resine epossidiche [5]. In questo lavoro è stata utilizzata una resina epossidica per entrambi i compositi in fibra di lino e carbonio. Il motivo di tale scelta risiede nelle alte prestazioni che questa tipologia di resina può offrire. Se adeguatamente polimerizzate si possono ottenere caratteristiche desiderabili, come:

- Resistenza agli agenti chimici, in particolare agli ambienti alcalini
- Resistenza al calore
- Adesione a una varietà di substrati
- Elevata resistenza alla trazione, alla compressione e alla flessione
- Basso restringimento durante l'indurimento
- Elevate proprietà di isolamento elettrico e ritenzione
- Resistenza alla corrosione
- Polimerizza in un'ampia gamma di temperature
- Resistenza alla fatica

Quando si seleziona una resina epossidica, la resina, i modificatori e l'agente reticolante possono essere selezionati su misura per creare caratteristiche specifiche per una particolare applicazione. Ciò consente alle resine epossidiche di essere utilizzate in un'ampia varietà di applicazioni, anche complesse come l'aerospaziale [6].

Tabella 1.2. Confronto proprietà resine termoidurenti [5]

<i>Proprietà</i>	<i>Poliestere</i>	<i>Vinilestere</i>	<i>Epossidica</i>
Rigidezza [GPa]	2.4 - 4.6	3 - 3.5	3.5
Resistenza massima [MPa]	40 - 85	50 - 80	60 - 80
Deformazione massima [%]	1.2 - 4.5	5	3 - 5
Densità [kg/m ³]	1150 - 1250	1150 - 1250	1150 - 1200
Restringimento da cura [%]	6 - 8	5 - 7	<2

1.2.3 Resine bio-based

Oltre alle resine sintetiche si sta sviluppando una nuova generazione di compositi in fibra di lino con bioresine, al fine di migliorare ulteriormente la sostenibilità di questi materiali a parità di prestazioni. Alcuni di questi polimeri sono ben noti come l'amido, la lignina, l'acido polilattico (PLA), le resine furaniche e la resina epossidica Super Sap. Gli altri polimeri sono ancora in fase di sviluppo e ci sono poche informazioni su di loro. Questi polimeri sono spesso chiamati "bio-based". Ciò non significa necessariamente che un polimero a base biologica sia completamente ottenuto dalle piante, ma può anche essere una combinazione di polimeri a base biologica e sintetici. I polimeri a base biologica sono classificati come termoplastici o termoindurenti, proprio come i polimeri sintetici. È importante sottolineare che alcuni di questi materiali possono essere biodegradabili. La materia prima per i termoindurenti a base biologica può essere ricavata da una varietà di piante e animali in forma di liquidi come l'olio. Ad esempio, gli oli di soia, pesce, mais, semi di lino, gusci di anacardi e così via sono alcuni materiali d'origine di queste resine [7]. Le attività di ricerca e sviluppo su vari tipi di bioresine termoindurenti/termoplastiche, fibre naturali e nanofiller si stanno espandendo rapidamente, portando al rapido sviluppo dei biocompositi.

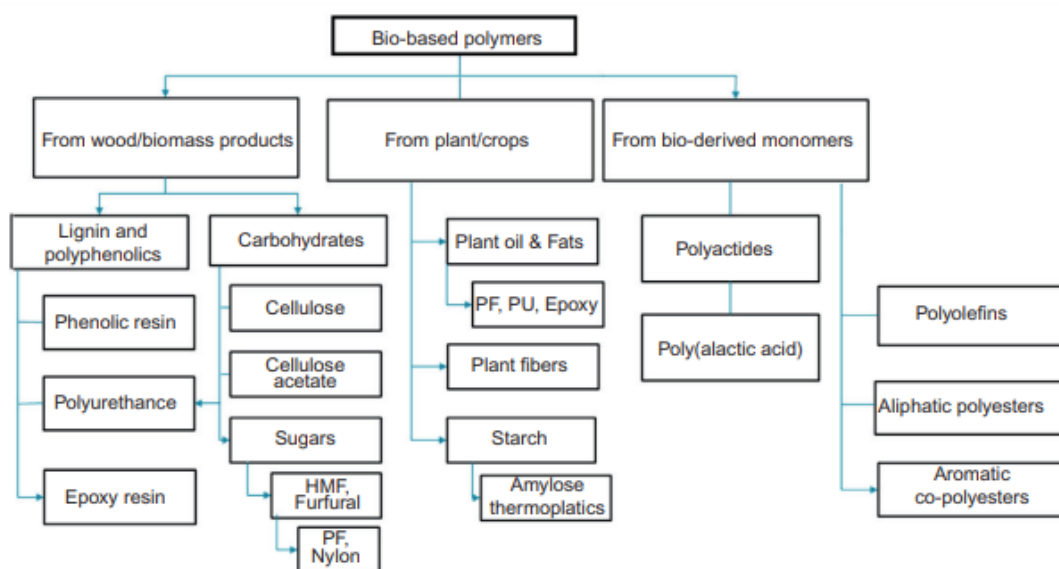


Figura 1.3. Classificazione delle comuni resine a base biologica sviluppate a partire da varie risorse biologiche [8]

Una panoramica delle bioresine sviluppate da varie biorisorse è riportata in figura 1.3. È possibile miscelare o rafforzare i polimeri biodegradabili o a base biologica con una

varietà di fibre o materiali nanofiller per ridurre i costi e migliorare le proprietà dei biocompositi. La produzione su larga scala di biocompositi economici e di alta qualità rimane una sfida significativa. Inoltre, le tecnologie di conversione convenienti sono essenziali per la produzione di bioresine perché consentono di creare monomeri con un'elevata reattività e una struttura ben consolidata. Un altro aspetto cruciale per la ricerca e lo sviluppo di bioresine è quello di comprendere le relazioni tra composizione e proprietà relative alle bioresine e le fibre [8].

1.2.4 Temperatura di transizione vetrosa

La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è la temperatura a cui una resina passa dallo stato "vetroso" (rigido e fragile, cioè con poca deformazione plastica alla frattura) allo stato "gommoso" (allentato e tenace) [5]. Risulta essere sempre inferiore alla temperatura di fusione del materiale cristallino (se esiste). In questo range di temperature i polimeri si trasformano da materiali duri e rigidi a più morbidi e flessibili. Alla T_g si verifica un incremento notevole della mobilità delle catene polimeriche. I materiali termoindurenti sono solitamente utilizzati al di sotto delle loro T_g , quindi nel loro stato "vetroso". Invece gli elastomeri vengono utilizzati al di sopra della loro T_g ed appaiono morbidi e flessibili [9]. La temperatura di transizione vetrosa dipende dalle circostanze durante l'indurimento (per i termoindurenti). Polimerizzare a temperature più elevate e con periodi di riscaldamento più lunghi può portare a temperature di transizione vetrosa più elevate [5]. La temperatura di transizione vetrosa è uno dei parametri valutati in questo studio. In particolare, l'influenza che l'invecchiamento ha su di essa.

1.3 Rinforzo

Il rinforzo è definibile come una fase dispersa all'interno della matrice, tramite diverse modalità. Esso ha il compito di sopportare la maggior parte dei carichi esterni, assicurando la resistenza e la rigidità meccanica. I materiali compositi si suddividono in diverse categorie a seconda del rinforzo:

- Compositi particellari
- Compositi rinforzati con fibre
- Compositi strutturati (ad esempio sandwich e laminati)

Il rinforzo nei compositi particellari è costituito da "particelle", che, a differenza delle fibre, possono essere definite equiassiche. Le proprietà chimico-fisiche dei materiali

compositi particellari sono influenzate dalla geometria del sistema di particelle. In particolare, dalle dimensioni, forma e concentrazione di queste. Influenzano le proprietà anche la loro distribuzione e orientamento all'interno della matrice [10].

Per quanto riguarda i compositi rinforzati con fibre, possono essere a loro volta classificati in:

- compositi a fibre continue (o lunghe);
- compositi a fibre discontinue (o corte) allineate tra loro;
- compositi a fibre discontinue (o corte) disposte in maniera casuale.

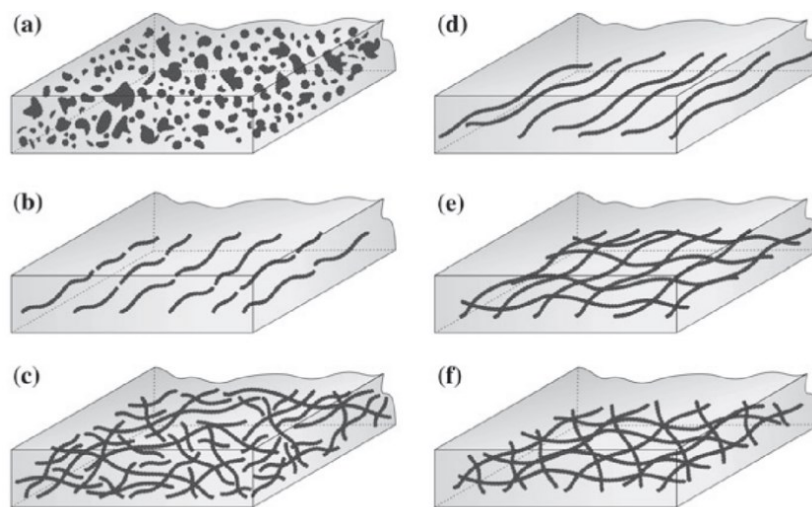


Figura 1.4. Classificazione dei materiali compositi a seconda della tipologia di rinforzo: a) particelle disperse; b) fibre discontinue (allineate); c) fibre discontinue (orientate in modo casuale); d) fibre continue (allineate); e) fibre continue (angolo di orientamento delle fibre 0°/90°); f) fibre continue (angolo di orientamento delle fibre multidirezionali) [10]

I materiali compositi con una fase dispersa fibrosa mostrano un'anisotropia notevole. Nelle condizioni in cui le particelle dei compositi sono equiassiche (come nei rinforzi particellari), questa anisotropia non si verifica o è molto meno evidente. Se l'anisotropia fosse controllata, potrebbe risultare una condizione vantaggiosa: ad esempio nei compositi a fibre continue, il materiale viene rafforzato nelle direzioni in cui è prevedibile che riceverà un carico, il che porta ad un miglioramento delle prestazioni. Se, invece, è dovuta a fenomeni più difficilmente controllabili diventa difficile perché l'orientazione delle direzioni di massimo rinforzo difficilmente coincide con quella desiderata.

Le fibre più comuni che rinforzano un composito possono essere:

- Fibra di vetro
- Fibra di carbonio
- Fibra Aramidica (Kevlar)
- Fibre naturali (biocompositi)

Tabella 1.3. Confronto delle proprietà tra le fibre sintetiche e le fibre di lino [11]

<i>Proprietà</i>	<i>Vetro</i>	<i>Carbonio</i>	<i>Aramide</i>	<i>Lino</i>
Rigidezza [GPa]	70	230 - 240	63 - 67	27,6
Resistenza a trazione [MPa]	2000 - 3500	4000	3000 - 3150	345 - 1100
Deformazione a rottura [%]	2,5	1,4 - 1,8	3,3 - 3,7	2,7 - 3,2
Densità [g/cm ³]	2,5	1,7	1,4	1,5

1.4 Fibre naturali

Come già anticipato, una valida alternativa ecosostenibile all'utilizzo di fibre sintetiche come rinforzo è l'impiego di fibre naturali nei materiali compositi. Le fibre naturali sono leggere, biodegradabili, disponibili in grandi quantità e rinnovabili. Tali fibre hanno valori di densità inferiori rispetto alle fibre sintetiche come carbonio, vetro e aramide. Inoltre, i polimeri rinforzati con fibre naturali hanno buone proprietà meccaniche relative, come moduli di trazione e flessione, sono resistenti alla fatica e alla corrosione e hanno una finitura superficiale superiore a quella dei compositi in parti stampate.

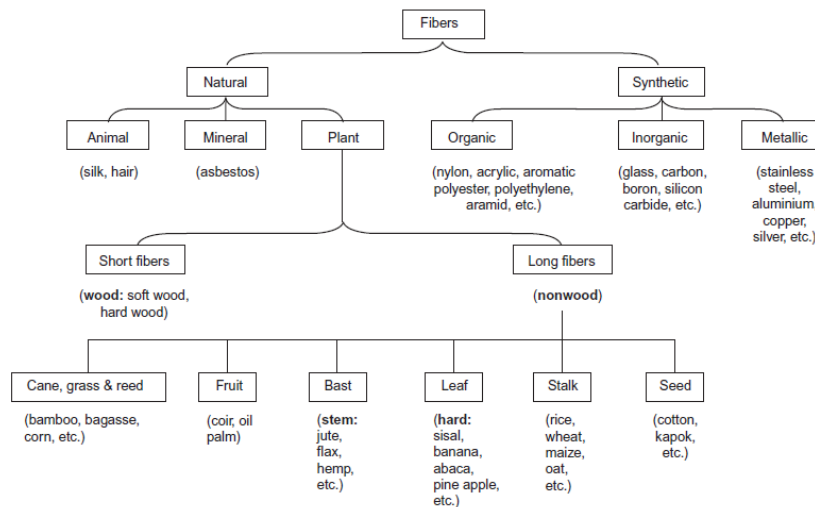


Figura 1.5. Classificazione delle fibre [12]

Le piante che producono fibre naturali possono essere primarie o secondarie a seconda di come vengono utilizzate. Le piante primarie sono coltivate per la loro quantità di fibre, mentre le piante secondarie sono coltivate per la produzione di sottoprodotti di fibre. La canapa, il kenaf, il sisal e la iuta sono piante primarie. La palma da olio, la fibra di cocco e l'ananas sono piante secondarie. Le fibre più comuni utilizzate nei compositi che vengono oggi prodotti in tutto il mondo sono mostrate nella figura 1.6.

World Natural Fibre Production			
	2020	2021, Pre.	2022, est.
	Metric Tonnes		
Abaca	75,820	82,000	80,000
Agave Fibres	41,114	41,000	41,000
Bastfibres, other	230,802	229,000	229,000
Coir, without pith	1,101,500	1,120,000	1,119,000
Cotton Lint	24,370,470	25,444,120	24,985,000
Fibre crops not specified elsewhere	270,000	270,000	272,000
Flax fibre and tow, ex scutching mill	976,000	1,028,000	1,006,000
Hemp tow waste	245,271	240,000	247,000
Jute, Kenaf & Allied Fibres	2,618,900	3,164,436	3,200,000
Kapok fibre	89,528	90,000	90,000
Ramie	60,935	59,000	60,000
Sisal, Henequen and similar hard fibers	267,600	260,000	262,000
Silk, raw	173,000	172,000	173,000
Wool, clean	1,031,233	1,033,570	1,089,900
Other animal fibres	27,000	26,460	27,000
Total Natural Fibers	31,579,173	33,259,586	32,900,000

Figura 1.6. Produzione mondiale delle principali fibre naturali (aggiornamento ottobre 2022) [13]

Esistono diverse tipologie di fibre naturali classificate in: fibre liberiane (iuta, lino, canapa, ramiè e kenaf), fibre fogliari (abaca, sisal e ananas), fibre di semi (fibra di cocco, cotone e kapok), fibre di base (kenaf, canapa e iuta), fibre di erba e canna (grano, mais e riso) e tutti gli altri tipi (legno e radici) [3]. Nella tabella 1.4 viene mostrato un confronto delle proprietà meccaniche tra le principali fibre naturali utilizzate come rinforzo nei biocompositi.

Tabella 1.4. Proprietà fisico-meccaniche delle fibre naturali [3]

<i>Fibra</i>	<i>Resistenza a trazione [MPa]</i>	<i>Modulo di Young [GPa]</i>	<i>Deformazione a rottura (%)</i>	<i>Densità [g/cm³]</i>
Lino	345 - 1035	27,6	2,7 - 3,2	1,5
Canapa	690	70	1,6	1,48
Sisal	511 - 635	9,4 - 22	2,0 - 2,5	1,5
Iuta	393 - 773	26,5	1,5 - 1,8	1,3
Bagasse	290	17	-	1,25
Bambù	140 - 230	11 - 17	-	0,6 - 1,1
Kenaf	930	53	1,6	-
Ramiè	560	24,5	2,5	1,5
Fibra di cocco	175	4 - 6	30	1,2
Abaca	400	12	3 - 10	1,5

1.5 Fibra di lino

In questo lavoro, come già anticipato, è stata utilizzata la fibra di lino come rinforzo. Il lino, noto scientificamente come *Linum Usitatissimum*, è una pianta annuale i cui steli e semi vengono utilizzati per produrre fibre. La pianta ha fusti di 1–3 mm di diametro e può raggiungere altezze da 0,6 a 1,2 m. Queste fibre sono molto apprezzate per la loro qualità e resa superiore rispetto ad altre fibre a disposizione [14]. Dal 1994, il Canada è il più grande produttore ed esportatore di lino del mondo. Ha infatti prodotto circa 1,035 milioni di tonnellate di lino tra il 2005 e il 2006. Attualmente spedisce il 30% delle sue esportazioni di lino negli Stati Uniti, il 60% in Europa e il 4% in Giappone. Con quasi 130.000 acri coltivati all'anno, la Francia, il Belgio e i Paesi Bassi sono altri importanti produttori di lino. L'UE ha prodotto 122.000 tonnellate di fibre di lino nel 2007. La crescente domanda di lino in tutto il mondo lo rende un'importante coltura da reddito, e le condizioni climatiche delle regioni sono ideali per la coltivazione del lino. Il ciclo di crescita del lino è breve, dura solo cento giorni nelle regioni dell'Europa occidentale tra la semina a marzo e la raccolta a luglio [15]. La lunga lunghezza della fibra di lino (in media 33 mm), le sue buone proprietà meccaniche, la sua bassa densità, la sua elevata tenacità e la sua resistenza sono solo alcuni dei numerosi vantaggi della fibra di lino. La fibra di lino ha resistenze alla trazione di 1500 MPa e alla compressione di 1200 MPa, il che la rende estremamente versatile [14].

1.5.1 Struttura

La figura 1.7 mostra una rappresentazione schematica delle strutture multiscala del lino, che vanno dal fusto alle microfibrille cellulose.

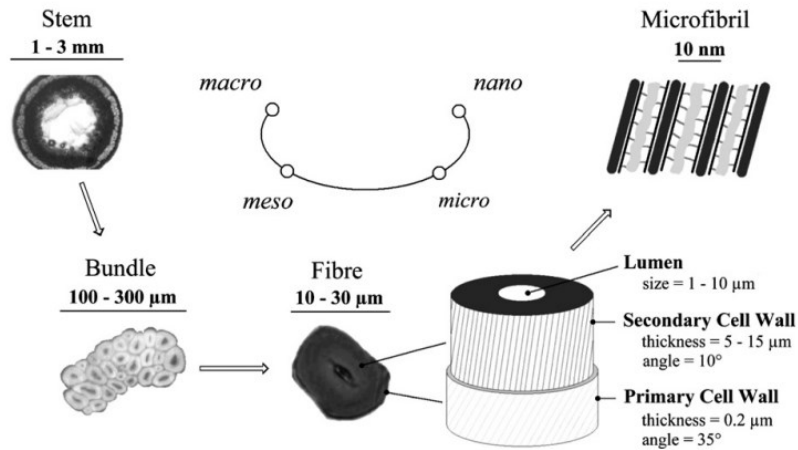


Figura 1.7. Struttura multiscala del lino [21]

A livello macroscopico, un fusto di lino è composto, dall'esterno verso l'interno, da corteccia, floema, xilema e da un vuoto centrale. Il floema è costituito da circa 30 fasci di fibre. A livello mesoscopico, la sezione trasversale di un fascio contiene tra le 10 e le 40 fibre che sono legate tra loro principalmente dalla pectina. A livello microscopico, ogni fibra elementare è a sua volta costituita da pareti cellulari concentriche, che differiscono l'una dall'altra per spessore e disposizione dei loro componenti costitutivi. Il centro della fibra elementare è costituito da cilindri concentrici con un piccolo canale aperto centrale chiamato lume, che contribuisce all'assorbimento dell'acqua. La parete cellulare esterna (primaria), ha uno spessore di soli 0,2 µm. Questa riveste esternamente la parete cellulare secondaria. La parete cellulare secondaria è più spessa, è responsabile della resistenza della fibra e racchiude il lume. Ogni strato è composto da microfibrille di cellulosa che corrono parallele l'una all'altra e formano un angolo microfibrillare con la direzione della fibra. Questo angolo è minimo nella parete cellulare secondaria. La maggior parte della fibra è costituita essenzialmente dallo strato S2, appartenente alla parete cellulare secondaria (che domina la sezione trasversale), come mostrato in figura 1.8. Questa parete cellulare più spessa (S2) contiene numerose microfibrille di cellulosa cristallina ed emicellulosa amorfa che sono orientate di 10° rispetto all'asse della fibra e conferiscono alla fibra la sua elevata resistenza alla trazione [15].

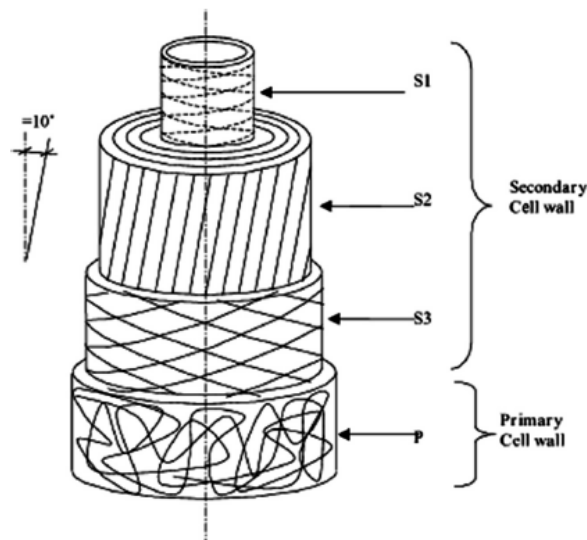


Figura 1.8. Microstruttura di una fibra di lino e angoli microfibrillari [15]

Su scala nanometrica, una microfibrilla è costituita da catene di cellulosa incorporate in una matrice amorfa costituita principalmente da pectine ed emicellulose. I cristalliti di cellulosa, nella parete cellulare secondaria, sono depositati in microfibrille orientate e altamente cristalline, incollate insieme dalla matrice amorfa emicellulosa/pectica. Queste microfibrille rappresentano circa il 70% del peso di una fibra di lino e operano come materiale di rinforzo all'interno della fibra. L'angolo tra l'asse e le fibrille della fibra potrebbe influire sulla resistenza delle fibre. Generalmente, una fibra è più duttile se le microfibrille hanno un orientamento a spirale o lungo l'asse della fibra [15].

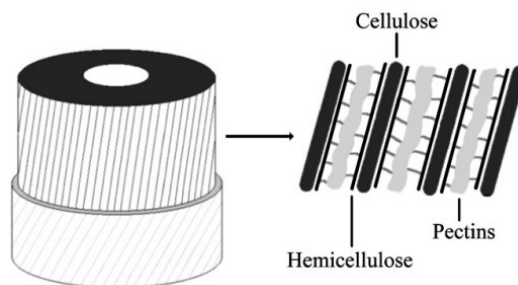


Figura 1.9. Nanostruttura di una fibra di lino [21]

1.5.2 Composizione chimica

Le proprietà della fibra di lino sono determinate dalla composizione chimica e dalla posizione dei costituenti all'interno del gambo di lino. Le composizioni delle fibre di lino sono riportate nella tabella 1.5. La cellulosa, l'emicellulosa, la cera, la lignina e la pectina sono i principali componenti della fibra di lino in quantità variabili. Le proprietà fisiche

delle fibre sono determinate dalla cellulosa, dall'emicellulosa e della lignina. La cellulosa è il costituente più forte e rigido della fibra. Ma la cellulosa, un polisaccaride semicristallino con un grande gruppo ossidrilico, conferisce alla fibra una natura idrofila quando viene utilizzata per rinforzare matrici idrofobiche. Il risultato è un'interfaccia molto scadente e una scarsa resistenza all'umidità. In generale, le biofibre non aderiscono bene alle matrici idrofobiche nei materiali compositi, spesso al punto che il composito è meccanicamente inferiore alle biofibre o al materiale della matrice preso singolarmente. Per questo, la fibra o la matrice devono essere modificate per migliorare le proprietà meccaniche del composito. L'emicellulosa è fortemente legata alle fibrille di cellulosa, presumibilmente a causa dei legami idrogeno. I polimeri emicellulosici hanno un peso molecolare significativamente inferiore alla cellulosa, sono ramificati e completamente amorfi. L'emicellulosa è parzialmente solubile in acqua e igroscopica, a causa della sua struttura aperta che contiene molti gruppi ossidrilici e acetilici. La lignina e la pectina sono principalmente agenti leganti. Sebbene le lignine siano polimeri amorfi, altamente complessi, aromatici e costituiti da unità fenilpropano, hanno un assorbimento d'acqua inferiore rispetto ai componenti naturali delle fibre. Le sostanze cerosi delle fibre di lino influenzano le caratteristiche di bagnabilità e adesione delle fibre. La fibra di lino è ricca di cellulosa, che rappresenta circa il 70% della composizione chimica totale, come mostrato nella tabella 1.5. Ciò significa che il lino può essere utilizzato come rinforzo in un composito. La variazione delle proporzioni dei costituenti delle fibre di lino è dovuta al fatto che la specie e la varietà della pianta, la qualità del suolo, le condizioni atmosferiche, il livello di maturità delle piante, la qualità del processo di macerazione e le condizioni di misurazione che includono o escludono l'umidità, influenzano fortemente la proporzione misurata. Pertanto, questi fattori possono influenzare le proprietà fisiche e meccaniche delle fibre di lino [15].

Tabella 1.5. Composizione chimica della fibra di lino secondo vari studi [15]

Cellulosa (%)	Emicellulosa (%)	Pectina (%)	Lignina (%)	Cera (%)	Fonti
64,1	16,7	1,8	2,0	1,5	[22]
67	11	-	2,0	-	[23]
73,8	13,7	-	2,9	-	[24]
65	-	-	2,5	-	[25]
62 - 72	18,6 - 20,6	2,3	2 - 5	1,5 - 1,7	[26]
71 - 75	18,6 - 20,6	2,2	2,2	1,7	[27]

Nella figura 1.10 viene mostrata l'influenza che i vari costituenti del lino hanno sulle proprietà e sul degrado dovuto a vari fattori. I costituenti sono ordinati in ordine decrescente di influenza.

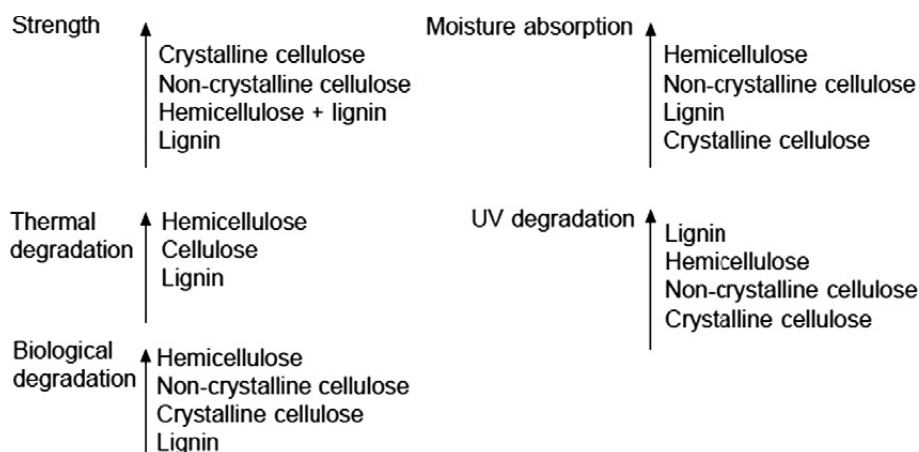


Figura 1.10. Proprietà delle fibre e la loro dipendenza da costituenti chimici [28]

1.5.3 Vantaggi e svantaggi della fibra di lino

Come già discusso, il lino è ricco di cellulosa per circa il 70% della composizione chimica totale e questo ne consente l'utilizzo come rinforzo nei compositi. Lo svantaggio principale è la loro natura idrofila che riduce la compatibilità con le matrici polimeriche idrofobiche, durante la produzione del composito. In generale le fibre naturali hanno basse proprietà meccaniche ma le fibre di lino mostrano proprietà meccaniche migliori rispetto a queste. Tra i vantaggi si riscontrano una grande resistenza alla trazione e un allungamento contenuto, proprietà di assorbimento delle vibrazioni, ritenzione idrica e conduttività, il costo/kg e la biocompatibilità. Gli svantaggi sono la cattiva adesione, la degradazione delle fibre intorno ai 200 °C e la limitazione delle applicazioni esterne a causa della ritenzione dell'umidità [29].

1.5.4 Fibra di lino nel settore automotive

Nel settore automotive, la riduzione del peso dei veicoli è fondamentale per soddisfare le severe normative governative sulle emissioni di CO₂ e sulla riciclabilità dei componenti automobilistici. I materiali leggeri e durevoli offrono una soluzione a queste sfide. Ad esempio, una riduzione del 30% del peso può portare a una riduzione del 20% del prezzo, con conseguente riduzione del consumo di carburante e migliori prestazioni ambientali grazie alla riduzione delle emissioni di CO₂. Inoltre, l'uso di fibre naturali nei componenti interni ed esterni dell'auto, come i pannelli del pavimento e delle portiere, gli schienali dei sedili, i vani bagagli, i rivestimenti delle portiere e il rivestimento del tetto, può aiutare a ottenere una riduzione del peso, dei costi e delle emissioni di CO₂ [14].

Il team McLaren di Formula 1 ha sviluppato un sedile da corsa in fibra naturale nonché il primo componente di un'auto di F1 realizzato con fibre tessili rinnovabili. Ottimizzando le proprietà meccaniche delle fibre di lino attraverso l'architettura del tessuto, è stato possibile creare un sedile con la resistenza e la rigidità richieste, ma con un impatto di CO₂ inferiore del 75% rispetto alla sua controparte in fibra di carbonio. Inoltre, con questa soluzione, si riducono i costi delle materie prime fino al 30% rispetto alla tradizionale fibra di carbonio. Sebbene i benefici ambientali siano evidenti, le proprietà meccaniche del lino lo rendono un'interessante materia prima rinnovabile per compositi ad alte prestazioni. Il maggiore assorbimento delle vibrazioni e la resistenza agli urti rendono il materiale in fibra naturale particolarmente adatto per l'uso nella costruzione del sedile del conducente, migliorando il comfort e riducendo le vibrazioni nell'abitacolo, che possono affaticare i piloti. Inoltre, quando compositi in fibra di lino si rompono, non sono soggetti a fratture fragili e scheggiature. Uno degli aspetti più pericolosi di un incidente in pista sono infatti i frammenti di fibra di carbonio che risultano da una collisione [16].



Figura 1.11. Sedili delle monoposto F1 McLaren [16]

La Porsche 718 Cayman GT4 CS MR presenta un body kit realizzato con materiali sostenibili come il lino e il legno di balsa. Paraurti anteriori e posteriori, lo spoiler anteriore, i coperchi anteriore e posteriore, nonché i parafanghi e il diffusore, comprese le alette aerodinamiche, sono realizzati con questi materiali rigenerativo. Questi materiali sostituiscono i componenti in metallo e plastica stampati a iniezione dell'auto sportiva di serie. In termini di peso e rigidità, i materiali compositi riciclabili in fibra naturale dei componenti non strutturali condividono proprietà simili ai compositi in fibra di carbonio (CFRP) e soddisfano gli stessi elevati standard di sicurezza e qualità. I compositi in fibra naturale possono essere prodotti in modo più economico e con meno energia. Per l'alettone posteriore gli strati vengono impregnati con resina epossidica e poi cotti in autoclave. I nuovi componenti aggiunti in plastica rinforzata con fibre naturali sono creati utilizzando un processo di infusione sottovuoto. Materiali di diverso spessore e orientamento delle fibre garantiscono l'adattamento preciso a scopi specifici e scenari di carico. I materiali compositi in fibra naturale sono particolarmente adatti per le zone che non fanno parte o fanno solo parzialmente parte della struttura del veicolo [17].



Figura 1.12. Porsche 718 Cayman GT4 CS MR [17]

La BMW M4 GT4 vede l'impiego di tecnologie composite in fibra naturale per una vasta gamma di componenti del veicolo. Le soluzioni possono essere trovate in tutti gli interni, sul cruscotto e sulla console centrale, nonché su componenti della carrozzeria come cofano, splitter anteriore, porte, bagagliaio e alettone posteriore. Secondo l'azienda, l'uso di fibre naturali riduce le emissioni di gas serra, dalla produzione alla vendita, fino all'85%, aggiungendo vantaggi in termini di prestazioni come un migliore smorzamento delle vibrazioni. La modalità di rottura duttile senza detriti taglienti e schegge e le parti irrigidite riducono anche i detriti pericolosi in caso di impatto durante gli incidenti,

migliorando la sicurezza del conducente. Inoltre, quando i componenti in fibra naturale raggiungono la fine del loro ciclo di vita, BMW afferma che possono essere trattati attraverso il sistema standard di gestione dei rifiuti [18].



Figura 1.13. BMW M4 GT4 [18]

Per quanto riguarda i veicoli di produzione, risulta interessante analizzare il caso della Volvo EX30, un SUV compatto completamente elettrico. Questo veicolo è caratterizzato dall'utilizzo di materiali compositi rinforzati in fibra di lino per elementi interni. Volvo afferma che questo modello presenta il minor utilizzo di carbonio di qualsiasi altro modello nella storia della casa. Gli innovativi compositi in fibra naturale sono impiegati nel cruscotto e nel rivestimento delle portiere. Offrono non solo un'estetica unica, ma forniscono anche una soluzione pratica per ridurre l'impatto ambientale della produzione di veicoli, sottolineando la promessa di un'economia circolare nel panorama automobilistico [19].



Figura 1.14. Dettagli degli interni della Volvo EX30 [20]

1.6 Tecniche di produzione

Numerose sono le tecnologie di fabbricazione utilizzabili per la realizzazione di elementi in materiali compositi. È possibile ottenere materiali con caratteristiche fisico-meccaniche elevatissime e con elevatissima percentuale volumetrica di fibre ed è altresì possibile ottenere elementi con caratteristiche meno elevate ma con costi di produzione notevolmente ridotti. Le tecnologie di fabbricazione di elementi in materiale composito variano secondo la forma, dimensione e proprietà richieste al pezzo finito.[30] Le differenze estreme che esistono tra materiali naturali e sintetici rendono l'applicazione dei metodi di produzione tradizionali piuttosto complicata. Le scelte per i parametri di processo ottimali come temperatura, pressione e tempo di stampaggio sono in gran parte basate su esperienza, regole empiriche e conoscenze generali raggiunte per i materiali sintetici che sono molto diversi da quelli naturali. La qualità dei compositi è strettamente correlata alla presenza di vuoti, porosità e contatto diretto tra le fibre. Nel caso dei biocompositi l'incidenza di questi difetti è drammaticamente superiore a causa della difficile bagnabilità delle fibre. La temperatura e il tempo sono parametri di processo chiave per il controllo della degradazione termica sia delle fibre naturali che, eventualmente, delle matrici biobased [31].

Le tecniche di produzione più comuni di materiali compositi sono:

- Hand Lay-Up
- Spray Up
- Stampaggio a compressione
- Filamenti winding
- Pultrusione
- Vacuum infusion
- Vacuum bagging
- RTM (stampaggio a trasferimento di resina)
- VARTM (stampaggio a trasferimento di resina assistito da vuoto)
- Stampaggio in autoclave

1.6.1 Stampaggio in autoclave

L'autoclave è uno dei metodi di produzione più tradizionali utilizzati nei compositi rinforzati con fibre ed è la tecnica che è stata utilizzata in questo studio. Consiste in un dispositivo avente una chiusura ermetica che controlla tre parametri fondamentali: tempo, pressione e calore. È un tipo di produzione con stampaggio chiuso, dove è prevista la

polimerizzazione del materiale all'interno di uno stampo a due lati o di un sacchetto sottovuoto deossigenato. Queste procedure sono ideali per grandi strutture perché possono produrre volumi di materiale enormi. L'autoclave è uno strumento eccellente per la produzione di compositi perché garantisce un indurimento costante del polimero durante la produzione [32].

Il processo inizia posizionando le fibre tessili sullo stampo dopo aver applicato un gel distaccante sulla superficie. Questi tessuti sono preimpregnati: materiali composti da una fibra ad alta resistenza che è stata prima impregnata di resina. L'intero gruppo di materiale viene posto all'interno di un sacco e viene aspirata l'aria. Grazie a questo passaggio, la pressione sul pezzo è distribuita equamente. Un materiale assorbente all'interno del sacchetto aiuta a rimuovere l'aria e assorbe la resina in eccesso che potrebbe fuoriuscire durante il processo di polimerizzazione. Il pezzo entra in autoclave dopo aver estratto l'aria dal sacchetto. Segue il processo di cura. La temperatura e la pressione nell'autoclave aumentano, indurendo il materiale ed eliminando i pori. Una volta che il prodotto è indurito per il tempo previsto, viene estratto dall'autoclave e messo in forno per aumentare la sua durabilità. Il composito è quindi pronto per l'uso dopo la rifinitura e l'ispezione. È essenziale utilizzare un gas inerte per i processi in autoclave perché l'ossigeno è altamente infiammabile a temperature elevate. L'azoto è il gas più popolare perché è più sicuro, più economico e garantisce un risultato più coerente rispetto all'ossigeno [32].

I vantaggi dello stampaggio in autoclave includono [32]:

- Compositi più resistenti: l'elevata temperatura e pressione migliorano il rapporto resistenza/peso del composito. Inoltre, viene migliorata anche la resistenza al calore e ai danni chimici, rendendoli adatti per settori come l'industria militare, aerospaziale e marina.
- Compositi di qualità superiore: vengono creati prodotti altamente uniformi, con pochi difetti e scarti rispetto alle altre tecniche.
- Costi di produzione ridotti: a discapito di un elevato investimento iniziale, il processo di stampaggio in autoclave è un processo rapido, il che lo rende più conveniente rispetto a molti altri metodi di produzione. Ad esempio, lo stampaggio a iniezione di un pezzo può richiedere ore o addirittura giorni, ma lo stampaggio in autoclave viene completato in meno di un'ora.

- Produzione di prototipi più rapida: il processo di stampaggio in autoclave consente di creare rapidamente prototipi funzionali, consentendo cicli di test più brevi e accelerando lo sviluppo del prodotto.
- Peso inferiore: generalmente, per compensare l'elevato contenuto di vuoti, i produttori di compositi aggiungono ulteriore volume. Ma è necessario trovare modi per produrre prodotti più leggeri e resistenti nei settori in cui il peso aggiuntivo può essere pericoloso. Un processo ideale per questo è lo stampaggio in autoclave.
- Maggiore controllo: l'uso delle autoclavi fornisce un controllo estremamente preciso sul processo di polimerizzazione, consentendo di produrre in modo efficiente forme complesse. Le autoclavi più avanzate dispongono anche di profili di polimerizzazione programmabili per processi altamente controllabili e ripetibili.

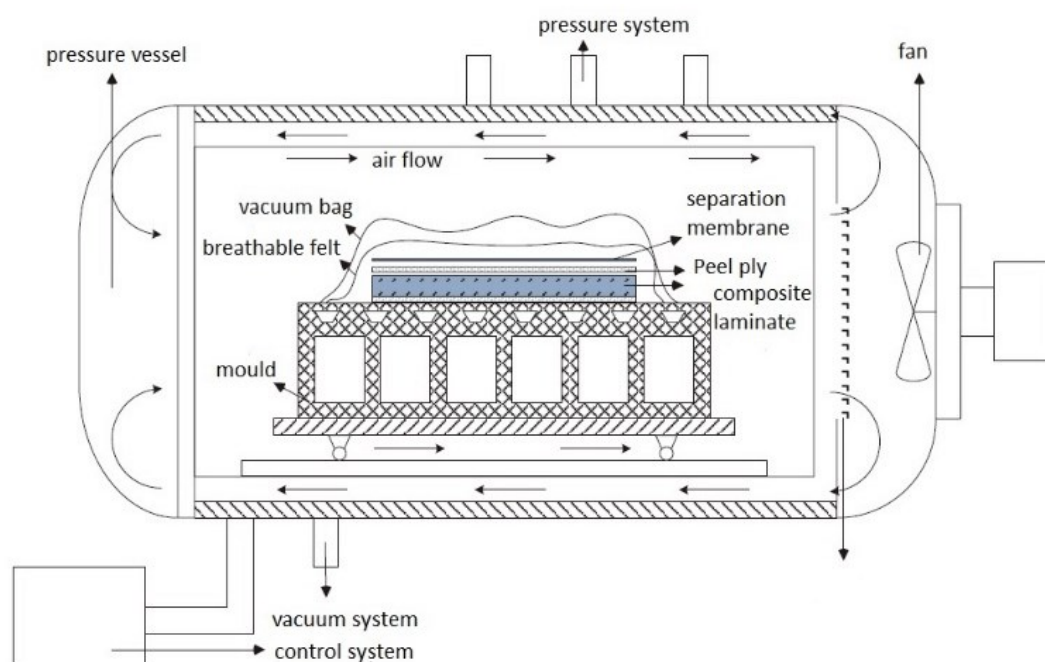


Figura 1.15. Principio del processo di stampaggio in autoclave [33]

1.6.2 Preimpregnati

Il preimpregnato o prepreg indica una tipologia di materiale composito rinforzato con fibre e appunto preimpregnati, nei quali una matrice, come ad esempio una resina epossidica, è già presente. In genere le fibre, di tipo continuo, sono disposte a formare un tessuto, mentre la matrice viene utilizzata per fissarle tra di loro ed eventualmente con altri componenti durante il processo di produzione. La matrice non viene reticolata del

tutto, in modo che sia possibile una facile manipolazione. I prepregs richiedono una conservazione a basse temperature per evitare il completamento della reticolazione, dal momento che il calore accelera la polimerizzazione. I preimpregnati possono essere ottenuti a partire dal tessuto secco con due tipologie di impregnazione, hot-melt e con solvente [34].

- Metodo di impregnazione hot-melt: il fascio di fibre viene steso per facilitare la penetrazione del fuso prima di entrare in un estrusore a croce e in una matrice, che è generalmente progettato per produrre un nastro piatto sottile o preimpregnato. Per completare il processo di impregnazione, le fibre rivestite vengono sottoposte a calore e pressione. A causa dell'elevata viscosità della maggior parte dei materiali termoplastici, l'impregnazione hot melt dei tessuti risulta un procedimento difficile ed è tipicamente limitata a larghezze ridotte [34].

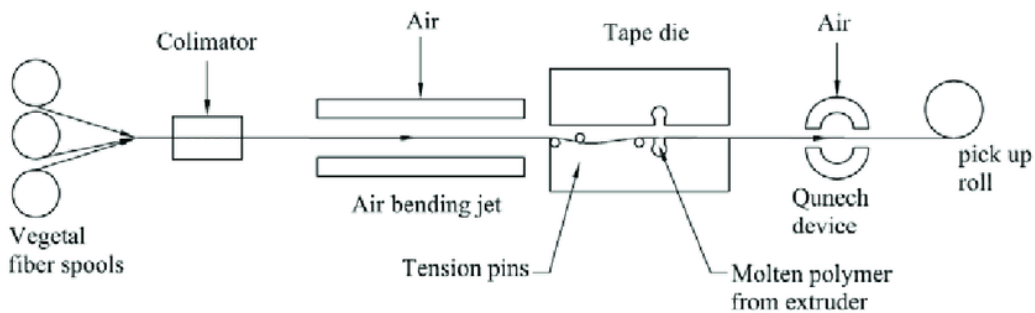


Figura 1.16. Schema del processo di impregnazione hot-melt [35]

- Metodo di impregnazione con solvente: la concentrazione e la temperatura del polimero possono essere regolate nell'impregnazione a solvente, che viene utilizzata principalmente con polimeri amorfi, per fornire viscosità significativamente inferiori rispetto a quelle disponibili tramite l'impregnazione hot-melt. Ciò migliora il percorso della soluzione per l'impregnazione del tessuto. Dopo aver attraversato un bagno del polimero in soluzione, il materiale viene fatto passare attraverso rulli che controllano l'assorbimento della soluzione. Quindi, il materiale impregnato passa attraverso un'unità di evaporazione/recupero del solvente. Sebbene l'obiettivo sia quello di ottenere la rimozione totale del solvente, questo risulta difficile nella pratica. Ciò significa che durante la fabbricazione è necessario prestare attenzione per evitare il rilascio di sostanze volatili che possono causare la formazione di vuoti [34].

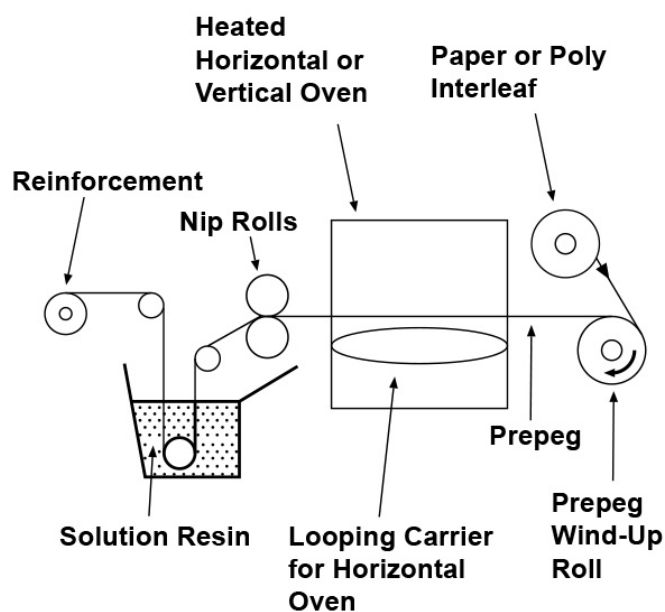


Figura 1.17. Schema del processo di impregnazione con solvente [36]

1.7 Effetto di vari parametri sulle proprietà

Le proprietà dei compositi rinforzati con fibre di lino dipendono fortemente da vari aspetti, che vanno tenuti in considerazione in fase di progettazione, produzione ed utilizzo del materiale. Quella che segue è un elenco sintetico dei principali fattori che possono influire appunto sulle caratteristiche [37].

1.7.1 Frazione peso/volume delle fibre

La quantità di fibra, insieme alle proprietà dei costituenti, ha un impatto significativo sulle prestazioni meccaniche di un composito rinforzato con fibra naturale. In genere, aumentare la quantità di fibre può portare a miglioramenti nelle proprietà come il modulo/resistenza alla trazione, flessione e la resistenza all'urto [38]. Tuttavia, esiste un carico massimo di fibre al di sopra del quale le proprietà di un composito possono peggiorare. Ciò è dovuto al significativo aumento della porosità, che può essere causata dalla scarsa impregnazione e bagnabilità o dell'aumento delle interazioni tra le fibre, con conseguente trasferimento inefficace delle sollecitazioni all'interfaccia fibra/matrice. Questo trasferimento di sollecitazione inefficace provoca il cedimento prematuro di un composito a causa dell'aumento delle sollecitazioni di taglio attraverso i piani paralleli all'asse della fibra [39]. Valori ottimali di rigidità e resistenza massima sono stati ottenuti

con un contenuto di fibre del 55-65% in peso [40, 41] e del 40-50% in peso [42], rispettivamente.

1.7.2 Aspect ratio delle fibre

Le prestazioni meccaniche di un composito sono influenzate in maniera significativa anche dalla lunghezza critica della fibra (l_c) e dall'aspect ratio della fibra (l/d). La matrice trasferisce il carico in una fibra attraverso la sollecitazione di taglio tra la fibra e la matrice. Le sollecitazioni di trazione in un composito a fibre corte aumentano in tutta la lunghezza delle fibre e sono nulle alle estremità. Quindi, la lunghezza della fibra deve essere maggiore della lunghezza critica della fibra (l_c) in modo che la fibra possa rompersi in pezzi in caso di carico di trazione [43], [44].

1.7.3 Interfaccia fibra/matrice

Il legame interfacciale tra la fibra e la matrice influisce sulle proprietà meccaniche di un composito. Poiché l'interfaccia trasferisce le sollecitazioni tra le fibre e la matrice, l'incollaggio interfacciale deve essere accurato per ottenere le migliori proprietà meccaniche. La natura idrofobica della matrice e idrofila delle fibre, porta spesso a un'interazione limitata tra di loro. Ciò si traduce in uno scarso legame interfacciale che limita le prestazioni meccaniche dei compositi. I trattamenti fisici e chimici, tuttavia, possono aumentare la forza interfacciale. Lo scopo di trattamenti fisici come corona, il plasma o l'ultravioletto è quello di aumentare la rugosità della superficie della fibra e/o pulire la superficie della fibra rimuovendo la materia estranea (ad esempio, oli e cere), aumentando così l'incastro meccanico con la matrice polimerica [45]. Nei trattamenti chimici, alcali, acetile, silano, isocianato, polimeri innestati con anidride maleica e così via sono utilizzati come agente di accoppiamento o compatibilizzante tra la fibra e la matrice. È quindi possibile ottenere migliori proprietà meccaniche dei compositi utilizzando vari trattamenti chimici. Tuttavia, i trattamenti superficiali delle fibre possono danneggiare la struttura delle fibre a causa della torsione e dell'assottigliamento della fibra trattata, e quindi la fibra trattata è più fragile di quella non trattata [46]. Il trattamento superficiale delle fibre può anche essere costoso e/o tossico. Quindi può perdere l'aspetto ecologico a basso costo delle fibre vegetali.

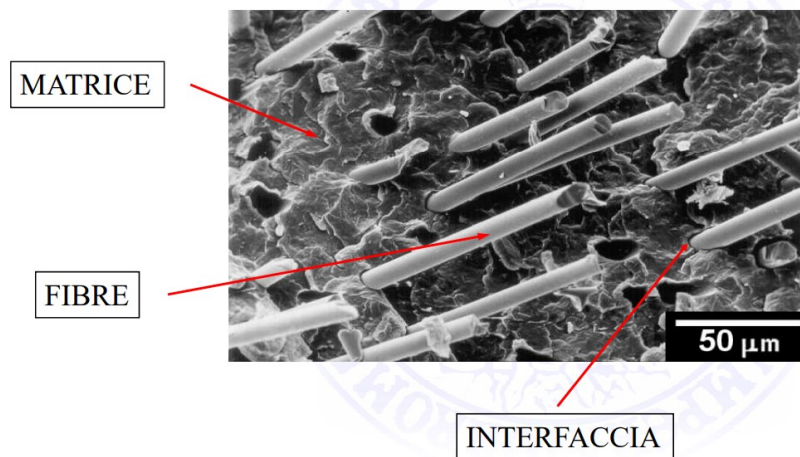


Figura 1.18. Rappresentazione di fibre, matrice e interfaccia [47]

1.7.4 Orientamento delle fibre

Le massime proprietà meccaniche di un composito possono essere ottenute quando l'orientamento delle fibre agisce lungo la direzione del carico applicato [48]. Queste proprietà diminuiscono all'aumentare dell'orientamento della fibra rispetto al carico applicato. Inoltre, i compositi a base di fibre allineate mostrano proprietà meccaniche più elevate rispetto ai compositi a fibre orientate in modo casuale. Tuttavia, è spesso difficile allinearsi con le fibre vegetali discontinue rispetto alle fibre sintetiche continue. I filati in fibra vegetale continua possono essere prodotti tramite filatura con una macchina tessile tradizionale. Tuttavia, durante il processo di filatura può essere indotto un certo grado di torsione nelle fibre.

1.7.5 Manifatturiero

Ad oggi, sono state sviluppate varie tecniche di produzione (ad esempio, stampaggio a compressione, stampaggio a iniezione, insaccamento sottovuoto, preimpregnazione con consolidamento in autoclave e stampaggio a trasferimento di resina) per produrre compositi. Shah [49] ha rivelato che la preimpregnazione con consolidamento in autoclave è il metodo più appropriato per produrre FFRC con proprietà meccaniche ottimali. Lo stampaggio a compressione, lo stampaggio a trasferimento di resina e l'infusione sottovuoto producono FFRC con proprietà specifiche ragionevoli, mentre la tecnica di laminazione manuale può produrre un composito con proprietà moderate. Le proprietà meccaniche più scarse si trovano nei campioni stampati a iniezione. Tuttavia, le tecnologie di preimpregnazione e infusione sottovuoto di solito impiegano termoindurenti. Quando si sceglie una tecnica di produzione, è necessario prendere in

considerazione vari parametri, comprese le proprietà desiderate, le dimensioni e la forma dei compositi, le proprietà delle materie prime e i costi di produzione. La dimensione di un composito è considerata un fattore dominante per la produzione.

1.7.6 Porosità

La porosità è inevitabile per tutte le parti in composito prodotte e ha un'influenza sulle proprietà meccaniche dei compositi. La porosità negli FFRC aumenta con il contenuto di fibre [50]. È causata dalle cavità luminali e da altre caratteristiche cave all'interno delle fibre/filati, dalla bassa bagnabilità delle fibre, dalla bassa compatibilità delle fibre vegetali e dalla presenza di aria durante la lavorazione [40].

1.7.7 Effetto dell'umidità e della temperatura

Il contenuto di umidità può avere un effetto negativo sulle prestazioni meccaniche degli FFRC. In generale, il modulo di Young diminuisce e la forza aumenta con l'aumentare del contenuto di umidità, mentre la forza diminuisce all'aumentare della temperatura [42]. L'assorbimento d'acqua è stato misurato al 7-12% (al 65% di umidità relativa) delle fibre di lino rispetto alle fibre di lino essiccate a causa della loro composizione chimica [51], con conseguente gonfiore e diminuzione della rigidità [52], [53]. La percentuale di assorbimento di umidità aumenta all'aumentare del contenuto di fibre a causa dell'elevato contenuto di cellulosa e vuoti [54], [55]. Con un aumento dell'umidità relativa dal 30 al 90%, la riduzione dei moduli statici e dinamici dei compositi in fibra di lino è rispettivamente del 35,4% e del 19,4% [56]. L'assorbimento d'acqua aumenta lo smorzamento e riduce i moduli di flessione dei compositi in fibra di lino/resina epossidica, come indicato in [57]. Un'osservazione simile è stata riportata da Berges et al. [58].

1.7.8 Effetto di altri fattori

Le fibre vegetali hanno proprietà molto diverse, anche per lo stesso tipo. La variazione delle proprietà può essere attribuita alla variazione delle composizioni microstrutturali delle fibre, che determinano la qualità delle fibre. Tuttavia, le composizioni microstrutturali delle fibre sono influenzate dalle condizioni di crescita delle piante (il tipo di specie, il luogo di crescita, il clima, il suolo e l'agricoltura), dall'estrazione delle fibre (maturità), dal tipo di macerazione, dal processo di decorticazione e dalle condizioni di cardatura, dalla posizione delle fibre nella pianta (diversa sezione trasversale delle fibre

in punti diversi) e dalla lavorazione delle fibre (ad esempio, filati da fibre e poi tessuti da filati) [49], [59], [60], [61].

1.8 Degradazione dei biocompositi

La degradazione dei materiali polimerici può essere causata da una serie di fattori ambientali, tra cui la temperatura (che induce la degradazione termica), l'aria (che provoca la degradazione ossidativa), l'acqua (che provoca la degradazione idrolitica), i microbi (che provocano la biodegradazione), la luce (che provoca la fotodegradazione), i raggi UV e gli agenti chimici (che causano la corrosione). Il materiale subisce un'alterazione irreversibile a seguito di ciascuno di questi fattori, che normalmente avviene nel corso di due fasi. Le prime indicazioni di disintegrazione includono cambiamenti nelle proprietà esterne del materiale (come un cambiamento di colore), così come i suoi attributi fisici e morfologici (come un cambiamento di massa o cristallinità) o le sue proprietà meccaniche (come l'infragilimento o la frammentazione). Dopo un periodo di tempo, il materiale si scompone completamente in acqua, anidride carbonica e una varietà di altri composti inorganici (mineralizzazione) [4]. L'effetto dei fattori ambientali sulle prestazioni dei materiali compositi deve essere ben ponderato nelle fasi iniziali della progettazione e della personalizzazione dei compositi polimerici. La risposta a breve e lungo termine dei compositi a fattori ambientali può limitare l'utilità dei compositi ritardando le loro proprietà meccaniche durante il servizio [62].

1.8.1 Stabilità termica

Le fibre naturali hanno una limitata stabilità termica, che ne preclude l'impiego in alcuni processi industriali e ne limita l'uso ad applicazioni che operano a temperature moderate. Inoltre, la bassa stabilità termica aumenta la probabilità di degradazione della cellulosa e di emissioni di materiale volatile, che possono avere un impatto sfavorevole sulle caratteristiche del composito. Pertanto, le temperature che possono essere utilizzate per la lavorazione sono limitate a circa 200°C, ma è possibile utilizzare temperature maggiori per brevi periodi. Nelle applicazioni strutturali, le caratteristiche termiche sono importanti anche per cose come la trasmissione della temperatura da un'estremità all'altra, la capacità di carico a una temperatura specifica, il comportamento del materiale e la stabilità dimensionale ad alte temperature. Circa il 60% della maggior parte della degradazione

termica di NFR si è verificata tra 215 e 310°C, con un'energia di attivazione apparente di 160-170 kJ/mol [63]. La stabilità dimensionale dei compositi NFR è influenzata dalla temperatura in due modi. In primo luogo, può causare direttamente espansione o contrazione termica. In secondo luogo, può modificare il ritmo e la quantità di assorbimento dell'umidità, che a sua volta provoca gonfiore. L'aumento dell'adesione tra fibra e matrice può essere attribuito a un processo di ossidazione che si verifica durante la produzione di compositi polietilene/cellulosa, causato dal deterioramento termico di questi materiali. Questo avviene in una certa misura [4]. Studi condotti su iuta e lino hanno evidenziato come temperature sopra i 170° fanno diminuire in maniera evidente le proprietà meccaniche e la polimerizzazione [64]. Per il lino, invece, è stato mostrato che anche per un breve lasso di tempo a temperature elevate, si possa riscontrare una degradazione delle proprietà meccaniche [65]. Altri studi hanno dimostrato come il contenuto di emicellulosa e di umidità della fibra influenzino negativamente la temperatura di degradazione della cellulosa mentre una struttura cristallina migliore, legata al contenuto in cellulosa, migliori la temperatura di degradazione [66].

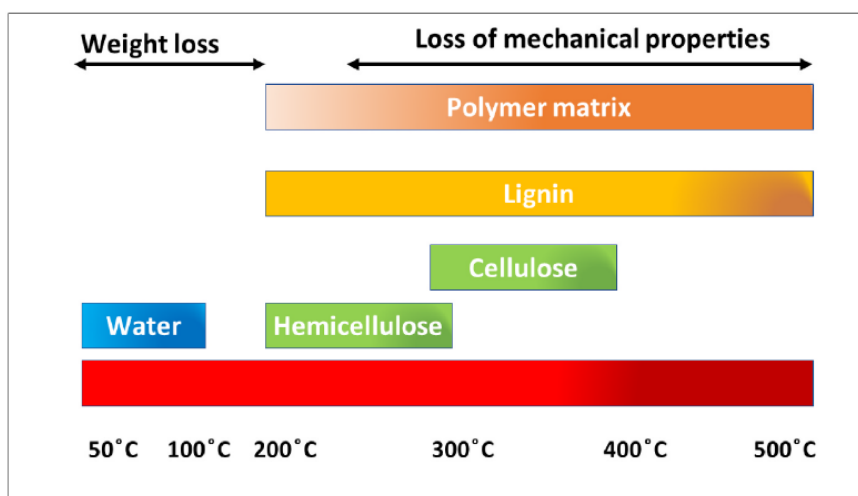


Figura 1.19. Le fasi di degradazione e il loro impatto nel composito polimerico a fibre naturali [4]

1.8.2 Contenuto di umidità

I compositi polimerici, in particolare quelli realizzati con fibre naturali e polimeri, possono assorbire l'umidità se esposti a un ambiente umido o immersi in acqua [66]. Ciò influisce sull'interazione fibra-matrice, con conseguente trasferimento inefficiente dello stress. Inoltre, la quantità di umidità che le fibre naturali possono assorbire influenza le loro caratteristiche fisiche, meccaniche e termiche [67]. È stato riportato che

l'assorbimento di umidità per i biocompositi varia in genere dallo 0,7 al 2% dopo 24 ore, dall'1% al 5% dopo una settimana e fino al 18-22% dopo diversi mesi. Questo comportamento è dovuto all'elevata componente idrofila della composizione chimica delle fibre naturali. I compositi NFR si deteriorano se esposti all'umidità a causa dell'irruvidimento superficiale causato dal rigonfiamento o dalla delaminazione delle fibre. La morfologia superficiale dei compositi che assorbono l'umidità ha una netta differenza dalla morfologia superficiale dei compositi secchi. Questa distinzione è osservabile in termini di cavità, porosità, rigonfiamento, adsorbimento nelle microfessure e scioglimento delle particelle di riempimento circostanti [68]. L'emicellulosa è l'elemento della fibra responsabile dell'assorbimento [69]. Una maggiore percentuale di emicellulosa aumenta l'assorbimento dell'umidità e la biodegradazione. Le cavità delle fibre naturali contribuiscono a ridurre la densità apparente, riducendo il peso delle fibre e aumentando la capacità di assorbire l'acqua. Inoltre, un maggior assorbimento di umidità facilita l'assalto microbico (biodegradazione). È stato rivelato che il modello di assorbimento e desorbimento a temperatura ambiente segue il comportamento di Fickian. Tale modello afferma che il processo di assorbimento dell'acqua inizia in modo lineare, per poi rallentare gradualmente fino a raggiungere la saturazione, dopo che è trascorso un periodo di tempo significativo. Quando un composito con fibre naturali è esposto all'umidità, l'acqua permea e si lega ai gruppi idrofili delle fibre, formando legami idrogeno intermolecolari e diminuendo l'interazione interfacciale tra fibra e matrice. Il processo di degradazione avviene quando il rigonfiamento delle fibre provoca stress nelle regioni di interfaccia, causando la microfessurazione della matrice intorno alle fibre gonfie. Ciò alimenta la capillarità e il trasporto tramite microfessure. Quando si produce un composito che può essere utilizzato in un clima umido, questo elemento deve essere preso in considerazione. Uno di questi è la scelta di una fibra che sia appropriata e abbia le qualità necessarie per un'elevata resistenza all'umidità. Poiché è noto che i danni indotti dall'umidità si intensificano alle alte temperature, i compositi esposti a questa situazione necessitano di un'ulteriore protezione [4]. L'aggiunta di fibre ai polimeri produce un composito più resistente ed è meno suscettibile alle fessurazioni. Con l'aumentare della quantità di fibre, tuttavia, aumenta anche il tasso di assorbimento dell'umidità. Di conseguenza, il contenuto di fibre dovrebbe essere limitato affinché il composito NFR possa essere utilizzato all'aperto per fornire la resistenza desiderata. Questo viene fatto per limitare la quantità di umidità che i compositi assorbono e aumentare la loro durata. Centrale diventa la necessità di trovare un compromesso tra la resistenza del composito e

la tendenza ad assorbire umidità. Munoz et al. [70] hanno studiato l'impatto dell'assorbimento d'umidità sulle proprietà meccaniche dei compositi bioepossidici rinforzati con lino, immergendo i campioni in acqua a temperatura ambiente. Viene mostrato che un contenuto di cellulosa più efficace fa aumentare l'assorbimento d'acqua come fa la frazione di peso delle fibre. I risultati indicano che il rigonfiamento delle fibre di lino dovuto all'assorbimento può avere un impatto favorevole sulle qualità meccaniche. La resistenza alla trazione di tutti i campioni immersi in acqua studiati è maggiore di quella dei campioni asciutti a causa dell'aumento dell'adesione interfacciale tra fibre e matrice. Le caratteristiche di flessione si abbassano con l'aumentare del contenuto di acqua. Dopo l'assorbimento d'acqua, il modulo di flessione dei provini con un contenuto di fibre più esteso diminuisce [4].

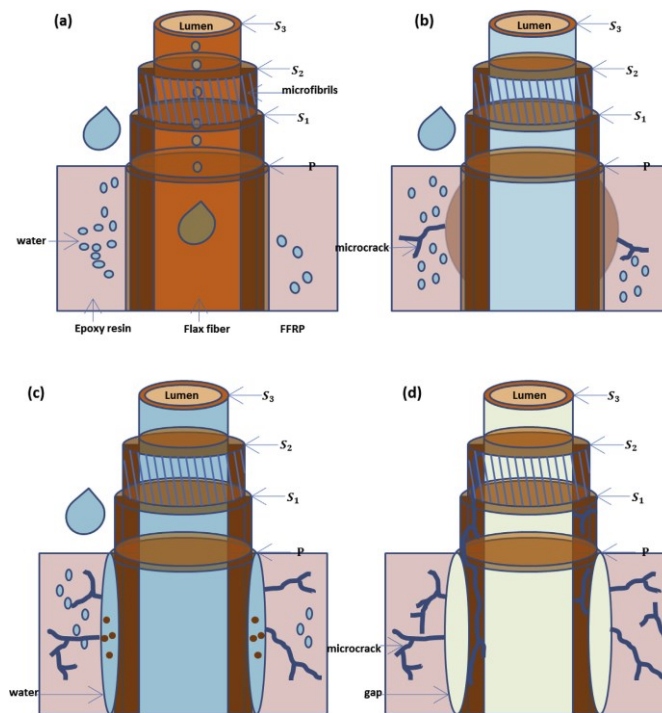


Figura 1.20. Effetto dell'assorbimento di acqua nel tempo: a) attraverso la diffusione nella matrice, l'acqua accede nell'interfaccia fibra-matrice; b) le fibre di lino mostrano un rigonfiamento. Quando diventa abbastanza grande, la matrice si incrina intorno alle fibre gonfie; c) gradualmente, pectine, emicellulose e alcune cellulose scarsamente cristallizzate all'interno delle fibre di lino iniziano a fuoriuscire, portando a una delaminazione interfacciale della matrice fibrosa; d) infine, i diversi comportamenti di rigonfiamento di ciascuno strato della parete cellulare inducono le fibre di rinforzo a dividersi e a staccarsi [71]

1.8.3 Esposizione ai raggi UV

L'esposizione dei biocompositi alla luce solare provoca la perdita di colore e di peso e il deterioramento delle proprietà meccaniche che si verifica a causa della degradazione delle fibre e della matrice. Nel caso dei biocompositi, sia le fibre naturali che la matrice polimerica assorbono i raggi ultravioletti della luce solare. Ciò porta a cambiamenti nella struttura chimica dei polimeri attraverso la scissione della catena molecolare, l'ossidazione superficiale e la scomposizione delle molecole per formare radicali attivi. L'effetto della luce solare e dell'ossigeno sui polimeri provoca gradienti di densità che portano a sollecitazioni e, in combinazione con la scissione della catena macromolecolare, provoca la propagazione delle cricche. Queste crepe causano la diffusione della luce che porta a un effetto sbiancante nell'aspetto e a un effetto negativo sulle proprietà meccaniche [72]. La lignina presente nelle fibre naturali assorbe le radiazioni ultraviolette con conseguente formazione di gruppi cromoforici, chinoni e radicali idroperossidici che causano il colore giallo associato all'invecchiamento dei polimeri. La fotodegradazione dei compositi polimerici rinforzati con fibre naturali dipende da vari fattori come la quantità di fibra, la presenza di compatibilizzanti, le tecniche di lavorazione e le condizioni atmosferiche. Generalmente è stato osservato che il tasso di ossidazione dei compositi aumenta con il contenuto di fibre e diminuisce con la presenza di compatibilizzanti. La presenza di umidità insieme alle radiazioni ultraviolette provoca una maggiore perdita di proprietà meccaniche e un cambiamento di colore [62].

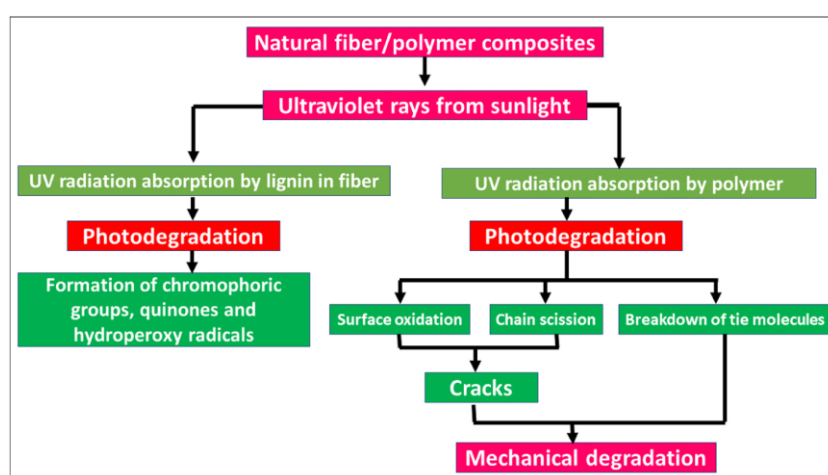


Figura 1.21. Degradazione UV del composito polimerico a fibre naturali [4]

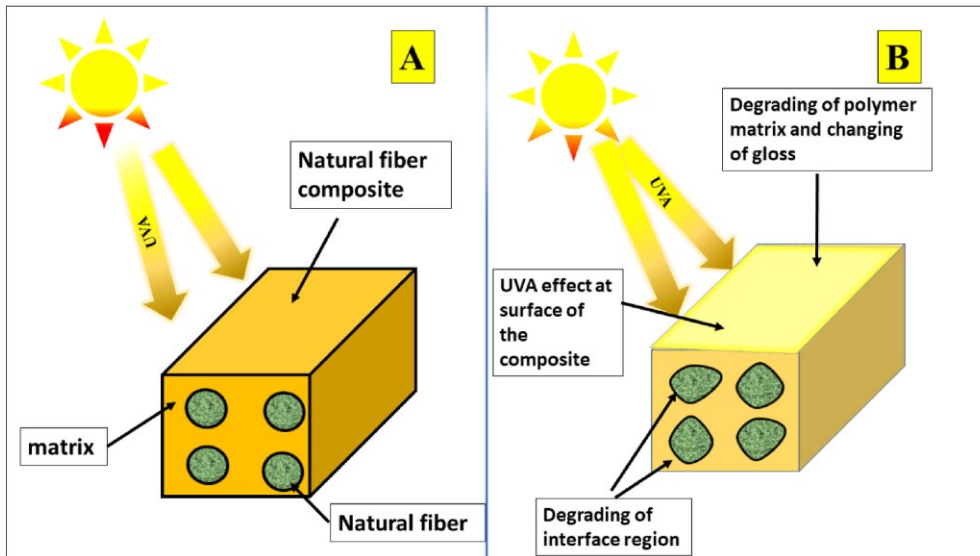


Figura 1.22. Rappresentazione schematica dei meccanismi di deterioramento causati dalle alte temperature e dalla luce ultravioletta [4]

1.8.4 Attacco biologico

L'attacco biologico ai materiali compositi polimerici consiste nella crescita fungina o nel fouling marino. La crescita fungina è possibile solo in condizioni umide e le proprietà meccaniche sono influenzate dopo un'esposizione a lungo termine a microrganismi. La degradazione dei compositi polimerici dovuta a fattori biologici dipende dalla chimica dei compositi e dalla presenza di entità acide o basiche. Le fibre naturali sono soggette all'attacco dei microbi e promuovono il tasso di degradazione nei compositi. L'effetto dell'attacco biologico sui biocompositi viene solitamente analizzato attraverso test di interrimento del suolo e test in un bioreattore. Il test di interrimento del suolo consiste nel posizionare campioni nel terreno per lunghi periodi e testare le proprietà meccaniche, i cambiamenti dimensionali e la morfologia prima e dopo l'interrimento del suolo. In un bioreattore, i campioni vengono posti in un recipiente di compostaggio contenente una miscela di compost e la percentuale di biodegradazione viene teoricamente calcolata misurando la quantità di CO₂ evoluta dal recipiente di compostaggio per un periodo di 45 giorni [62].

1.9 Danni generici

Il danno nei materiali compositi si verifica su una serie di scale di lunghezza, dal distacco microscopico della matrice fibrosa appena osservabile, alla fessurazione e delaminazione

macroscopica della matrice. La produzione di compositi può dare origine a una varietà di difetti interni. Molti di questi difetti possono fungere da siti di innesco del danno, anche se in altri casi i difetti sembrano non influire in modo significativo sulle prestazioni del composito. I difetti tipici relativi al processo includono porosità, fessurazione da ritiro e distacco della matrice di fibre a causa del ritiro della resina. Il distacco della fibra dovuto al restringimento si verifica come conseguenza di una scarsa adesione tra fibra e matrice, cioè di un'interfaccia debole. Diversi metodi di produzione possono promuovere diversi difetti legati al processo, ad esempio, il layup manuale ha in genere un alto livello di porosità rispetto ai processi sottovuoto [73].

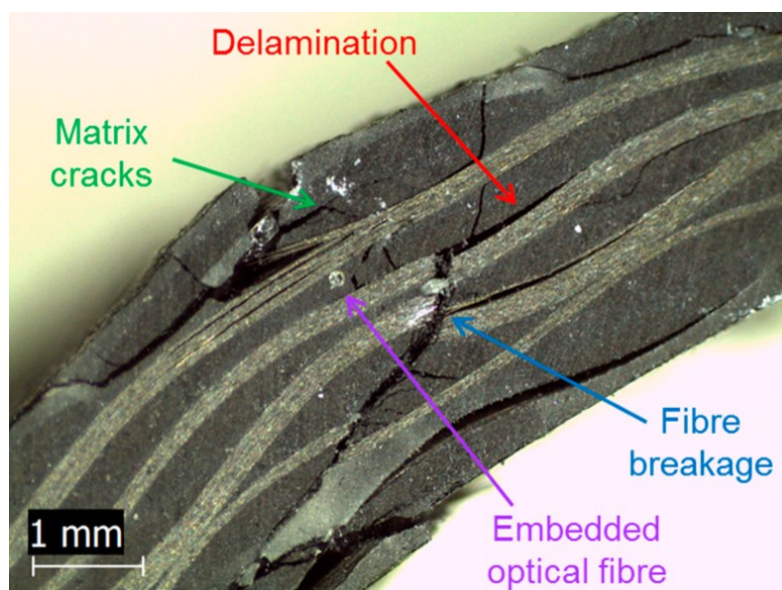


Figura 1.23. Principali tipologie di danni [74]

1.9.1 Distacco tra fibra e matrice (*Debonding*)

I materiali compositi ottengono la maggior parte delle loro proprietà benefiche da un forte legame tra il rinforzo forte e rigido e la matrice, più debole e meno rigida. Chiaramente, il primo tipo di danno che può verificarsi è costituito da difetti di fabbricazione. Tuttavia, a condizione che ci sia una buona bagnatura tra la matrice e le fibre e che non sia presente porosità, è raro che non si formi un buon legame tra le fibre e la matrice. Di conseguenza, a parte le crepe causate dal ritiro della resina o dalle sollecitazioni termiche generate durante il raffreddamento (o una combinazione di entrambi), il carico termomeccanico è normalmente la ragione del distacco tra fibra e matrice. Tali difetti sono impossibili da osservare ad occhio nudo e, anche con la microscopia ottica o altri tipi di microscopia, sono spesso difficili da rilevare. Per il distacco tra fibra e matrice, in genere devono essere

considerati due tipi di carico. Il caso più facilmente comprensibile è quando il distacco si verifica a causa di un carico applicato perpendicolarmente alla direzione della fibra. La figura 1.24 (a) mostra uno schema di un laminato $0^\circ/90^\circ/0^\circ$, con distacco tra fibra e matrice che si sviluppa come conseguenza del caricamento parallelo agli strati a 0° . La figura 1.24 (b) mostra la coalescenza dei legami in una fessura. Un approccio semplicistico a questo tipo di danno è quello di considerare che il distacco è correlato all'ingrandimento medio della deformazione nella matrice tra due fibre che si verifica perché il modulo di Young della fibra è maggiore rispetto al modulo di Young della matrice [73].

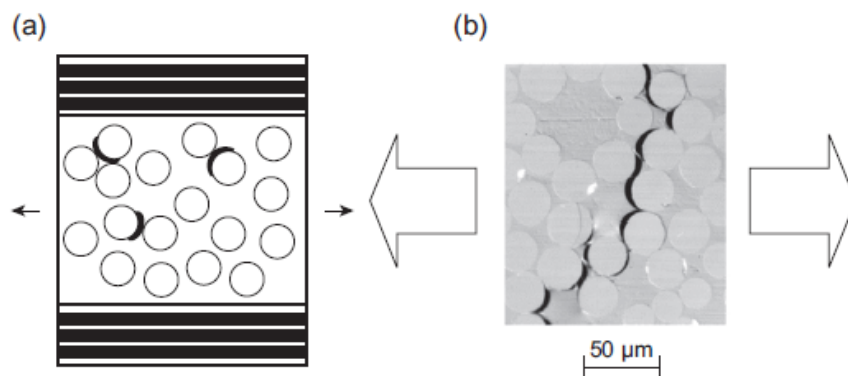


Figura 1.24 a) Schema di un laminato $0^\circ/90^\circ/0^\circ$ con sviluppo del distacco, b) Coalescenza del distacco fibre/matrice in una fessura [73]

1.9.2 Fessurazione della matrice (Matrix cracking)

La fessurazione della matrice (spesso chiamata fessurazione trasversale quando si verifica su strati a 90°) è probabilmente il tipo più grave di danno da sviluppare in un materiale composito. Oltre a ridurre le proprietà meccaniche dei materiali compositi, porta anche ad altri tipi di danni che possono rivelarsi fatali per il componente, vale a dire il raggruppamento localizzato di fratture e/o delaminazione delle fibre. Il precursore della fessurazione della matrice è il distacco della matrice delle fibre in strati fuori asse, come già descritto. Sotto carico quasi statico o di fatica, i vari distacchi fibra/matrice, che si formano intorno alle fibre, si legano per formare una cricca macroscopica visibile ad occhio nudo. Le cricche della matrice normalmente si estendono attraverso lo spessore dello strato ma non si estendono necessariamente attraverso la larghezza del provino o del componente. Spesso iniziano dai bordi liberi di un provino in cui lo stato di sollecitazione differisce da quello lontano dal bordo. Di conseguenza, se la

caratterizzazione dell'innescò della cricca in assenza di bordi liberi è auspicabile, è preferibile utilizzare provini senza bordi liberi. Per caratterizzare l'entità del danno da fessurazione della matrice e la sua relazione con i cambiamenti nelle proprietà del composito, è necessaria una quantificazione delle cricche. Per le cricche che si estendono per tutta la larghezza di un provino planare piatto, una semplice misura utilizzata è il numero di cricche per unità di lunghezza del provino, spesso chiamata D (la densità della cricca). Tuttavia, quando le cricche sono discontinue, è spesso utile una misura equivalente, cioè l'area fessurata per unità di volume degli strati fessurati. Lo sviluppo di danni da fessurazione della matrice, sia in carico quasi-statico che in carico ciclico, porta a riduzioni di rigidità nei laminati a causa del danneggiamento, oltre ad altre variazioni delle proprietà meccaniche facilmente misurabili [73].

1.9.3 Frattura della fibra

I compositi rinforzati con fibre sono prodotti da fasci di fibre e la deformazione a rottura di ciascuna fibra all'interno del fascio non sarà la stessa. Ciò è dovuto alle dimensioni diverse (diametro) delle fibre, ai difetti introdotti nelle fibre durante la produzione della fibra e ai difetti introdotti durante la produzione del composito (ad esempio, graffi accidentali sulla superficie della fibra). Quando tali fibre vengono utilizzate per un composito, si fratturano a diversi valori della deformazione applicata, producendo generalmente fratture isolate delle fibre. A sollecitazioni più elevate, le concentrazioni di stress localizzate causate da fratture isolate delle fibre possono indurre cedimenti nelle fibre adiacenti, portando ad un accumulo di fratture delle fibre e cedimenti compositi. Questo è più facile da descrivere che da modellare: il modo preciso in cui le singole fratture delle fibre si moltiplicano per produrre un cedimento composito (sotto qualsiasi tipo di carico termomeccanico) è difficile da prevedere. Tuttavia, quando esistono altre modalità di danno in un laminato composito, come il danno da fessurazione della matrice, le concentrazioni di stress risultanti possono portare a fratture localizzate delle fibre [73].

1.9.4 Delaminazione

La delaminazione è un meccanismo critico di cedimento nei compositi a matrice polimerica rinforzata con fibre ed è uno dei fattori chiave che differenziano il loro comportamento da quello delle strutture metalliche. È causato da elevate sollecitazioni interlaminari in combinazione con la resistenza lungo il piano tipicamente molto bassa. Il fenomeno si verifica perché le fibre che giacciono nel piano di un laminato non

forniscono rinforzo attraverso lo spessore, e quindi il composito si affida alla matrice relativamente debole per trasportare carichi in quella direzione. Ciò è aggravato dal fatto che le resine della matrice sono in genere piuttosto fragili. Anche in presenza di fibre continue nella direzione di carico, la delaminazione può comunque produrre grandi riduzioni di resistenza, soprattutto quando gli strati dello stesso orientamento sono bloccati insieme [75].

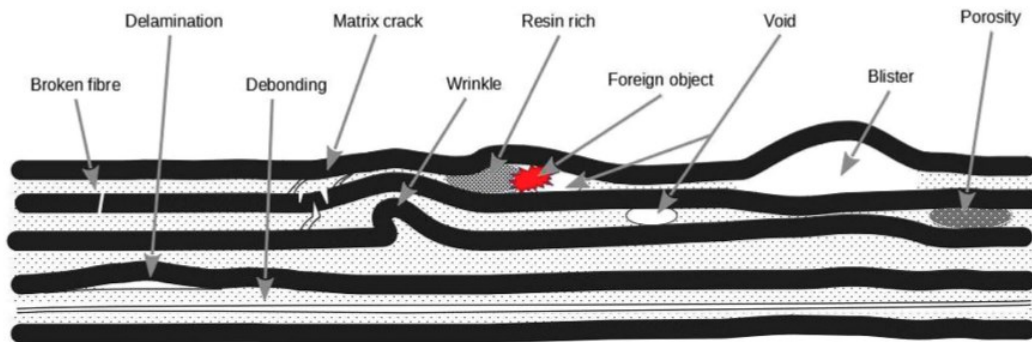


Figura 1.25. Rappresentazione grafica dei vari difetti e danni [74]

2 Stato dell'arte

2.1 Proprietà compositi in fibra di lino e resina epossidica

In questo capitolo sono riportati diversi valori trovati da un'analisi dello stato dell'arte, riguardanti le proprietà di trazione, flessione, taglio interlaminare (ILSS) e valori della temperatura di transizione vetrosa (Tg). Sono stati presi in considerazione compositi costituiti da resina epossidica e rinforzati con varie tipologie di tessuti in lino. I dati sono riferiti a compositi non ancora esposti agli effetti dell'invecchiamento.

2.1.1 Trazione e Flessione

Tabella 2.1. Proprietà meccaniche di compositi in fibra di lino e matrice epossidica [37]

<i>Fibre</i>	<i>Contenuto % di fibre</i>	<i>Modulo Trazione [GPa]</i>	<i>Resistenza Trazione [MPa]</i>	<i>Modulo Flessione [GPa]</i>	<i>Resistenza Flessione [MPa]</i>	<i>Processo</i>	<i>Fonte</i>
Flax yarn (aligned)	~31 (wt)	15	160	15	190	Hand layup (knitted yarn)	[76]
Flax silver (biaxial/major axis)	~46 (wt)	17	200	13	194	Wrap spun flax silver, vacuum infusion	[77]
Ariane flax UD	40 (V)	28	133	17.7	218	Alkali treated, autoclave	[78]
Flax (woven)	54 (V)	8.96	115.8	6.21	131.3	Hand layup	[79]
Flax UD	50 (V)	28.7	360	20.31	219.56	Vacuum infusion	[80]
Flax fabric (woven)	50 (V)	7.6	90	-	-	RTM	[81]
Flax prepreg (woven)	60 (V)	33.1	357	-	-	Pre-impregnated	[82]
Flax yarn (aligned)	40 (V)	28	133	-	-	Autoclave	[83]

2.1.2 Taglio interlaminare (ILSS)

In uno studio condotto da Goutianos et al. [84] sono state valutate le proprietà di taglio interlaminare (ILSS) di diversi compositi costituiti da fibre di lino e varie resine. Per produrre i laminati compositi è stato utilizzato lo stampaggio a trasferimento di resina (RTM). La resistenza al taglio interlaminare è stata determinata secondo le norme ASTM D4475-85. Come previsto, una performance migliore è stata osservata nel caso della resina epossidica, dove è stato riscontrato un ILSS di circa 30 MPa. Questi valori indicano un ragionevole livello di adesione tra le fibre di lino e la matrice. Le resine epossidiche sono note per avere migliori proprietà adesive rispetto al poliestere e altri tipi di resine. Anche Petrucci et al. [85] hanno eseguito test su compositi di resina epossidica con fibre di lino. Questi laminati sono stati prodotti per infusione sottovuoto. Meredith et al. [86] hanno analizzato le proprietà a taglio interlaminare di diversi laminati in lino e matrice epossidica. Questi due ultimi studi sono stati eseguiti seguendo la norma ASTM D2344. I risultati dei test ILSS eseguiti in questi studi sono riportati in tabella 2.2.

Tabella 2.2. Risultati di prove di taglio interlaminare su compositi con rinforzo in lino

<i>Studio</i>	<i>Fibra</i>	<i>Matrice</i>	<i>ILSS [MPa]</i>	<i>Fonte</i>
Goutianos et al.	Tessuto di lino monoassiale	Epossidica	~30	[84]
Petrucci et al.	Tessuto di lino biassiale	Epossidica	~16	[85]
Meredith et al.	Lino 2x2 Twill 200g/m ²	Epossidica	10,7	[86]
	Lino 2x2 Twill 420g/m ²		16,4 ÷ 23,3	

2.1.3 Proprietà viscoelastiche

Per quanto riguarda i valori della temperatura di transizione vetrosa, nella Tab8 sono riportati i risultati di un'analisi DMA, condotta da S.C. Das et al. [87], di un composito costituito da un tessuto in lino unidirezionale come rinforzo e una resina epossidica di origine sintetica come matrice. La tecnica di produzione utilizzata è wet lay-up seguita da compressione.

Tabella 2.3. Proprietà viscoelastiche di composito in fibra di lino e resina epossidica [87]

<i>E'</i> (GPa) at 30 °C	Peak of Tan delta	Tg from tan delta (°C)
21.99 ± 2.19	0.187 ± 0.01	75.53 ± 1.20

Nella tabella 2.4 sono riportati i valori di Tg a seguito di un'analisi DMA condotta da A.S. Ismail, M. Jawaid, N.H. Hamid et al. [88], di un composito formato da un tessuto di lino di tipo plain weave e resina biofenolica/epossidica. Sono stati analizzati i risultati di diversi compositi con diversi contenuti in peso di fibre. I compositi sono stati prodotti mediante tecnica di compression molding.

Tabella 2.4. Tg a diversi contenuti (wt) di fibre [88]

Contenuto di fibre (wt)	Peak of Tan delta	Tg from Tan delta (°C)
20%	0,43	82,55
30%	0,34	82,92
40%	0,26	84,58
50%	0,23	73,92

Il picco tan delta diminuisce con l'aumentare del carico di fibre. La diminuzione del picco è spiegata dal fatto che all'aumentare del carico di fibre, la mobilità molecolare e il volume libero diminuiscono.

2.2 Invecchiamento accelerato

I test di invecchiamento accelerato cercano di simulare l'ambiente in cui sarà utilizzato il materiale. Queste tipologie di prove consentono di valutare l'eventuale degrado indotto dall'effetto, anche sinergico, di due o più fattori climatici, tra cui temperatura, umidità, irraggiamento e contatto prolungato con olio e agenti chimici. In fase di sviluppo, progettazione e qualifica di un prodotto, è essenziale tenere conto delle varie condizioni ambientali a cui il componente sarà sottoposto. In effetti, il materiale è fortemente stressato da fattori come temperatura, sbalzi climatici, umidità, radiazione solare e radiazione ultravioletta [89].

In questo lavoro verranno utilizzate due differenti tipologie di strumenti per l'invecchiamento accelerato: la camera climatica e lo xenon test.

Tabella 2.5. Stato dell'arte dell'invecchiamento accelerato su compositi lino/epossidici

<i>Fibre</i>	<i>Resina</i>	<i>Processo</i>	<i>Invecchiamento</i>	<i>Fonte</i>
Dry UD flax fabric 180	Petroleum-based epoxy resin system	Wet lay-up and compression	12 h cycle, 56 days, ASTM G154-16 (0.8 W/m ² , λ≈340 nm, 60°C): <ul style="list-style-type: none"> • 6 h of irradiation • 4 h of water condensation at 40 °C • 2 h of water spray at room temperature 	S.C. Das et al. [87]
Bidirectional woven flax fabric	Epoxy resin	Hand layup process	Fluorescent UV light in an accelerated weathering chamber, 1500h, ASTM D4329-99: <ul style="list-style-type: none"> • 12 h of UV light exposure at 60 °C • Place at room temperature for 3h • Spraying water and exposed to UV light for 6h at 60°C • Place at room temperature for 3 h before the next cycle 	L. Yan et al. [90]
Unidirectional flax fiber	Epoxy resin, reticulated by an amine hardener	Thermo-compression	Climatic chamber, 7 days cycle (55°C) <ul style="list-style-type: none"> • 3.5 days humidification phase at 90 ± 1% RH • 3.5 days drying phase at 40 ± 1% RH. Ageing durations are 1 week, 1 month, 2 months, 6 months and 1 year	L. Van Schoors et al. [91]
Unidirectional flax fabric (200g/m ²)	Epoxy system	Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM)	Hydrothermal ageing, 17 weeks, ASTM-D5229 Immersion into deionized water at 23°C, 37.8°C and 60°C	Y. Li e B. Xue [71]

2.2.1 Assorbimento di umidità e rigonfiamento

Nello studio di L. Yan et al. [90], i test di assorbimento dell'umidità e di rigonfiamento dello spessore sono stati eseguiti in conformità alla norma ASTM D570-98. I campioni controllati (senza agenti atmosferici) e invecchiati sono stati immersi in acqua per 2 ore e 24 ore per il test. L'assorbimento di umidità dei compositi dopo l'immersione in acqua è stato determinato dall'aumento di peso rispetto al peso secco. Il rigonfiamento dello

spessore è stato determinato dal rigonfiamento dello spessore rispetto allo spessore iniziale dei campioni prima dell'immersione in acqua [90].

Tabella 2.6. Assorbimento e rigonfiamento di provini controllati e invecchiati [90]

<i>Provini</i>	<i>Assorbimento dopo 2h (%)</i>	<i>Assorbimento dopo 24h (%)</i>	<i>Rigonfiamento dopo 2h (%)</i>	<i>Rigonfiamento dopo 24h (%)</i>
Controllati	3,1 ± 0,2	6,5 ± 0,4	0,53 ± 0,02	0,76 ± 0,05
Invecchiati	3,5 ± 0,4	7,9 ± 0,5	0,62 ± 0,04	0,92 ± 0,08

I risultati degli studi condotti da Y. Li e B. Xue [71] sono mostrati in figura 2.1 e figura 2.2. Dai dati sperimentali, si può vedere che l'assorbimento di acqua del materiale, a diverse temperature, ha mostrato fondamentalmente un comportamento a due stadi: una parte iniziale lineare seguita da un plateau di equilibrio [71].

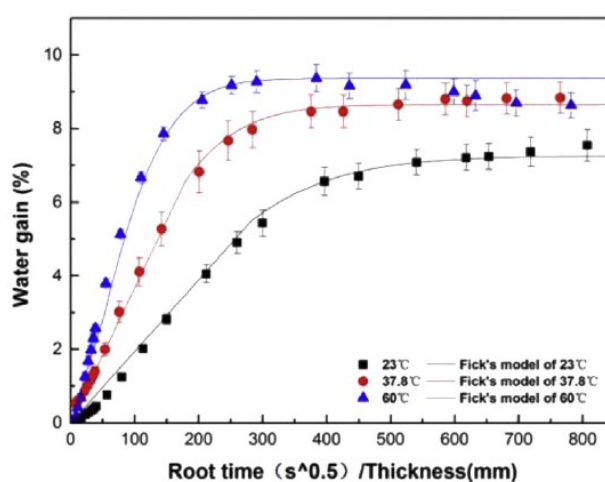


Figura 2.1. Evoluzione dell'assorbimento d'acqua dei FFRP invecchiati a 23°C, 37,8°C e 60°C [71]

In figura 2.2 vengono mostrati i cambiamenti delle aree della sezione trasversale dei provini (2,5mm spessore). Si può notare che le dimensioni dei compositi sono aumentate all'inizio dell'immersione, per poi stabilizzarsi. Mentre per gli esemplari invecchiati a 60°C, è stata osservata una piccola diminuzione dell'area della sezione trasversale. Si può dedurre che la variazione dimensionale degli FFRP è fortemente correlata all'assorbimento di umidità e alla temperatura [71].

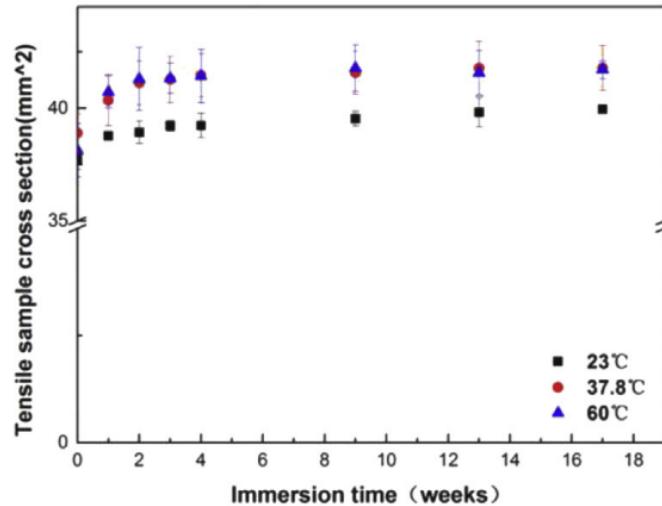


Figura 2.2. Evoluzione del rigonfiamento dei FFRP invecchiati a 23°C, 37,8°C e 60°C [71]

2.2.2 Proprietà a flessione e trazione

Nello studio condotta da S.C. Das et al. [87], sono state valutate le proprietà flessionali di un composito lino/epossidico (FFRP1). Dopo un invecchiamento accelerato di 56 giorni, la resistenza alla flessione del composito di lino è scesa di circa il 25%. Per quanto riguarda il modulo a flessione, è diminuito in modo simile alla resistenza alla flessione. Ha subito un calo del 22% circa [87].

Tabella 2.7. Proprietà flessionali a diversi tempi d'invecchiamento [87]

Tempo (giorni)	Resistenza a flessione [MPa]	Modulo a flessione [GPa]	Deformazione (%)
0	261,83 ± 1,18	26,65 ± 0,46	1,78 ± 0,03
7	186,92 ± 7,76	17,94 ± 0,63	2,93 ± 0,13
14	185,38 ± 5,72	18,23 ± 0,79	2,61 ± 0,16
28	198,76 ± 4,58	18,52 ± 0,51	2,80 ± 0,11
56	196,05 ± 3,55	20,82 ± 0,30	2,11 ± 0,08

Sempre nello studio di L. Yan et al. [90], sono state valutate anche le proprietà a trazione e flessione. Sia le proprietà di trazione che quelle flessionali dei compositi epossidici si sono degradate dopo 1500 ore di esposizione. Rispetto ai campioni controllati, la

resistenza a trazione/modulo/deformazione si sono ridotti rispettivamente del 29,9%, 34,9% e 31,1%. La riduzione di resistenza, modulo e deformazione sono state rispettivamente di 10,0%, 10,2% e 13,7%, mostrando che l'effetto negativo dell'esposizione è più pronunciato per le proprietà di trazione [90].

Tabella 2.8. Proprietà a trazione e flessione del composito di lino/epossidico a diversi tempi di esposizione [90]

<i>Tempo [h]</i>	<i>Resistenza Trazione [MPa]</i>	<i>Modulo Trazione [GPa]</i>	<i>Deformazione Trazione (%)</i>	<i>Resistenza Flessione [MPa]</i>	<i>Modulo Flessione [GPa]</i>	<i>Deformazione Flessione (%)</i>
0	115,8	8,96	2,96	131,3	6,21	4,23
500	93,8	6,63	2,45	123,4	5,84	3,92
1000	89,2	6,01	2,32	114,2	5,71	3,88
1500	82,5	5,66	2,04	118	5,52	3,65

2.2.3 Taglio interlaminare (ILSS)

La figura 2.3 (Y. Li, B. Xue) mostra la variazione della resistenza al taglio interlaminare con l'aumentare del tempo di immersione. Si può vedere che la resistenza al taglio ha avuto un moderato aumento all'inizio, poi è scesa gradualmente e alla fine si è stabilizzata. Pertanto, la resistenza al taglio interlaminare è diminuita notevolmente quando l'acqua è stata assorbita abbondantemente. Quando il contenuto di umidità si è avvicinato alla saturazione nei materiali, la resistenza al taglio ha mostrato una stabilizzazione. Inoltre, nella fase di invecchiamento successivo a 37,8°C e 60°C, quando le pectine, le emicellulose ed alcune cellulose poco cristallizzate delle fibre di lino si sono disciolte in acqua, la resistenza al taglio interlaminare è diminuita ancora di più [71].

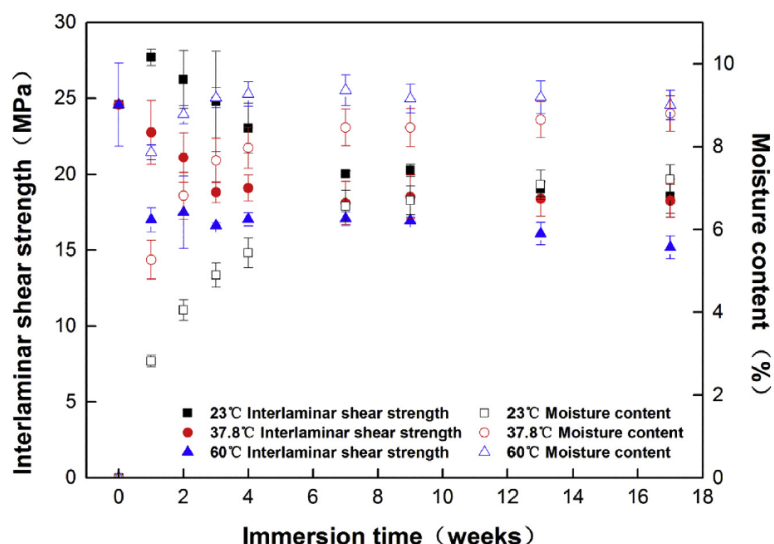


Figura 2.3. Evoluzione della resistenza a taglio interlaminare e contenuto di umidità del composito FRP a 23°C, 37.8°C e 60°C [71]

2.2.4 Variazione della T_g

I valori riportati in tabella 2.9 sono stati presi dallo studio di S.C. Das et al. La diminuzione dei valori di E^I è stata attribuita all'effetto degli agenti atmosferici. Ciò corrisponde a fotodegradazione, fessurazione della matrice, rigonfiamento, ecc. Invece il miglioramento dei valori di E^I è giustificato dall'effetto del post-curing residuo (reticolazione aggiuntiva), o al risultato di una maggiore cristallinità nel sistema polimerico. Anche l'aumento del valore della T_g viene giustificato dai fenomeni di post-curing o da un effetto di indurimento del polimero [87].

Tabella 2.9. Proprietà viscoelastiche di campioni invecchiati a diverse fasi [87]

<i>Tempo (giorni)</i>	<i>E^I [GPa] a 30°C</i>	<i>Picco di tan delta</i>	<i>T_g da max di tan delta [°C]</i>
0	21,99 ± 2,19	0,187 ± 0,01	75,53 ± 1,20
7	17,24 ± 0,83	0,154 ± 0,01	79,05 ± 1,28
14	15,79 ± 1,41	0,149 ± 0,01	78,21 ± 1,99
28	14,64 ± 3,61	0,124 ± 0,01	85,67 ± 3,44
56	17,20 ± 1,84	0,112 ± 0,01	83,88 ± 2,12

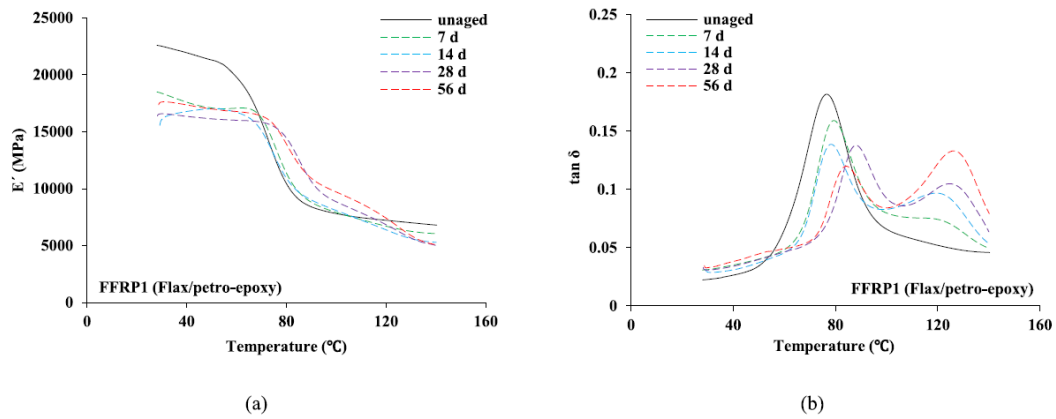


Figura 2.4. Le curve E' e $\tan \delta$ in funzione della temperatura e del periodo di invecchiamento [87]

Nello studio condotto da L. Van Schoors et al. è stata utilizzata l'analisi calorimetrica (DSC) per determinare la temperatura di transizione vetrosa (T_g). L'acqua a contatto con la matrice, durante l'invecchiamento, può portare a modificazioni chimiche (non reversibili) e/o fisiche (plastificazione), che spiegherebbero la diminuzione della T_g . Per identificare i fenomeni legati all'acqua, è stata studiata l'evoluzione della T_g in funzione dell'assorbimento d'acqua del composito durante l'invecchiamento. A tal fine, i campioni sono stati pesati dopo ogni periodo di invecchiamento. Come illustrato in figura 2.5, l'evoluzione della T_g in funzione dell'assorbimento d'acqua è lineare. Sembra quindi che la diminuzione di T_g sia principalmente indotta da una plastificazione del reticolo cristallino [91].

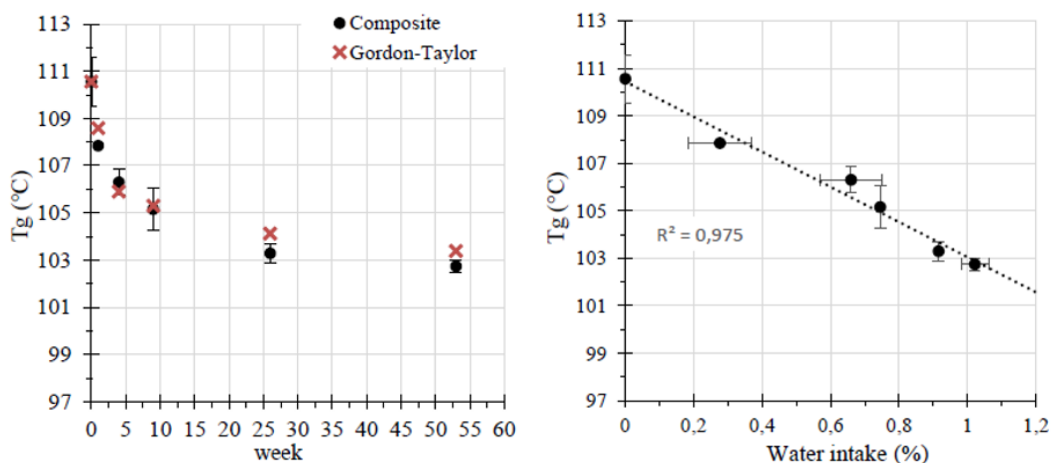


Figura 2.5. Evoluzione della T_g in funzione del tempo e del contenuto d'acqua [91]

Nello studio condotto da V. Fiore et al. [92], è stato utilizzato un tessuto di lino bidirezionale ed una matrice epossidica. È stata impiegata la tecnica di insaccamento sottovuoto, seguita da una polimerizzazione a temperatura ambiente per 24 ore e successiva post-polimerizzazione a 50°C per 8 ore. L'invecchiamento è stato condotto seguendo la normativa ASTM B117, tramite l'utilizzo di una camera climatica. I campioni sono stati invecchiati ad una temperatura di 35°C, per una durata di 2 mesi. Caratterizzata dalla spruzzatura di nebbia salina con una soluzione di NaCl al 5%. È stato riscontrato che con l'aumentare del tempo d'invecchiamento, i laminati subiscono un decremento dei valori di Tg e un incremento dell'altezza di picco della curva tan delta. Ciò significa che l'esposizione a condizioni ambientali critiche porta ad un incremento della mobilità interna (ovvero la mobilità delle catene polimeriche) e ad una debole adesione tra fibre e matrice. I compositi in lino subiscono un decremento della temperatura di transizione vetrosa, a causa della debole adesione interfacciale fibra/matrice. In particolare, confrontando i campioni non invecchiati e quelli invecchiati per 60 giorni, il decremento di Tg è pari a 21,3 °C (da 120,9 °C a 99,6 °C) [92].

3 Materiali e Metodi

In questo capitolo sono presentati ed esaminati i materiali, le procedure di preparazione dei laminati compositi e le varie tipologie di test. Questo lavoro di tesi, come già introdotto, si è concentrato nella valutazione e nell'analisi degli effetti del degrado dovuto all'invecchiamento accelerato, mediante l'esecuzione di test meccanici e dinamiche meccaniche. La scelta di questi test ha comportato l'esigenza di produrre provini con specifiche dimensioni e determinate quantità. Questo è stato il dato di partenza per poter scegliere le dimensioni e il numero di compositi da produrre, dai cui sono stati ricavati i provini per i vari test. Ovviamente la scelta ha dovuto tener conto di vari fattori come:

- Tempi
- Disponibilità di operatori e attrezzature
- Costi
- Dimensioni finali del laminato
- Spazio disponibile all'interno delle camere d'invecchiamento

È stato deciso di testare tre provini per ogni prova, compromesso necessario tra il numero di provini suggerito dalla normativa e le condizioni da rispettare riportate sopra. I vari test e le procedure sono stati condotti secondo le seguenti normative:

- Camera climatica secondo la normativa PV1200 (capitolato automotive Volkswagen)
- Xenon test secondo la normativa SAE J2527 per l'esposizione di parti esterne del veicolo
- Condizionamento dei provini secondo la normativa ASTM D618
- Pesatura dei provini utilizzando la formula riportata nella normativa ASTM D570 sull'assorbimento d'umidità
- Misura dello spessore dei provini utilizzando la formula riportata nella normativa UNI EN317 sulla determinazione dello spessore dovuto al rigonfiamento per effetto dell'assorbimento d'acqua
- Prova di trazione a 0° (direzione ordito) secondo la normativa ASTM D3039
- Prova di flessione a tre punti secondo la normativa ASTM D790
- Prova di taglio interlaminare (ILSS) secondo la normativa ASTM D2344
- Prova DMA (flessione a tre punti) secondo la normativa ASTM D5023

Tabella 3.1. Test, normative e dimensioni dei provini

<i>Test</i>	<i>Normativa</i>	<i>Dimensione provino [mm³]</i>
Trazione	ASTM D3039	250 x 25 x 2,5
Flessione	ASTM D790	100 x 13 x 2,5
ILSS	ASTM D2344	40 x 12 x 6
DMA	ASTM D5023	64 x 13 x 2,5

3.1 Materiali

Per i compositi in lino è stato utilizzato un preimpregnato in lino fornito da Fibertech Group. La tipologia di resina utilizzata per l'impregnazione è l'HEMT-3 con rapporto in massa fibra-resina 50:50. Sono stati utilizzati circa 3,1 m² di prepreg. Le informazioni riguardo la tipologia di tessuto sono riportate in figura 3.1.

STYLE	Fiber-LL 301
ARTICOLO	
CONSTRUCTION	TWILL 2/2
ARMATURA	BATAVIA 2/2
WEIGHT g/mq	350
PESO g/mq	± 5%
WEFT YARN Type and Tex	320 tex
FILATO TRAMA Tipo e Tex	LINO
WARP YARN Type and Tex	320 tex
FILATO ORDITO Tipo e Tex	LINO
WEFT threads/cm	6
TRAMA fili/cm	± 2%
WARP threads/cm	5
ORDITO fili/cm	± 2%
WEIGHT RATIO warp / weft	50 / 50
RAPPORTO PESO ordito / trama	
THICKNESS mm	0,34
SPESSORE mm	± 0,02%
FINISH	LOOMSTATE
FINISSAGGIO	GREGGIO

Figura 3.1. Scheda tecnica del tessuto di lino fornito da Fibertech Group [93]

Il rotolo di preimpregnato in carbonio è stato fornito anch'esso da Fibertech Group. Il tessuto di carbonio è un twill 2x2 dalla grammatura di 381 g/mq. La resina utilizzata è stata la HEMT-3. Sono stati utilizzati circa 3,25m² di prepreg. Le caratteristiche fornite dal produttore sono descritte in figura 3.2.

PRODUCT DESIGNATION

T700S	C	12,000	5	0	C
Fiber Type	Twist*	Filament Count	Sizing Type	Surface Treatment	Sizing Amount

* C: Never Twisted

FIBER PROPERTIES

PROPERTY	ENGLISH	METRIC	METHOD
Tensile Strength	711 ksi	4,900 MPa	TY-030B-01
Tensile Modulus	33.4 Msi	230 GPa	TY-030B-01
Strain at Failure		2.1%	TY-030B-01
Density		1.80 g/cm ³	TY-030B-02
Filament Diameter		7 μm	
Yield	6K	400 g/1000m	TY-030B-03
	12K	800 g/1000m	TY-030B-03
	24K	1,650 g/1000m	TY-030B-03

FUNCTIONAL PROPERTIES

PROPERTY	VALUE
CTE	-0.38 α · 10 ⁻⁶ /°C
Specific Heat	0.752 J/g · °C
Thermal Conductivity	0.096 J/cm · s · °C
Electric Resistivity	1.6 x 10 ⁻³ Ω · cm
Chemical Composition: Carbon	>93 %
Na + K	<50 ppm

RESIN SYSTEM COMPATIBILITY

SIZING TYPE & AMOUNT	RESIN SYSTEM COMPATIBILITY	METHOD
50C (1.0 %)	Epoxy, phenolic, polyester, vinyl ester	TY-030B-05
60E (0.3 %)	Epoxy	TY-030B-05
F0E (0.7 %)	Vinyl ester, compatible with epoxy	TY-030B-05

COMPOSITE PROPERTIES

PROPERTY	ENGLISH	METRIC	METHOD
Tensile Strength*	415 ksi	2,860 MPa	ASTM D-3039
Tensile Modulus*	19 Msi	134 GPa	ASTM D-3039
Tensile Strain		2.02%	ASTM D-3039
Compressive Strength*	210 ksi	1,450 MPa	SACMASRM1R-94
Flexural Strength*	245 ksi	1,690 MPa	ASTM D-790
Flexural Modulus*	17 Msi	120 GPa	ASTM D-790
ILSS	13 ksi	86.9 MPa	SACMASRM1R-94
In Plain Shear Strength	20 ksi	136 MPa	ASTM D-3518
90° Tensile Strength	12 ksi	81 MPa	ASTM D-3039

*Normalized to 60% fiber volume. Cured with epoxy at 130 °C.

Figura 3.2. Proprietà del preimpregnato in fibra di carbonio presenti da catalogo [94]

Entrambi i preimpregnati, prodotti tramite tecnica hot-melt, sono costituiti dalla stessa resina HEMT-3 in modo da poter avere un confronto diretto riguardo la degradazione delle proprietà della fibra. La resina HEMT-3 è un'epossidica indurita per applicazioni polivalenti, con elevata trasparenza secondo i requisiti estetici "carbon look". La resina HEMT-3 è utilizzabile con tecnologia standard come autoclave, wrapping e vacuum bag. Dalle informazioni fornite dal produttore, si riscontra una con una buona resistenza ai raggi UV, un'elevata qualità superficiale, una tenacità nella media. Le aree di applicazione riguardano settori come automotive, industriale, arredamento e articoli sportivi. Le caratteristiche di questa resina sono riportate in figura 3.3 e in figura 3.4.

MATRIX PROPERTIES

TYPE	TOUGHNED EPOXY
TACKINESS	MEDIUM - HIGH
CURED RESIN DENSITY	1,16 ÷ 1,24 g/cm ³
GEL TIME @ 125 °C	7 ÷ 10 MINUTES
GEL TIME @ 135 °C	3 ÷ 6 MINUTES

Figura 3.3. Proprietà della resina HEMT-3 [93]

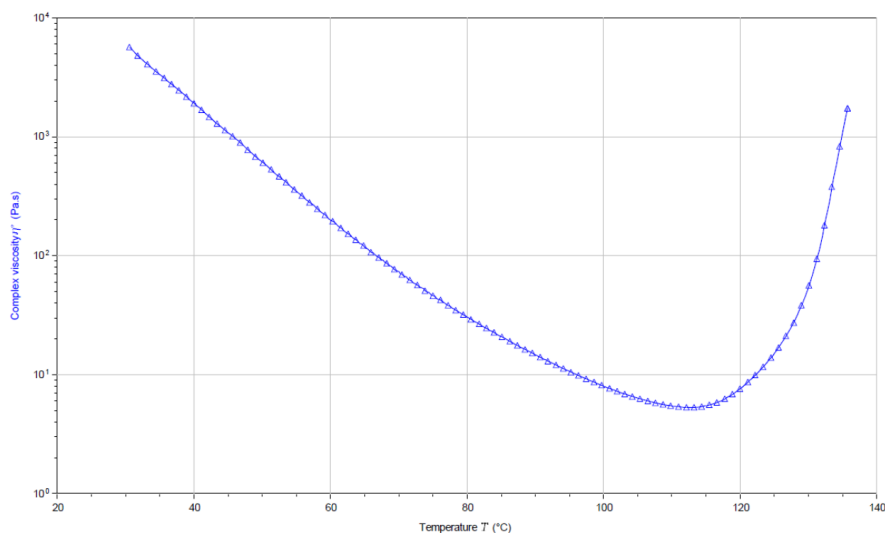


Figura 3.4. Profilo dinamico di viscosità (rampa di 3°C/min a 1 Hz) [93]

3.2 Procedura di preparazione

3.2.1 Determinazione del numero di ply

Il primo passaggio è stato quello di decidere il numero di ply, ovvero il numero di strati di preimpregnato per ottenere lo spessore finale dei compositi. La scelta è stata quella di produrre compositi di 2,5mm di spessore per poi ricavare i provini per le prove di trazione, flessione e DMA e compositi di 6mm per i provini da sottoporre a prova di ILSS. La scelta di produrre un unico laminato in lino ed un unico in carbonio dello spessore di 2,5mm, deriva dalla possibilità di poter compiere test di trazione, flessione e DMA utilizzando questo valore unificato di spessore. Per quanto riguarda invece le prove ILSS, è stato necessario produrre un laminato a parte (uno in fibra di lino e uno in fibra di carbonio) dello spessore di 6mm. Questa accortezza è stata necessaria per aumentare, in fase di test, il livello di sollecitazione di taglio rispetto alla sollecitazione flessionale, per favorire la rottura per taglio interlaminare del provino. I dati di partenza per la produzione dei laminati in fibra di lino sono stati i seguenti:

Tabella 3.2. Dati di partenza del preimpregnato in fibra di lino

ρ_f	Densità fibra di lino [g/mm ³]	1,45
ρ_r	Densità resina epossidica [g/mm ³]	1,2
FAW	(Fiber Areal Weight) Massa per unità di superficie di fibra [g/m ²]	350
M_m	Frazione in massa di matrice nel prepreg [%]	50

Per calcolare il numero di ply necessario è stata utilizzata la seguente formula:

$$CPT = \frac{FAW}{\rho_f * V_f}$$

- CPT è il ply thickness (spessore stimato della singola lamina) [mm]
- V_f è la frazione in volume di fibra nel prepreg [%]

V_f è stata calcolata secondo la seguente formula:

$$V_f = \frac{1 - V_v}{1 + \frac{\rho_f}{\rho_m} * \frac{M_m}{1 - M_m}}$$

- V_v è la void fraction, ovvero la frazione di volume del composito composta da vuoti, assunta pari a zero

Sapendo che i laminati devono avere uno spessore rispettivamente di 2,5 mm e 6 mm, si dividono questi spessori per il CPT (spessore stimato della singola lamina), ottenendo un valore approssimato del numero di strati di materiale per formare il composito finale. Il CPT dei compositi in fibra di carbonio era già noto (0,38 mm) ed è stato l'unico dato di partenza necessario per poter calcolare il numero di ply totali.

Tabella 3.3. Calcolo del numero di ply da utilizzare nei laminati in fibra di lino e carbonio

<i>Materiale</i>	<i>Spessore teorico del laminato [mm]</i>	<i>CPT [mm]</i>	<i>N° ply calcolato</i>	<i>N° ply utilizzato</i>
Fibra di lino	2,5	0,53	4,7	5
	6	0,53	11,3	11
Fibra di carbonio	2,5	0,38	6,5	6
	6	0,38	15,7	15

3.2.2 Nesting

Tramite un software CAD 2D è stato possibile eseguire il nesting dei provini, ovvero ottimizzare la disposizione dei provini all'interno del laminato in modo da minimizzare gli scarti di materiale. È stato deciso di lasciare 20mm di bordo da rimuovere in fase di taglio, evitando così provini con materiale caratterizzato da eccessivi difetti di bordo. Inoltre, i provini sono stati preventivamente distanziati di 5mm tra uno e l'altro, nell'eventualità di un taglio water-jet che impone questa condizione. Il taglio effettivamente poi utilizzato è stato quello a sega. Dal nesting sono state ottenute le seguenti dimensioni dei quattro laminati. La tabella 3.4 descrive nel dettaglio le caratteristiche.

Tabella 3.4. Caratteristiche dei quattro laminati prodotti

<i>Materiale</i>	<i>Dimensioni [mm³]</i>	<i>Spessore teorico [mm]</i>	<i>N° ply</i>
Lino	880 x 439	2,5	5
Carbonio	600 x 608	2,5	6
Lino	250 x 192	6	11
Carbonio	250 x 192	6	15

Lo sviluppo delle dimensioni dei laminati è stato scelto anche con il fine di minimizzare gli scarti di preimpregnato. La differenza tra i due compositi di lino e carbonio è data dalla differente altezza del rotolo di prepreg. Una disposizione ottimizzata per ogni

laminato ha permesso di produrre il minor numero possibile di scarti durante il taglio dei tessuti.

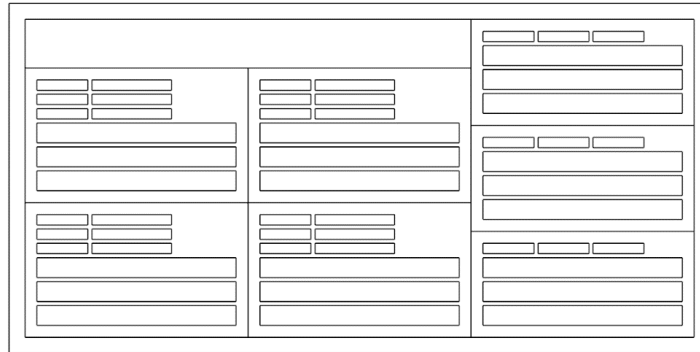


Figura 3.5. Nesting del laminato in fibra di lino da 2,5 mm di spessore, per prove di trazione, flessione e DMA

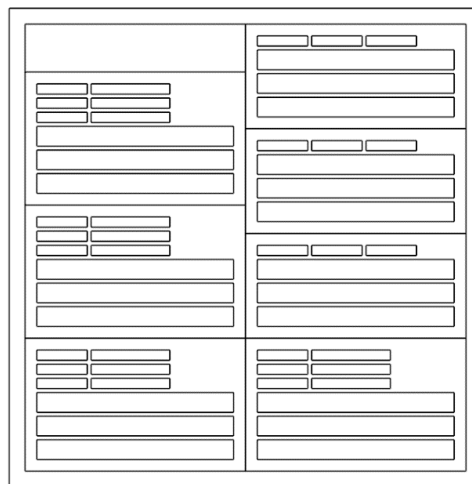


Figura 3.6. Nesting del laminato in fibra di carbonio da 2,5 mm di spessore, per prove di trazione, flessione e DMA

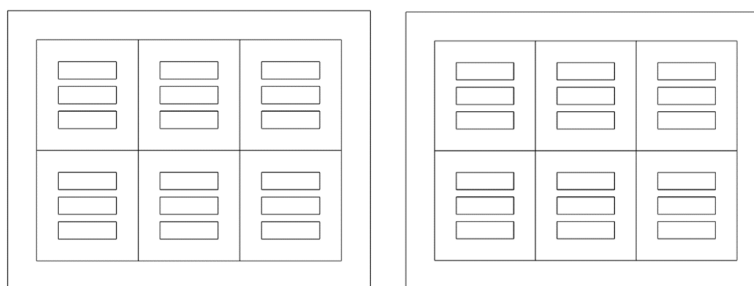


Figura 3.7 Nesting dei laminati in fibra di lino e carbonio da 6 mm di spessore, per prove di taglio interlaminare (ILSS)

Come visibile nei vari nesting, è stata fatta un'ulteriore suddivisione dei compositi in blocchi. Il fine è stato quello di inserire questi blocchi nelle camere d'invecchiamento al posto dei singoli provini. L'inserimento del singolo provino potrebbe provocare un degrado troppo elevato, poiché la sezione del materiale sarebbe a diretto contatto con l'acqua. Il rischio è quello di non ottenere risultati attendibili dai test meccanici. I singoli provini sono stati distanziati dai bordi di 15mm, in modo da evitare, appunto, il contatto diretto con l'umidità.

Tabella 3.5. Provini per invecchiamento accelerato

Provino	Dimensioni [mm³]	Test
A	280 x 169 x 2,5	Trazione
		Flessione
		DMA
B	280 x 133 x 2,5	Trazione
		DMA
C	70 x 76 x 6	ILSS

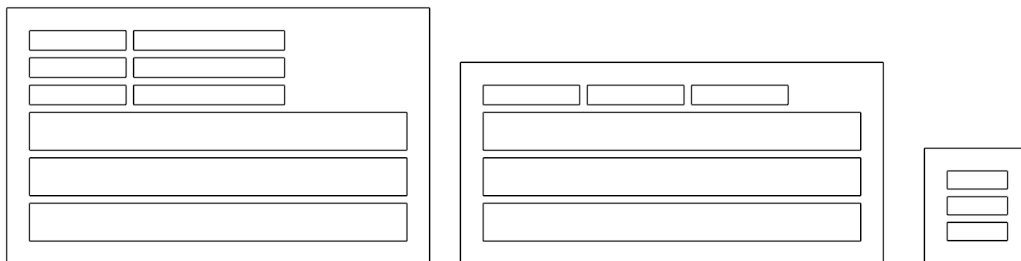


Figura 3.8. Provini per invecchiamento accelerato; rispettivamente da sinistra: provino A, provino B, provino C

Quello che segue è un elenco completo dei provini realizzati.

- 21 provini in fibra di lino 250x25x2,5 per la prova di trazione secondo la norma ASTM D3039
- 21 provini in fibra di carbonio 250x25x2,5 per la prova di trazione secondo la norma ASTM D3039
- 12 provini in fibra di lino 100x13x2,5 per la prova di flessione secondo la norma ASTM D790

- 12 provini in fibra di carbonio 100x13x2,5 per la prova di flessione secondo la norma ASTM D790
- 18 provini in fibra di lino 40x12x6 per la prova ILSS secondo la norma ASTM D2344
- 18 provini in fibra di carbonio 40x12x6 per la prova ILSS secondo la norma ASTM D2344
- 21 provini in fibra di lino 64x13x2,5 per la prova DMA secondo la norma ASTM D5023
- 21 provini in fibra di carbonio 64x13x2,5 per la prova DMA secondo la norma ASTM D5023

In totale sono stati realizzati 144 provini.

3.3 Fabbricazione dei laminati compositi

3.3.1 Laminazione

Il processo utilizzato per la creazione dei compositi è stato la laminazione manuale con sacco da vuoto. La laminazione con sacco a vuoto è un tipo di procedimento che consiste nella disposizione delle lamine (ply) una sopra l'altra, in modo da ottenere lo spessore desiderato del pezzo. Le lamine vengono posizionate sopra uno stampo base in carbonio o alluminio. In questo lavoro è stato utilizzato uno stampo in carbonio. Dopo ogni posizionamento o dopo più posizionamenti di lamine si crea il vuoto nel sacco, favorendo una pressione uniforme sul materiale e garantendo una corretta adesione.

Per prima cosa sono stati ricavati i ply dai rotoli di tessuto preimpregnato tramite taglio manuale. Il numero di ply ritagliati è dato dal numero di strati necessari per ottenere lo spessore desiderato, mentre le dimensioni corrispondono alle dimensioni del pezzo finale. Il taglio di pezzi uguali ed uniformi è stato garantito dall'ausilio di una dima in materiale plastico. I vari ply sono stati tagliati in modo che la direzione dell'ordito (0°) corrispondesse alla direzione 0° dei provini, ricavati poi in una fase successiva. Questo perché, nonostante il tessuto fornito fosse un twill 2x2 bilanciato e simmetrico, le fibre in direzione ordito saranno sempre più tese rispetto alle fibre in direzione trama, dovuto a caratteristiche intrinseche nella tessitura.

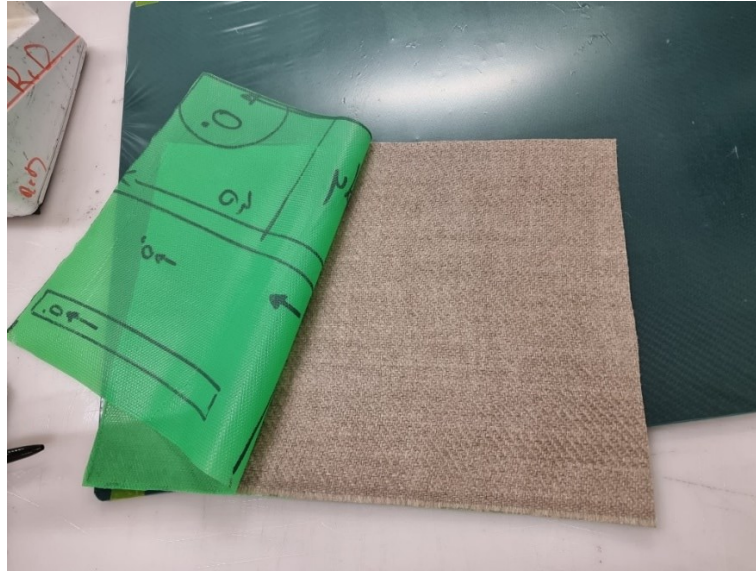


Figura 3.9. Ply di preimpregnato tagliato, separato dalla sua pellicola e pronto per essere applicato sullo stampo base in carbonio

Il secondo passaggio consisteva nella preparazione dello stampo base in carbonio, il posizionamento di un distaccante sulla superficie (necessario per evitare l'adesione dei ply sullo stampo) e la sistemazione di un ply per ogni composito da produrre. Sopra alle lamine è stato disposto un film forato chiamato breather. Infine, è stato avvolto l'intero stampo nel bleeder. Il bleeder è un materiale assorbente necessario per assorbire la resina in eccesso che potrebbe fuoriuscire dal laminato. Il breather invece ha lo scopo di non far aderire il preimpregnato al bleeder ma al contempo permette la funzione di assorbimento di quest'ultimo tramite i fori.

Il terzo passaggio consisteva nel porre l'intero stampo preparato all'interno di un sacco da vuoto. Dopo aver posizionata una valvola da vuoto, il sacco è stato sigillato ed è stata aspirata l'aria. Dopo aver creato il vuoto, lo si è mantenuto per il tempo necessario per garantire la corretta adesione (circa cinque minuti).



Figura 3.10. Applicazione del vuoto al sacco contenete lo stampo e i vari ply applicati

Una volta aperto il sacco sono state posizionate altre lamine e i passaggi sopraelencati sono stati ripetuti nuovamente. Questo lavoro ha impiegato tre fasi di posizionamento degli strati e di vuoti. Dopo aver applicato tutte le lamine e i relativi vuoti necessari, è stato completato il processo di laminazione. Lo stampo base, con tutti i ply posizionati e posto sottovuoto, è stato inserito all'interno dell'autoclave per eseguire il ciclo di cura, necessario per la polimerizzazione della resina. È da sottolineare il fatto che l'ultimo film applicato agli strati è stato di tipo non forato, accortezza necessaria per non perdere resina durante il processo di cura.



Figura 3.11. Inserimento dello stampo base preparato all'interno dell'autoclave

3.3.2 Ciclo di cura in autoclave

Il ciclo di cura utilizzato è un ciclo standard, chiamato di “prima pelle” ed è riportato nella figura 3.12 e nella tabella 3.6. La fase di cura effettiva è quella che dura 90 minuti a 135°C. Il ciclo ha una durata teorica di 171 minuti. È stata poi inserita una termocoppia per monitorare la temperatura dei materiali.

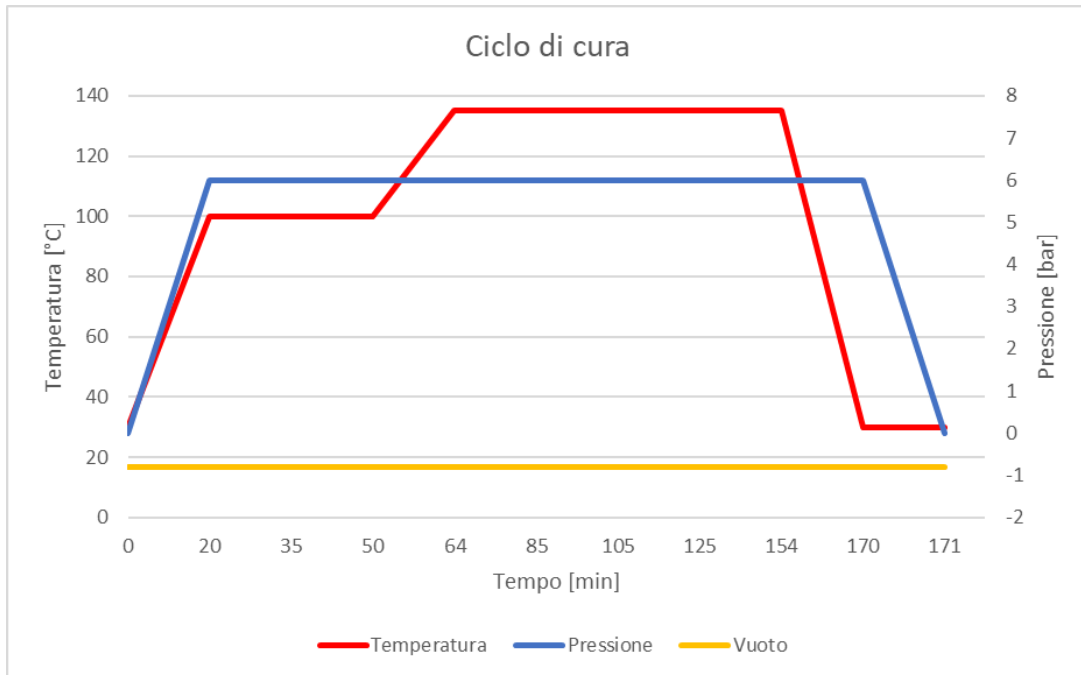


Figura 3.12. Ciclo di cura

Tabella 3.6. Parametri del ciclo di cura

<i>Tempo (min)</i>	<i>Durata step [°C]</i>	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Pressione [bar]</i>	<i>Vuoto [bar]</i>
20	20	100	6	-0,8
35	15	100	6	-0,8
50	15	100	6	-0,8
64	14	135	6	-0,8
154	90	135	6	-0,8
170	16	30	6	-0,8
171	1	30	0	-0,8

Terminato il ciclo in autoclave, sono stati estratti i laminati e si presentavano come in figura 3.13.

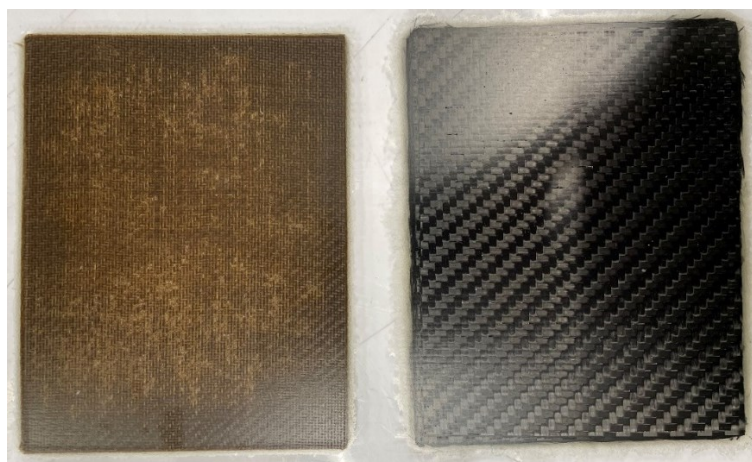


Figura 3.13. Laminati in lino e carbonio da 6 mm estratti dall'autoclave

Una volta prodotti, i laminati sono stati misurati tramite calibro digitale a pinza per verificare lo spessore effettivo e un'eventuale irregolarità di questo. La misurazione è stata effettuata su 24 punti differenti posti su tutta la superficie del composito. Non è stato considerato il bordo di 20 mm poiché presentava classici difetti di produzione. Sono poi stati ricavati i valori medi degli spessori di ognuno dei quattro compositi e gli intervallo di variazione (Δs), ovvero la differenza tra il valore massimo e minimo. Questi valori sono riportati in tabella 3.7:

Tabella 3.7. Spessori effettivi dei quattro compositi prodotti

<i>Materiale</i>	<i>N° di ply</i>	<i>Spessore stimato [mm]</i>	<i>Spessore medio effettivo [mm]</i>	<i>Δs [mm]</i>
Lino	5	2,5	2,64	0,15
	11	6	5,68	0,42
Carbonio	6	2,5	2,6	0,09
	15	6	6,18	0,16

È stata riscontrata una maggiore irregolarità di spessore dei compositi in fibra di lino rispetto a quelli in fibra di carbonio. Invece, una leggera discordanza tra il valore teorico dello spessore e quello effettivo è accettabile. Va comunque tenuta in considerazione in fase di test.

3.3.3 Taglio e verniciatura

Successivamente i compositi sono stati tagliati dall'operatore tramite l'utilizzo di una mola. Per il taglio l'operatore ha seguito le indicazioni presenti sui disegni CAD 2D. Per prima cosa sono stati rimossi 20 mm di bordo e successivamente sono stati ottenuti i vari provini A, B e C destinati ad essere posizionati nei macchinari d'invecchiamento.

Tabella 3.8. Suddivisione dei provini da invecchiamento

<i>Provini</i>	<i>Lino</i>	<i>Carbonio</i>
A	x4	X4
B	x3	X3
C	x6	x6

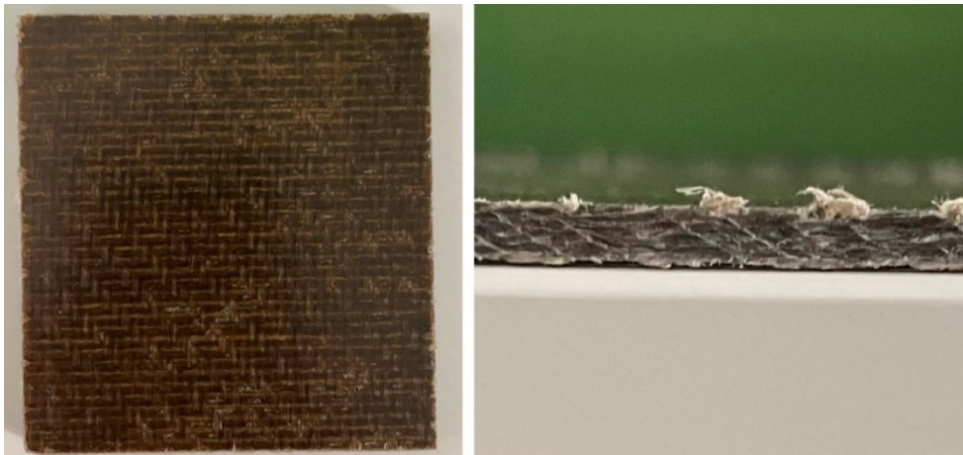


Figura 3.14. Dettaglio della superficie e della sezione dei provini in lino

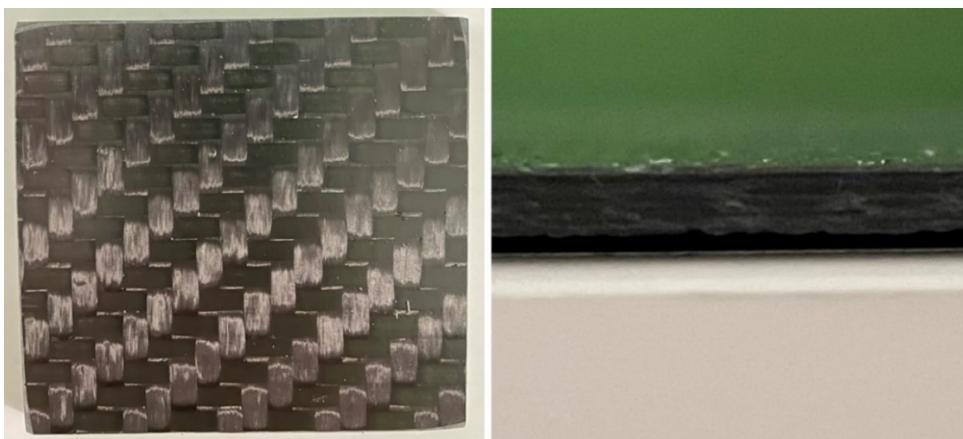


Figura 3.15. Dettaglio della superficie e della sezione dei provini in carbonio

Per poter testare l'effetto della verniciatura sul degrado dovuto all'esposizione allo Xenon test, è stato verniciato un provino A in lino e un provino B in carbonio. La verniciatura è stata commissionata ad una ditta esterna. La vernice utilizzata è un trasparente Carbon Look Gloss 90. Una volta riconsegnati, i provini si presentavano come in figura 3.16:

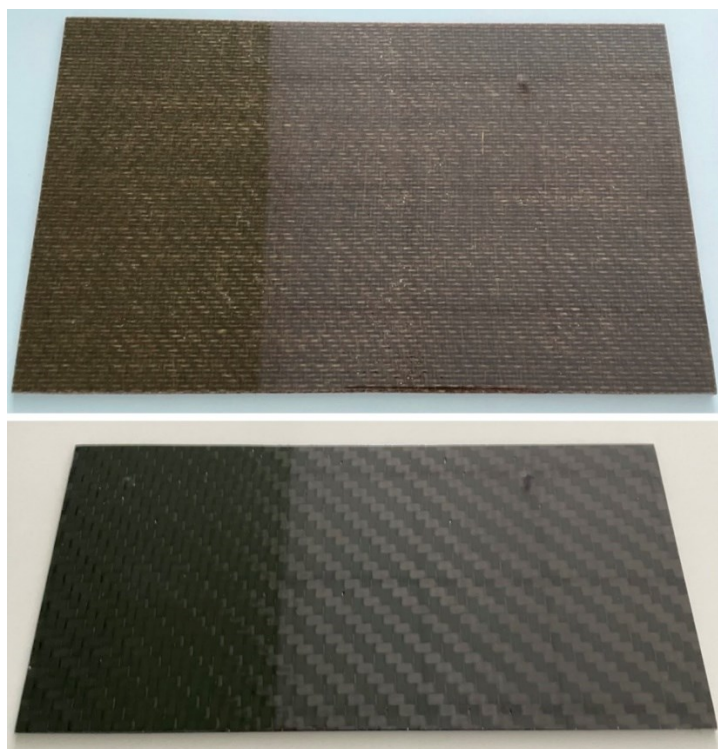


Figura 3.16. Provini in fibra di lino e carbonio verniciati

Lo spessore dei provini in fibra di lino verniciati presentavano un valore medio di 2,77 mm, mentre quelli in fibra di carbonio verniciati un valore medio di 2,70 mm.

3.4 Invecchiamento accelerato

La fase successiva del lavoro è stata caratterizzata dal processo di invecchiamento dei provini. Sono stati condotti parallelamente due differenti processi d'invecchiamento: camera climatica e xenon test. Lo scopo, come già detto, è quello di valutare il degrado delle proprietà dei provini in fibra di lino, dovuto all'esposizione da agenti atmosferici e confrontare i risultati con quelli dei provini in fibra di carbonio.

3.4.1 Camera climatica

La camera climatica permette di creare un ambiente caldo, freddo, umido o secco, secondo cicli predefiniti in grado di soddisfare le specifiche prescritte a disegno o negli standard di riferimento. Inoltre, è possibile impostare gradienti termici tali da simulare lo shock termico. Una camera climatica è costituita da un vano di prova nel quale è posizionato il componente da testare e dove sono riprodotte le particolari condizioni ambientali. La camera climatica riesce a svolgere le funzioni di riscaldamento e raffreddamento con velocità controllata ed è in grado di garantire la temperatura omogenea in tutto il vano di prova. Particolari accorgimenti tecnici sulla distribuzione dell'aria all'interno della camera permetteranno di avere un alto livello di uniformità nel tempo e di omogeneità nello spazio dei valori di temperatura, garantendo a tutte le parti e superfici del provino di essere sottoposte allo stesso valore di temperatura e allo stesso gradiente di raffreddamento/riscaldamento. Oltre al controllo della temperatura la camera riesce a controllare l'umidità grazie alle funzioni di umidificazione e deumidificazione e a distribuire omogeneamente l'umidità all'interno del vano di test. [89] La camera climatica utilizzata è stata un'Angelantoni Test Technologies ACS DM 600 C ES.



Figura 3.17. Angelantoni Test Technologies ACS DM 600 C ES

Per l'invecchiamento in camera climatica è stato seguito il capitolato automotive Volkswagen PV1200. Un singolo ciclo ha una durata di 12 ore (720 min). La PV1200 non da un'indicazione sulla durata totale dell'intero test d'invecchiamento. È stato deciso quindi, basandosi sulla letteratura e sull'esperienza, di fissare a 20 cicli (240h) la durata della prova. La PV1200 comprende principalmente cinque fasi:

Tabella 3.9. Parametri definiti dal capitolato VW PV1200 per camera climatica

<i>Tempo [min]</i>	<i>Temperatura [°C]</i>		<i>Umidità relativa [%]</i>	
60	+80 ±2°C	Riscaldamento	80 ±5%	Controllata
240	+80 ±2°C	Mantenimento	80 ±5%	Controllata
120	-40 ±2°C	Raffreddamento	≈30 ±5%	Incontrollata da T < 0°C
240	-40 ±2°C	Mantenimento	≈30 ±5%	Incontrollata
60	+23 ±2°C	Riscaldamento	30 ±5%	Controllata da T > 0°C

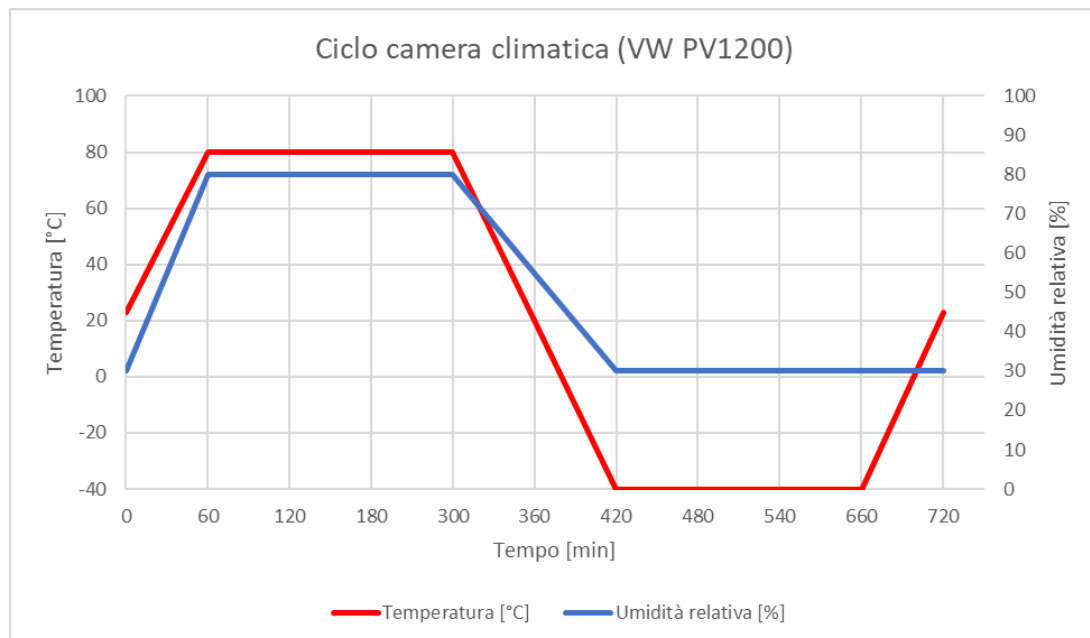


Figura 3.18. Grafico del ciclo d'invecchiamento in camera climatica (VW PV1200)

Sono stati effettuate tre estrazioni di provini durante l'intera prova:

- Estrazione a 60 ore
- Estrazione a 120 ore
- Estrazione a 240 ore

I provini appartenenti alle tre diverse fasi d'invecchiamento, sono stati successivamente pesati, misurati e testati, con il fine di valutare il livello d'assorbimento d'umidità, il degrado delle proprietà meccaniche e della temperatura di transizione vetrosa (Tg).

3.4.2 Xenon test

Lo Xenon Test sottopone componenti e provini all'esposizione accelerata alla luce ricreando gli stessi effetti di invecchiamento prodotti dall'irraggiamento solare, con il controllo di temperatura e umidità della camera. È possibile, inoltre, effettuare la simulazione dell'effetto pioggia in presenza o assenza di irraggiamento, ricreando così le più svariate condizioni ambientali per garantire risultati simili alle reali condizioni di utilizzo di un prodotto. Con la camera xenon test, è possibile simulare e accelerare il degrado indotto sul materiale dagli agenti atmosferici mediante esposizione allo spettro della luce solare, temperatura, umidità e intemperie. [89] Sono inoltre eseguibili test ciclici, formati dall'alternarsi di:

- radiazione luminosa (condizioni di tempo sereno)
- piogge (condizione di maltempo)
- combinazione di entrambi parametri
- combinazione di irraggiamento giorno e notte

Lo xenon test utilizzato è stato un Q-SUN Xe-3 Xenon test chamber della Q-LAB.



Figura 3.19. Q-SUN Xe-3 Xenon test chamber

Questo strumento è dotato di due parti principali. Una parte superiore in cui sono presenti tre lampade all'arco di xeno, che sono responsabili della produzione delle radiazioni sul campione. Subito sotto le lampade sono posizionati tre filtri che permettono di selezionare solo le lunghezze d'onda della radiazione che interessano per lo svolgimento della prova. Nella parte centrale della camera si trova il vano per l'alloggiamento dei campioni di prova. È possibile inserire dei campioni tridimensionali che si sviluppano anche in altezza. Il vano per l'alloggiamento dei campioni è completamente rivestito con degli specchi in modo che il campione venga colpito per interno dalla radiazione luminosa. Poiché la camera è dotata di sistema di back/front spray è possibile la spruzzatura simultanea dell'acqua sia sulla parte frontale, sia sulla parte posteriore dei campioni. [95] La funzione spray d'acqua è garantita grazie al seguente sistema:

- Un demineralizzatore RO 60 TS della Gamma 3 ecologia che garantisce la produzione di acqua deionizzata ad elevato grado di purezza
- Un sistema di purificazione di acqua Q-LAB X-10897-K che permette il continuo ricircolo e la purificazione dell'acqua in modo da mantenerla sempre pulita
- Un serbatoio d'accumulo per la gestione dei volumi d'acqua



Figura 3.20. Demineralizzatore, purificatore e serbatoio d'accumulo di acqua dello Xenon test

Per l'invecchiamento nello Xenon test è stata seguita la normativa SAE J2527. Lo scopo di questa normativa è quello di definire un metodo per simulare condizioni ambientali estreme che possono verificarsi all'esterno dell'autoveicolo a causa della luce solare, del calore e dell'umidità, con il fine di predire il comportamento dei materiali per autovettura. [94] I parametri suggeriti dalla normativa SAE J2527 indicano un livello d'irradianza pari a $0,55 \frac{W}{m^2nm}$, lunghezza d'onda di 340nm e l'utilizzo di tre filtri Extended UV o Daylight. Sono stati utilizzati filtri Daylight Q, raccomandati per testare prodotti che si utilizzeranno all'esterno. Questi filtri hanno un cut-on nominale a 295 nm, fornendo la corrispondenza spettrale più accurata con la luce solare diretta. [96] Come per la VW PV1200, anche la SAE J2527 non dà indicazioni sulla durata totale della prova. Si è scelto così di sottoporre i provini ad un invecchiamento della durata di 720 ore. Un singolo ciclo, della durata di tre ore, è costituito dai seguenti step:

Tabella 3.10. Step del singolo ciclo d'invecchiamento (SAE J2527)

<i>Step</i>	<i>Fase luce [min]</i>	<i>Fase buio [min]</i>	<i>Spray</i>
1	-	60	Frontale e posteriore
2	40	-	-
3	20	-	Frontale
4	60	-	-

Altri parametri definiti dalla normativa riguardano le temperature, indicate nella tabella 3.11.

Tabella 3.11. Temperature definite dalla SAE J2527

	<i>Fase luce</i>	<i>Fase buio</i>
Temperatura dell'aria nella camera [°C]	47	38
Umidità relativa nella camera [%]	50	95
Temperatura del pannello nero	70	38

Un termometro a pannello nero è un sensore che permette di controllare la temperatura nella camera di prova. Grazie al suo rivestimento nero che assorbe uniformemente tutte le lunghezze d'onda, fornisce una stima della temperatura massima dei campioni nella camera. Sono state effettuate due estrazioni di provini durante l'intera prova:

- Estrazione a 240 ore
- Estrazione a 720 ore (provini non verniciati e verniciati)

I provini sono stati successivamente pesati, misurati e testati, con il fine di valutare il livello d'assorbimento d'umidità, il degrado delle proprietà meccaniche e della temperatura di transizione vetrosa (Tg) dovute principalmente agli effetti dell'esposizione ai raggi UV. Gli effetti della verniciatura sul degrado delle proprietà sono stati inoltre valutati. A causa di limiti dovuti a quantità di materiale da produrre e tempo disponibile, è stato necessario limitare l'analisi dell'influenza della verniciatura solo su uno dei due processi d'invecchiamento. Si è scelto di sottoporre i pezzi verniciati all'invecchiamento tramite xenon test. La scelta è dovuta alla completezza di questo test per quanto riguarda gli agenti coinvolti, con l'alternanza di esposizione a raggi UV e cicli di spruzzatura d'acqua. Ciò si traduce in una simulazione più vicina a quello che potrebbe essere un invecchiamento naturale.

3.4.3 Organizzazione dei provini per i test d'invecchiamento

Per poter organizzare al meglio i test d'invecchiamento dei provini, è stata creata la seguente nomenclatura. Ogni sigla indica il tipo di macchina a cui è destinato un provino: CC (camera climatica) e X (Xenon test). Il numero indica le ore a cui viene estratto un provino per i test. Ad ognuna di queste fasi è associato il provino corrispondente (A, B o C) a seconda del tipo di test da svolgere (vedi tab sopra). È stato deciso di compiere tutti

e quattro i test per i provini non invecchiati (0h) e per quelli di fine invecchiamento (CC240 e X720). Per i provini estratti nelle fasi intermedie si è deciso di omettere le prove di flessione. Infine, per i provini verniciati (X720V) è stato deciso di omettere le prove di ILSS per lino e carbonio e le prove di flessione per quelli in carbonio verniciati. L'effetto della verniciatura sarà testato solamente dopo un'esposizione di 720 ore. La presente organizzazione è stata frutto di vari compromessi e limiti imposti principalmente dalle dimensioni contenute dei vani delle due macchine d'invecchiamento, obbligando a limitare la quantità di provini e relativi test.

Tabella 3.12. Nomenclatura associata ai provini per i test d'invecchiamento

Nomenclatura	Descrizione	Test	Provini
0h	Provini non sottoposti ad invecchiamento	Trazione, Flessione, ILSS, DMA	A, C
CC60	Provini sottoposti a 60 ore di camera climatica	Trazione, ILSS, DMA	B, C
CC120	Provini sottoposti a 120 ore di camera climatica	Trazione, ILSS, DMA	B, C
CC240	Provini sottoposti a 240 ore di camera climatica	Trazione, Flessione, ILSS, DMA	A, C
X240	Provini sottoposti a 240 ore di xenon test	Trazione, ILSS, DMA	B, C
X720	Provini sottoposti a 720 ore di xenon test	Trazione, Flessione, ILSS, DMA	A, C
X720V	Provini verniciati sottoposti a 720 ore di xenon test	Trazione, DMA	A per lino B per carbonio

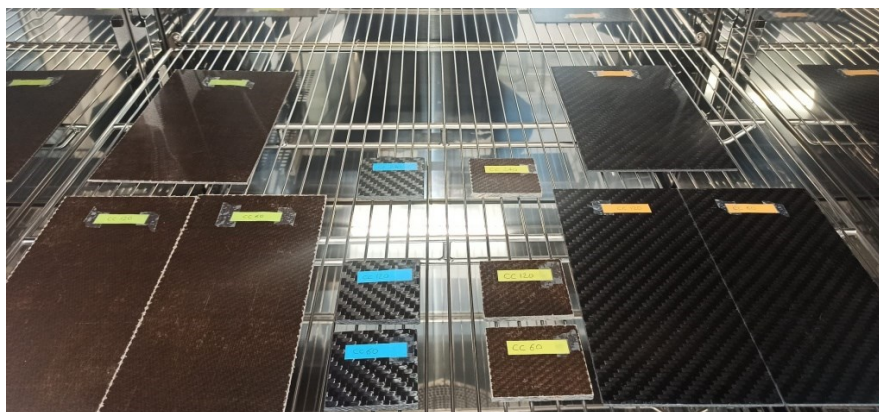


Figura 3.21. Provini classificati e inseriti nel vano della camera climatica

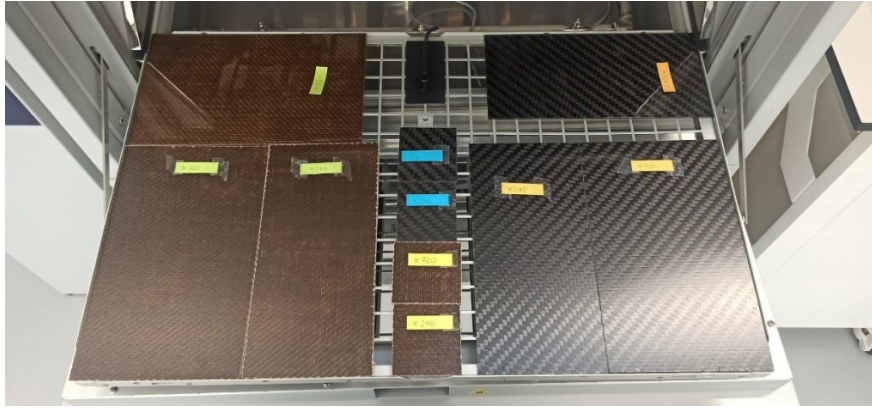


Figura 3.22. Provini classificati e inseriti nel vano dello Xenon test

I provini A, B o C, una volta estratti dalla relativa macchina d'invecchiamento, sono stati posizionati su una macchina di taglio. Grazie a questo strumento sono stati ricavati i relativi provini per ogni prova seguendo i CAD dei nesting quotati.

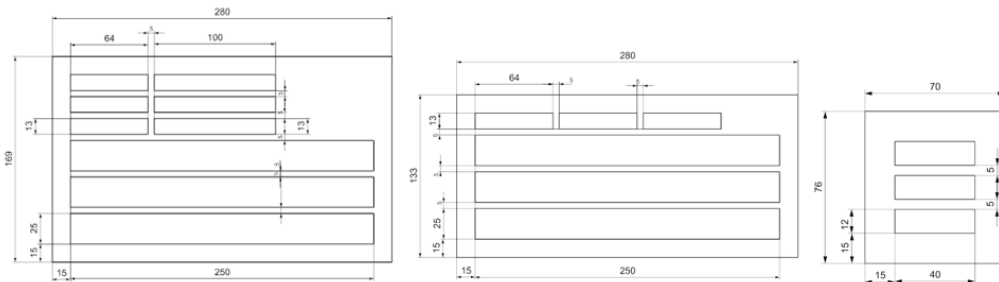


Figura 3.23. Quotatura dei nesting dei provini A, B e C

Prima di effettuare qualsiasi tipo di prova, è necessario condizionare i provini per un certo quantitativo di ore. Per questo è stata seguita la normativa ASTM D618 sul condizionamento. La normativa suggerisce di condizionare i provini ad un'atmosfera standard di laboratorio (23°C a 50% RH) per un minimo di 40 ore.

3.5 Test

3.5.1 Misura della variazione di peso e spessore

La misura della variazione di peso e spessore dei compositi in fibra di lino e carbonio è stata valutata sia per i provini sottoposti ad invecchiamento in camera climatica che in Xenon test. La variazione di peso, dovuta all'assorbimento d'umidità, è stata misurata

tramite una bilancia di precisione Radwag PS 1000 R2 dalla portata di 1000g e precisione di 0,001g.



Figura 3.24. Bilancia di precisione

Per il confronto dei dati è stata utilizzata la formula riportata nella normativa ASTM D570 sull'assorbimento di acqua di provini. La formula utilizzata è la seguente:

$$\text{Increase in weight, \%} = \frac{\text{wet weight} - \text{conditioned weight}}{\text{conditioned weight}} \times 100$$

- Increase in weight: aumento di peso percentuale dovuto all'assorbimento d'umidità (%)
- Wet weight: peso del provino invecchiato [g]
- Conditioned weight: peso del provino non invecchiato [g]

Per quanto riguarda la misura della variazione dello spessore è stato utilizzato un calibro digitale a pinza. Lo spessore è stato misurato in punti diversi del provino, per verificare eventuali differenze di rigonfiamento tra bordo e centro. Per il confronto dei dati è stata utilizzata la formula riportata nella normativa UNI EN 317 sulla determinazione della misura dello spessore dopo rigonfiamento. La formula utilizzata è la seguente:

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100$$

- G_t : rigonfiamento dello spessore percentuale (%)
- T_1 : spessore del provino non invecchiato [mm]
- T_2 : spessore del provino invecchiato [mm]

Per quanto riguarda la camera climatica sono stati effettuati controlli sul peso e sullo spessore dei provini nelle seguenti fasi d'invecchiamento:

- 0 ore d'invecchiamento
- 60 ore d'invecchiamento
- 120 ore d'invecchiamento
- 240 ore d'invecchiamento

Per lo Xenon test invece le fasi scelte sono state le seguenti:

- 0 ore d'invecchiamento
- 240 ore d'invecchiamento
- 475 ore d'invecchiamento
- 720 ore d'invecchiamento

La scelta delle ore di controllo dell'assorbimento e rigonfiamento è stata frutto di un'analisi della letteratura, dove emerge una tendenza dei compositi in fibra di lino ad assorbire acqua nelle prime ore d'invecchiamento per poi giungere a saturazione dopo un certo tempo d'esposizione.

3.5.2 Prova di trazione

Le prove di trazione sono state eseguite secondo la normativa ASTM D3039, utilizzando dei provini delle seguenti dimensioni $250 \times 25 \times 2,5 \text{ mm}^3$. La macchina utilizzata è l'Instron 5984 150kN, interfacciata con un computer.

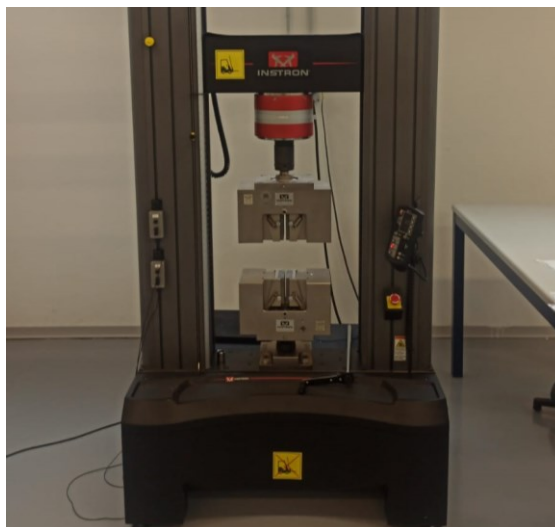


Figura 3.25. Instron 5984 150kN

Sono state eseguite delle prove con estensometro biassiale, seguendo le procedure descritte nella normativa. Prima di andare ad eseguire i test si è eseguita la procedura di allineamento delle teste del macchinario, con l'ausilio di un calibro, come previsto dalla norma e sono state misurate e registrate le dimensioni dei provini da sottoporre alla prova. Svolte tutte le operazioni preliminari si è effettuata la prova di trazione sui vari provini e tramite il software interfacciato al macchinario si sono ottenuti tutti i dati di ogni provino, come la resistenza a trazione, la deformazione a rottura, il modulo elastico, il coefficiente di Poisson e il carico massimo. Sono stati testati tre provini per ogni condizione d'invecchiamento.

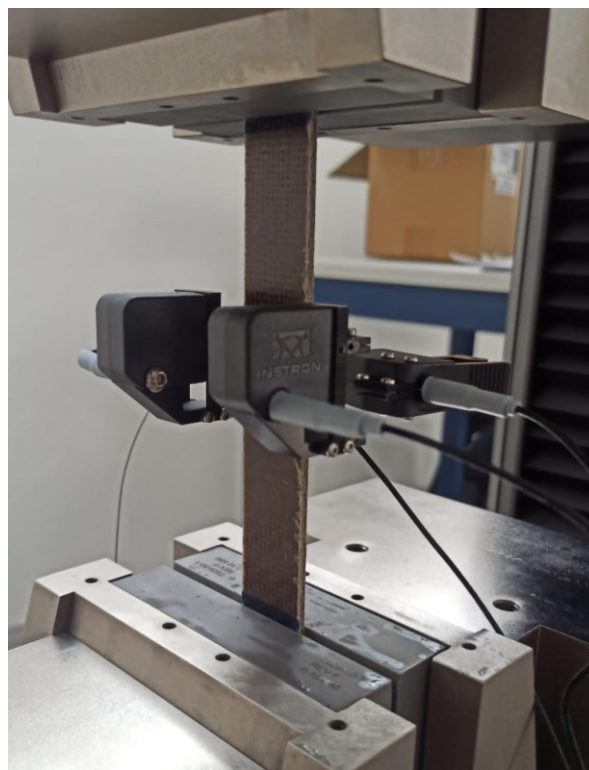


Figura 3.26. Configurazione della prova di trazione

3.5.3 Prova di flessione

Le prove di flessione a tre punti sono state effettuate seguendo la norma ASTM D790. Per eseguire questo test si è usato sempre lo stesso macchinario delle prove a trazione, l'Instron 5984 150kN ma in una configurazione che prevedeva un supporto adatto ai test di flessione a tre punti. I provini utilizzati presentavano le seguenti dimensioni $100 \times 13 \times 2,5 \text{ mm}^3$. Dopo aver impostato il giusto span dal rapporto 1:32 con lo spessore

dei provini (quando necessario è stato reimpostato, per provini con diverso spessore) e allineato i supporti, si è proceduto alle prove di flessione. La velocità del test è stata fissata ad un valore standard di 2mm/min. Lo strumento ha restituito i valori dello sforzo flessionale, del modulo flessionale, del modulo della corda (0,1% - 0,3%). Per ogni condizione d'invecchiamento sono stati testati almeno tre provini.

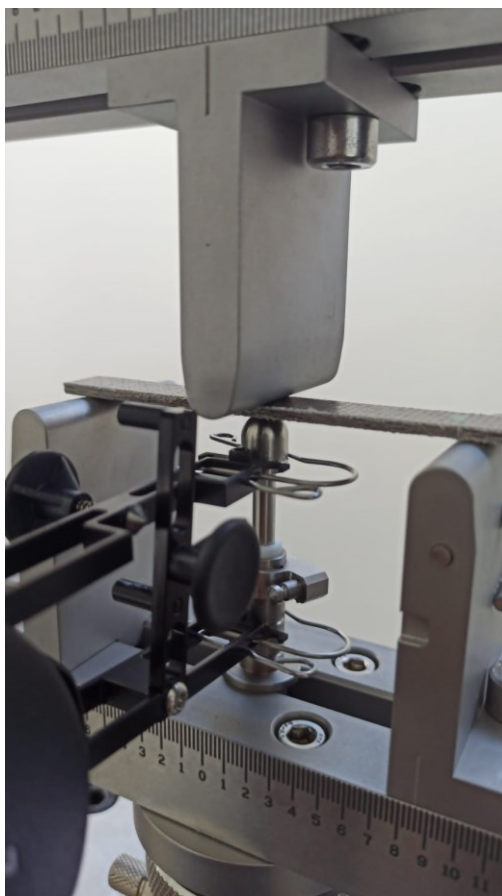


Figura 3.27. Configurazione della prova di flessione a tre punti (Instron 5984)

3.5.4 Prova di taglio interlaminare (ILSS)

Le prove di ILSS sono state eseguite secondo la normativa ASTM D2344, utilizzando dei provini delle seguenti dimensioni 40x12x6 mm³ e uno span della macchina di 1:4. La macchina utilizzata in questo caso è stata una Zwick Roell Z100. La velocità di prova è stata impostata a 1 mm/min, un raggio del penetratore di 3mm e un raggio dei supporti di 1mm. Sono stati misurati tutti gli spessori di ogni provino prima di ogni test, in modo da poter impostare il corretto valore dello span.

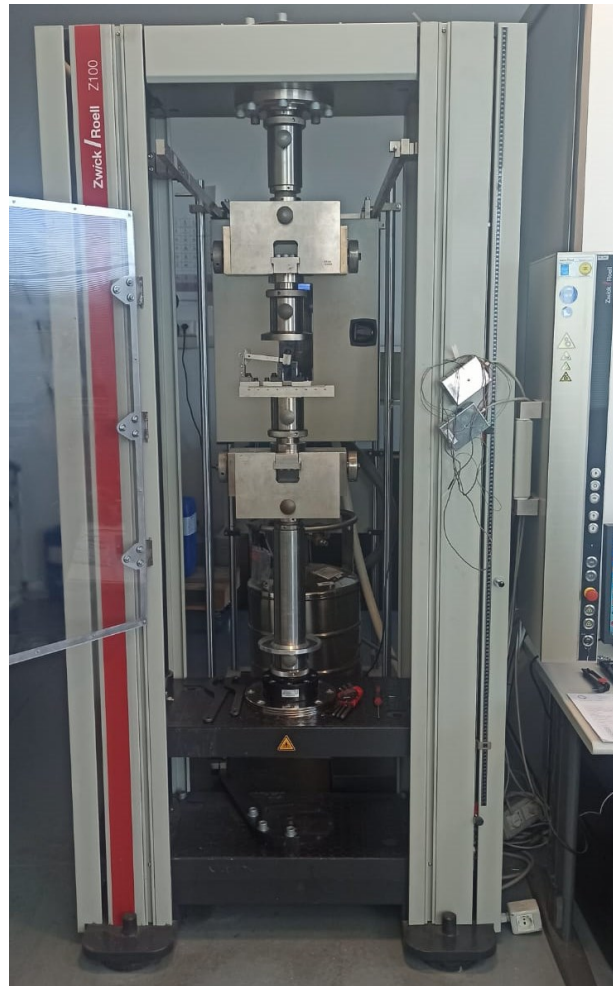


Figura 3.28. Zwick Roell Z100

Sono stati testati tre provini per ogni condizione d'invecchiamento. La prova di taglio interlaminare è stata scelta per verificare l'incollaggio tra le lamine e analizzarne il peggioramento dovuto all'invecchiamento termico. Da questa prova si determina la resistenza al taglio interlaminare da parte della matrice. I valori misurati ci forniscono un'idea di quanto sia buona l'interazione tra fibra e matrice. In questo test quello che andiamo principalmente a vedere è il tipo di rottura dei provini e in secondo luogo anche lo sforzo di taglio interlaminare. Quello che andiamo ad indagare con la ILSS è il sistema di resina e non la fibra, a differenza delle altre prove meccaniche, e andiamo a vedere se la resina si comporta più o meno bene in relazione alla fibra utilizzata.



Figura 3.29. Configurazione della prova di taglio interlaminare

3.5.5 Analisi meccanica dinamica (DMA)

Le prove DMA sono state eseguite secondo la normativa ASTM D5023, utilizzando dei provini delle seguenti dimensioni $64 \times 13 \times 2,5 \text{ mm}^3$ e uno span della macchina di 1:16. La macchina utilizzata è una Netzsch DMA 242 E Artemis. A causa delle dimensioni contenute del vano di prova della macchina, non è stato possibile utilizzare i provini delle dimensioni da normativa. È stato necessario rettificare tutti i provini prima della prova e portarli alle dimensioni di $55 \times 12 \times 2,5 \text{ mm}^3$. Sono stati testati tre provini per ogni condizione d'invecchiamento. I parametri impostati sono stati un heat rate di $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ed una frequenza di 1 Hz.



Figura 3.30. Netzsch DMA 242 E Artemis

L'analizzatore meccanico dinamico (DMA) determina la T_g mediante un metodo meccanico. Il campione viene posto in un dispositivo di piegatura a tre punti e viene applicato un carico ciclico. La temperatura del campione viene aumentata e viene misurata la variazione della deflessione. Quando la temperatura aumenta durante la prova, la risposta del campione cambia. La risposta del campione viene tracciata utilizzando tre diversi grafici base su come l'energia di piegatura viene trasferita nel campione. La risposta elastica è descritta dal modulo E^I considerato "in fase con lo sforzo". La risposta viscosa è descritta dal modulo E^{II} , "non in fase con lo sforzo". Il ritardo è indicato come $\tan\delta$ è crescente con la temperatura e si tratta di una misura associabile all'energia di oscillazione trasformata in calore e quindi irre recuperabile. Sono stati registrati il modulo di conservazione (E^I), il fattore di perdita ($\tan\delta$), il modulo di perdita (E^{II}) e la temperatura di transizione vetrosa (T_g) dei campioni. Il modulo di conservazione (E^I) da un'indicazione sulla temperatura di transizione vetrosa (T_g) per interpolazione delle rette tangenti ai primi due tratti lineari. Il modulo di perdita E^{II} e il fattore di perdita ($\tan\delta$) sono parametri importanti per valutare la capacità di dissipare energia per i compositi durante la deformazione. Il software collegato allo strumento genera le seguenti curve:

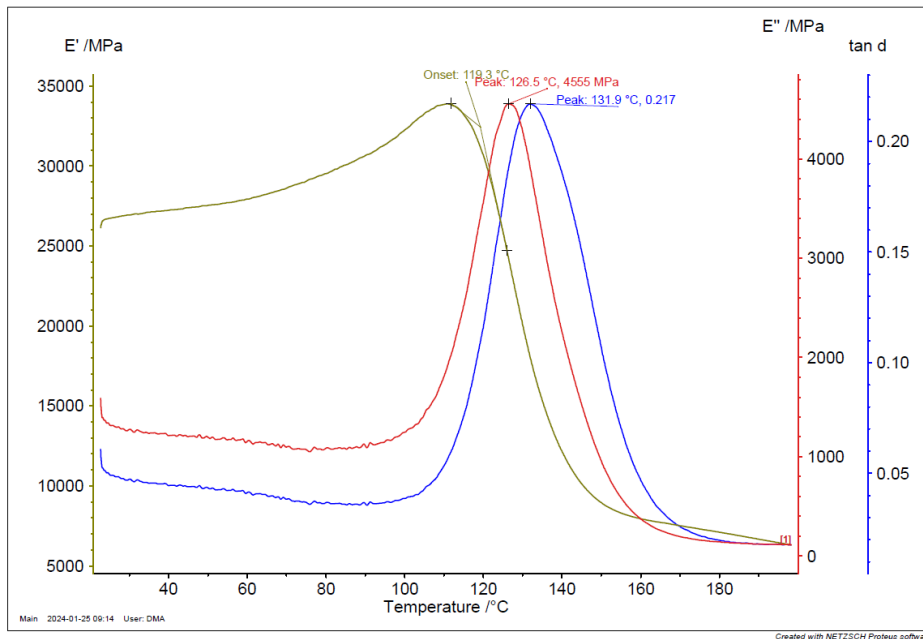


Figura 3.31. Esempio curve DMA

4 Risultati e discussione

Sono di seguito riportati e commentati i risultati delle prove eseguite.

4.1 Considerazioni visive

I provini estratti dalla camera climatica non hanno manifestato un cambiamento eccessivo della morfologia superficiale. I provini in fibra di lino hanno mostrato un accenno di deterioramento, visibile dalla non perfetta adesione delle fibre superficiali alla resina e dalla presenza di irregolarità. Al contrario i provini in fibra di carbonio non hanno mostrato alcun cambiamento, se non lievi segni superficiali. In generale i provini sottoposti a invecchiamento in camera climatica non hanno mostrato un degrado estetico eccessivo.

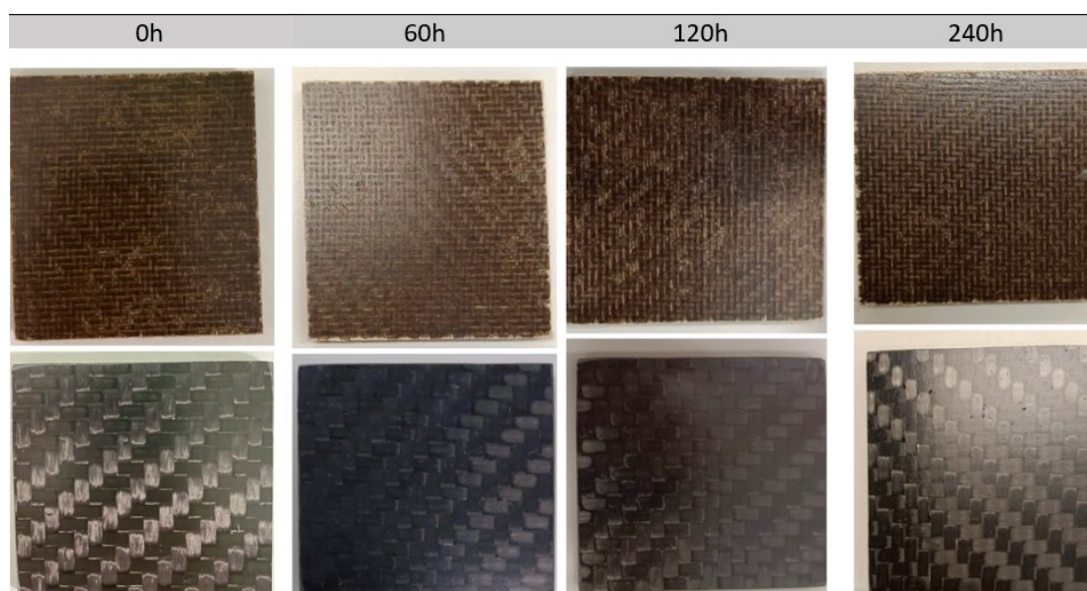


Figura 4.1 Confronto visivo provini in lino e carbonio invecchiati in camera climatica (0h, 60h, 120h, 240h)

I provini in fibra di lino sottoposti a Xenon test hanno manifestato invece un cambiamento drastico, già dalle prime ore di estrazione. Evidente è la perdita di colore, causata dall'esposizione continua alla luce e il deterioramento superficiale di fibra e resina. I provini in fibra di carbonio invece hanno mostrato anch'essi un leggero scolorimento e perdita di lucentezza, seppur in maniera nettamente inferiore rispetto ai provini in fibra di lino. Risulta evidente come l'azione continua dei raggi UV abbiano avuto un effetto negativo molto più marcato della sola esposizione a sbalzi termici e assorbimento di umidità.

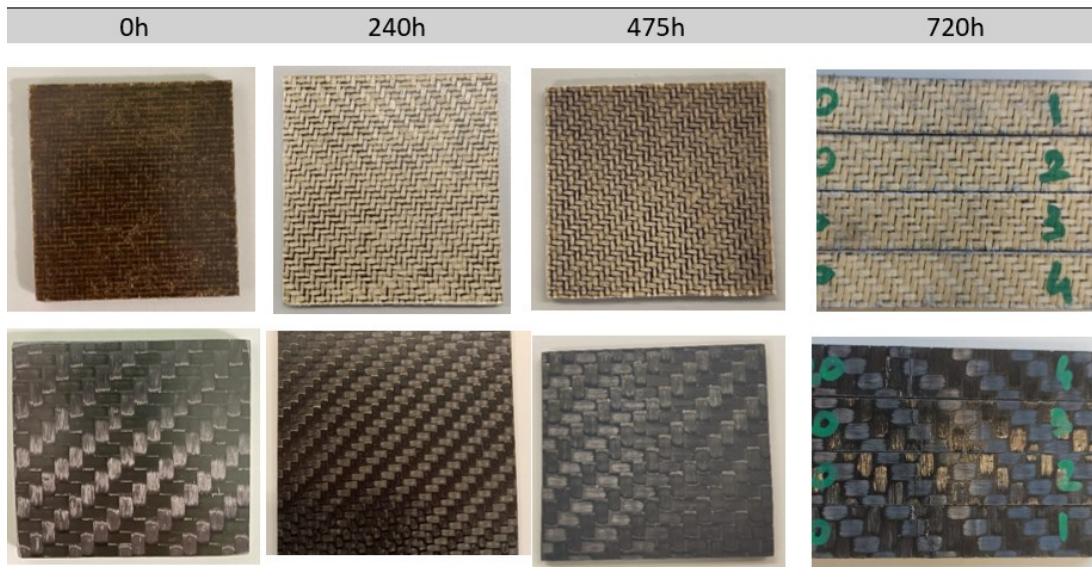


Figura 4.2 Confronto visivo provini in lino e carbonio invecchiati nello xenon test (0h, 240h, 475h, 720h)

I provini verniciati sottoposti a xenon test hanno mostrato invece un comportamento ottimale. Sia i provini in fibra di carbonio che, soprattutto, quelli in fibra di lino non hanno mostrato un cambiamento drastico di colore e di morfologia superficiale. Ciò dimostra che la verniciatura sui compositi in fibra di lino può essere una soluzione da tenere in considerazione, quando il materiale viene esposto alla luce solare o a vari agenti atmosferici. L'utilizzo della verniciatura ha garantito buone qualità protettive agli effetti dei raggi UV e dell'umidità.

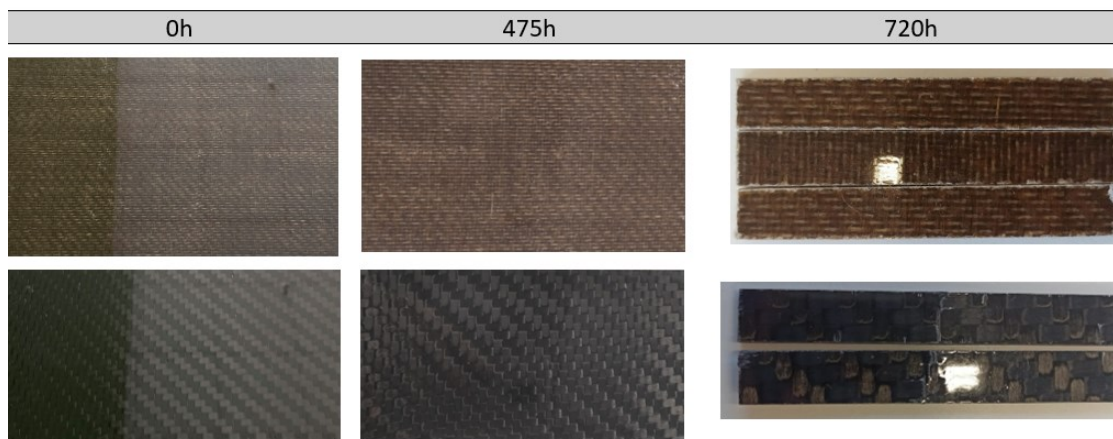


Figura 4.3 Confronto visivo provini verniciati in lino e carbonio invecchiati nello xenon test (0h, 475h, 720h)

4.2 Misura dell'assorbimento d'umidità

4.2.1 Camera climatica

Come visibile in figura 4.4, l'invecchiamento in camera climatica ha provocato una variazione di peso consistente da parte dei provini in fibra di lino. Ciò è riconducibile all'elevato grado di assorbimento d'umidità dovuto alla natura idrofila della fibra di lino. L'assorbimento presenta un aumento repentino nelle prime ore d'esposizione, per poi arrivare a saturazione e stabilizzarsi. A fine test i provini in lino presentavano una variazione percentuale in peso di circa il 3,77%. Al contrario i provini in fibra di carbonio non hanno presentato una variazione di peso rilevante. Le stesse misurazioni sono state effettuate anche nei provini per prove di taglio interlaminare, con spessore di 6mm. L'assorbimento risulta più graduale e contenuto e la curva continua a crescere. Uno spessore maggiore dei provini si traduce in un aumento del tempo di raggiungimento della saturazione. Anche in questo caso i provini in fibra di carbonio non hanno mostrato variazioni significative.

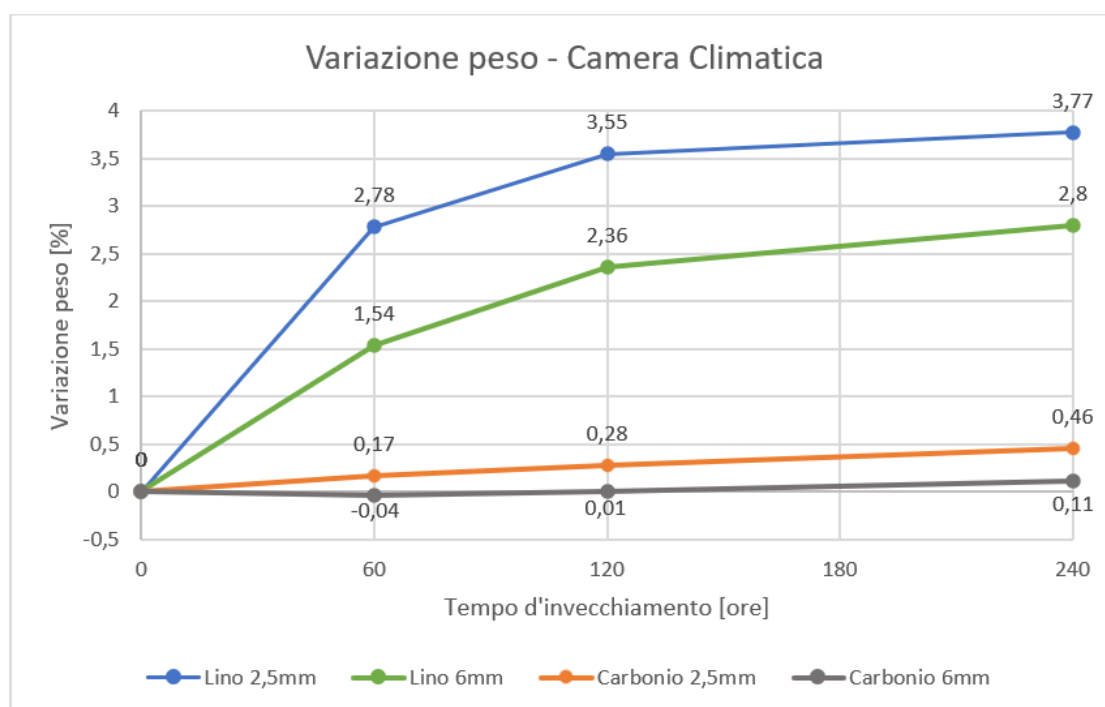


Figura 4.4 Variazione del peso dei provini (camera climatica)

Figura 4.5 illustra invece la variazione percentuale di spessore dei provini. I provini in fibra di lino hanno presentato un andamento simile alla variazione di peso. Un aumento repentino nelle prime ore d'esposizione e una successiva stabilizzazione. Il rigonfiamento

era abbastanza evidente (circa 7%). Anche in questo caso il picco maggiore si riscontra nei provini meno spessi con una stabilizzazione nelle fasi finali. Al contrario i provini in fibra di lino più spessi mostrano valori minori di rigonfiamento, senza però raggiungere la saturazione. Ancora una volta i provini in fibra di carbonio non hanno mostrato variazioni importanti.

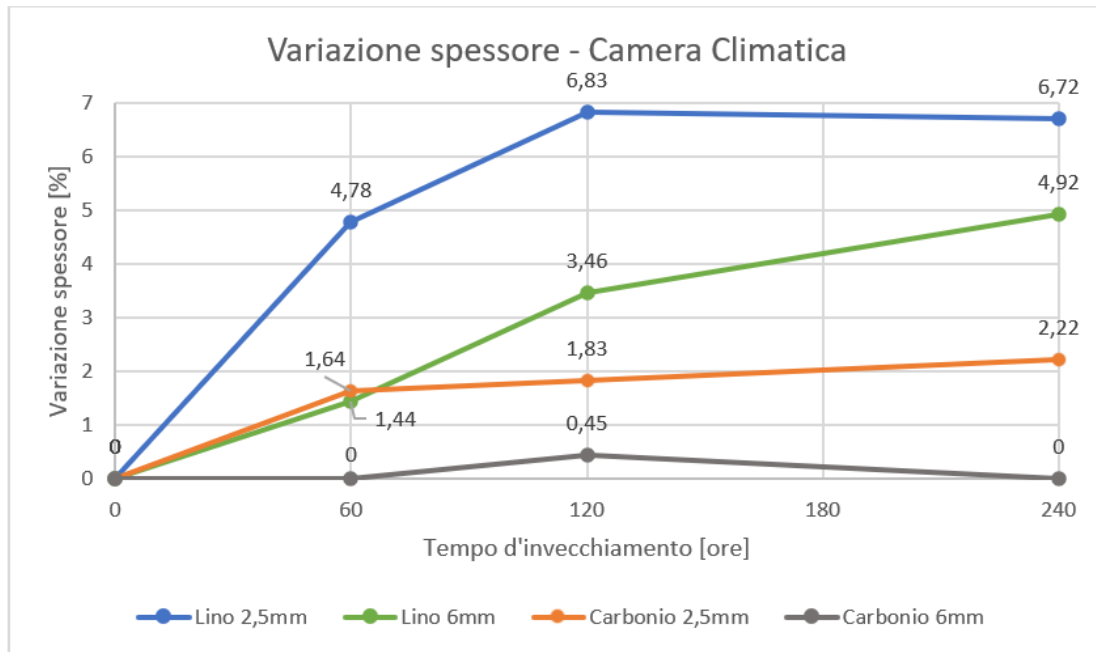


Figura 4.5 Variazione dello spessore dei provini (camera climatica)

4.2.2 Xenon test

Gli effetti dell'invecchiamento tramite Xenon test sulle variazioni di peso e spessore sono trattati di seguito. I provini in fibra di lino hanno mostrato un aumento di peso fino a 475 ore, per poi subire una repentina perdita nelle fasi finali del test. Ciò potrebbe tradursi in un iniziale guadagno di peso dovuto all'assorbimento di umidità per l'effetto spray, seguita da una fase di degrado del materiale, dovuto probabilmente all'effetto prolungato delle radiazioni UV. Comportamento simile è stato riscontrato anche nei i provini più spessi. I provini in fibra di carbonio hanno mostrato una variazione di peso trascurabile in entrambi i casi.

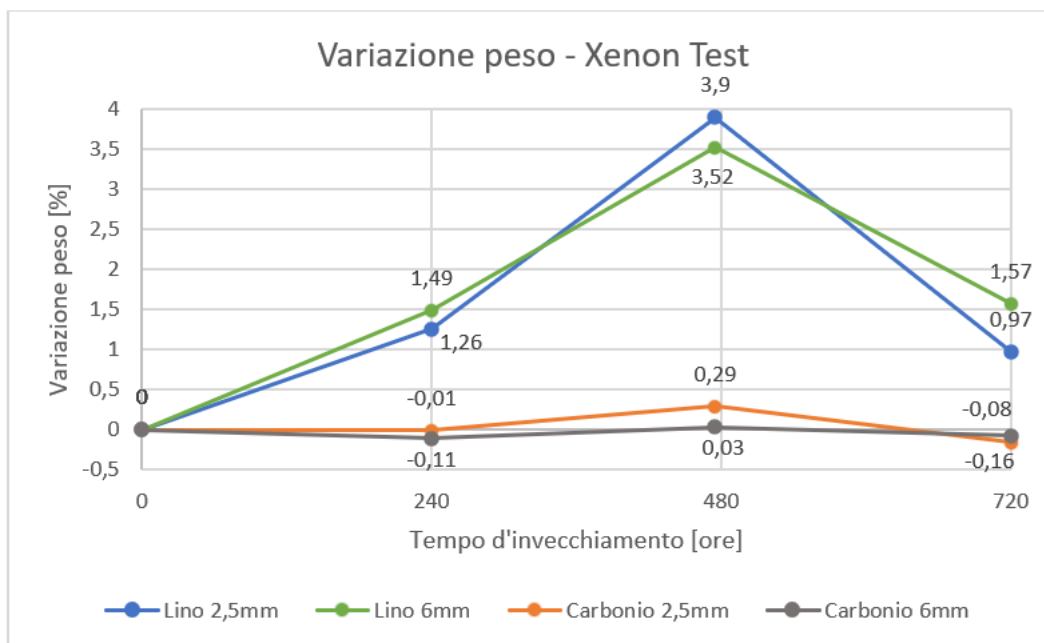


Figura 4.6 Variazione del peso dei provini (Xenon Test)

Per quanto riguarda il rigonfiamento, i provini in fibra di lino hanno mostrato un aumento più che consistente nelle fasi iniziali, una stabilizzazione e un inizio di degrado che ha comportato una diminuzione di spessore nelle ore finali d'esposizione. I motivi possono essere ricondotti a quanto già detto per la variazione di peso. I provini in fibra di carbonio non hanno mostrato un particolare aumento del valore. Nei provini in fibra di lino più spessi si è registrato un rigonfiamento nelle prime fasi, per poi stabilizzarsi fino al termine del test. Non si è riscontrata una fase di perdita di spessore. I provini in fibra di carbonio da 6mm non hanno mostrato alcuna variazione.

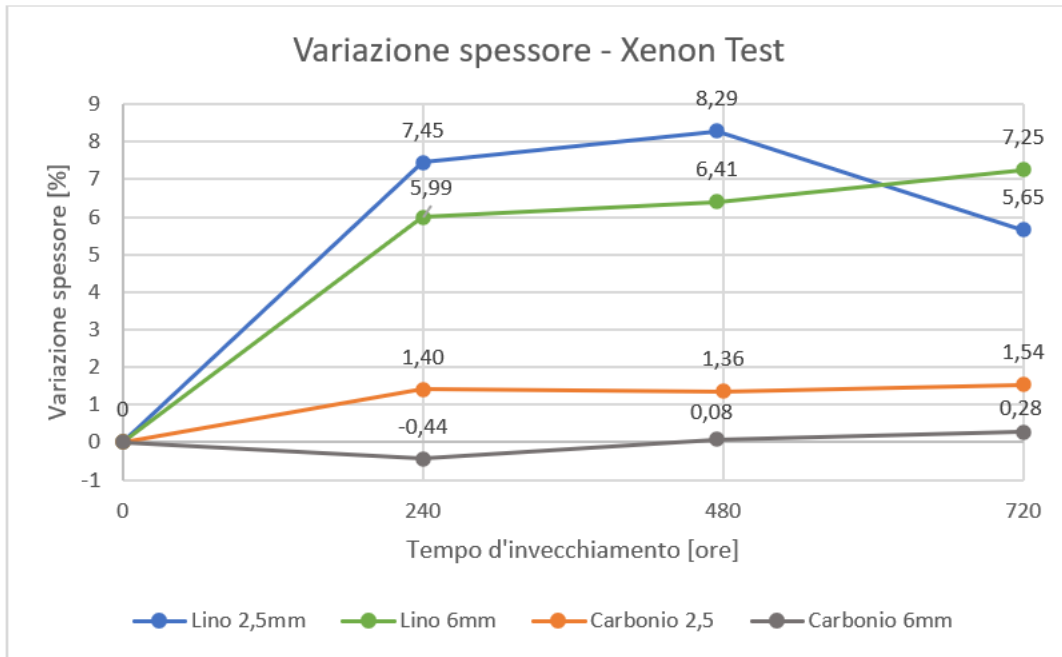


Figura 4.7 Variazione dello spessore dei provini (Xenon Test)

Infine, sono stati analizzati gli effetti dell'invecchiamento nello Xenon test sui provini verniciati dello spessore di 2,5mm. La variazione di peso ha avuto un andamento simile a quanto già visto, con un guadagno iniziale nelle prime fasi, seguito da un degrado del materiale. Come è visibile dai dati riportati in figura 4.8, i valori sono molto contenuti sia per il carbonio che, soprattutto, per il lino. Infatti, il massimo aumento di peso percentuale registrato nel lino è di circa 1,34% contro circa il 3,9% dei provini non verniciati.

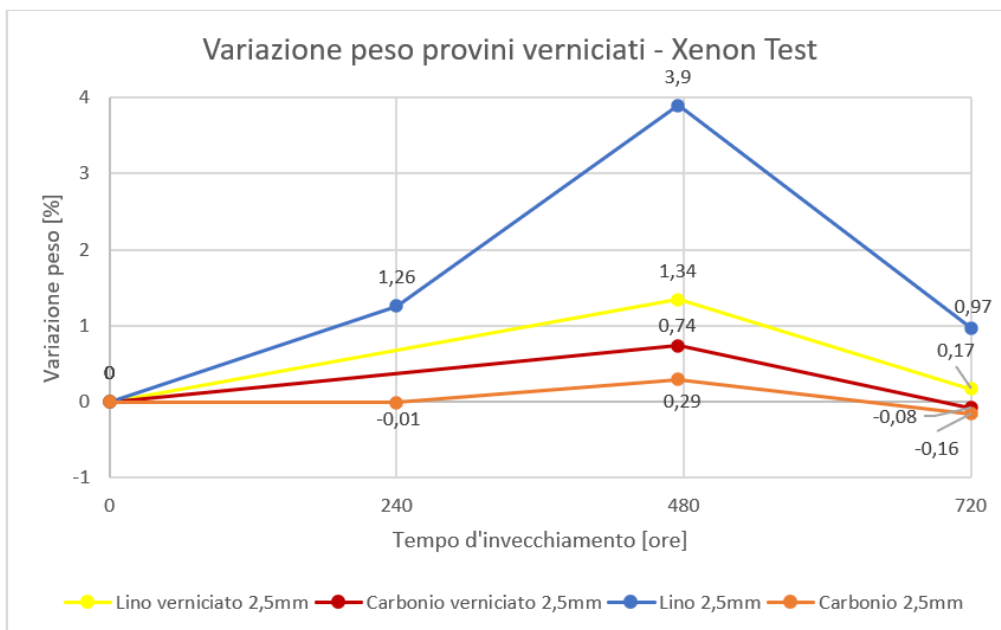


Figura 4.8 Variazione peso dei provini verniciati (Xenon test)

Per quanto riguarda l'aumento di spessore, si è riscontrata una prima fase di diminuzione, dovuta probabilmente ad un leggero degrado superficiale della vernice o distensione di questa, seguito da una fase di leggero rigonfiamento. Anche in questo caso parliamo di valori molto contenuti se paragonati a quelli dei provini non verniciati.

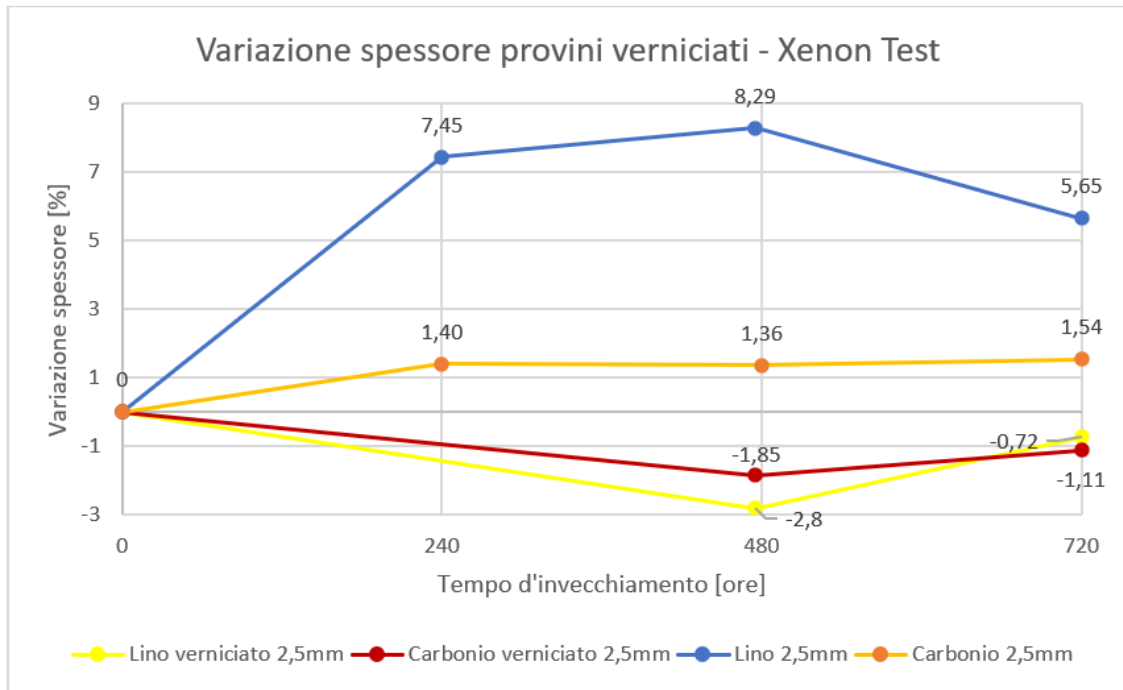


Figura 4.9 Variazione spessore dei provini verniciati (Xenon test)

Risulta evidente l'effetto positivo dell'applicazione di una verniciatura sui compositi in fibra di lino. Gli effetti di aumento di peso e di rigonfiamento, dovuti alla natura idrofila della fibra di lino, sembrano essere ridotti a valori più che accettabili.

Tabella 4.1 Variazione peso e spessore (camera climatica)

Invecchiamento Camera climatica [ore]	Lino 2,5mm		Lino 6mm		Carbonio 2,5mm		Carbonio 6mm	
	Var. peso [%]	Var. spessore [%]	Var. peso [%]	Var. spessore [%]	Var. peso [%]	Var. spessore [%]	Var. peso [%]	Var. spessore [%]
0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	2,78	4,78	1,54	1,44	0,17	1,64	-0,04	0
120	3,55	6,83	2,36	3,46	0,28	1,83	0,01	0,45
240	3,77	6,72	2,8	4,92	0,46	2,22	0,11	0

Tabella 4.2 Variazione peso e spessore (Xenon Test)

<i>Invecchiamento Xenon Test [ore]</i>	<i>Lino 2,5mm</i>		<i>Lino 6mm</i>		<i>Carbonio 2,5mm</i>		<i>Carbonio 6mm</i>	
	Var. peso [%]	Var. spessore [%]	Var. peso [%]	Var. spessore [%]	Var. peso [%]	Var. spessore [%]	Var. peso [%]	Var. spessore [%]
0	0	0	0	0	0	0	0	0
240	1,26	7,45	1,49	5,99	-0,01	3,24	-0,11	-0,44
475	3,9	8,29	3,52	6,41	0,29	-0,58	0,03	0,08
720	0,97	5,65	1,57	7,25	-0,16	-0,53	-0,08	0,28

Tabella 4.3 Variazione peso e spessore provini verniciati (Xenon Test)

<i>Invecchiamento Xenon Test [ore]</i>	<i>Lino Verniciato 2,5mm</i>		<i>Carbonio Verniciato 2,5mm</i>	
	Var. peso [%]	Var. spessore [%]	Var. peso [%]	Var. spessore [%]
0	0	0	0	0
475	1,34	-2,8	0,74	-1,85
720	0,17	-0,72	-0,08	-1,11

4.3 Prove di trazione

I provini in fibra di lino, invecchiati per 240 ore in camera climatica, hanno subito una diminuzione della resistenza a trazione di circa il 5,6%. Il valore è risultato essere sopra le aspettative, mostrando un buon comportamento all'invecchiamento in camera climatica, caratterizzato da cicli di sbalzi termici e di assorbimento d'umidità. Il risultato ottenuto dalla prova sembra superiore a quanto analizzato dalla letteratura. Tuttavia, va considerata la differenza tra le tipologie e i parametri dei processi d'invecchiamento presi in esame. I provini in fibra di carbonio hanno invece subito un aumento del valore della resistenza a trazione del 8,2%. Questo risultato è da attribuirsi a fenomeni di plasticizzazione della resina, che permettono un comportamento migliore delle fibre alle sollecitazioni a trazione. Tale risultato sarà comunque soggetto di studi futuri.

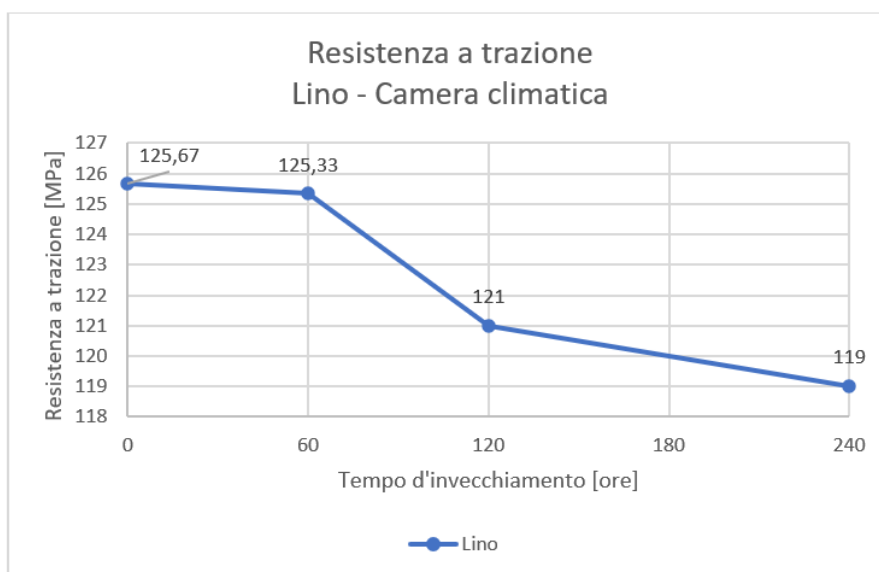


Figura 4.10 Resistenza a trazione dei provini in fibra di lino (Camera climatica)

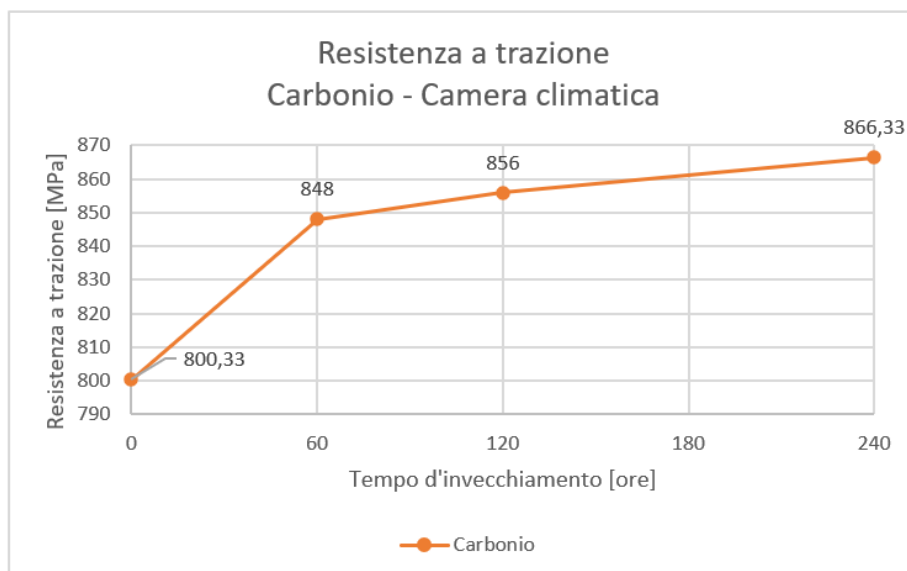


Figura 4.11 Resistenza a trazione dei provini in fibra di carbonio (Camera climatica)

In entrambi i materiali, è stata riscontrata invece una diminuzione del modulo, a seguito dell'invecchiamento in camera climatica. I provini in fibra di lino hanno subito una diminuzione del valore del modulo nella prima metà del test, per poi mantenersi pressoché costanti fino al termine delle 240 ore. La diminuzione registrata al termine del test è di circa il 27%. Ovviamente questo calo del valore è indice di una degradazione che è avvenuta nel materiale. I provini in fibra di carbonio hanno subito una diminuzione del 7,4%.

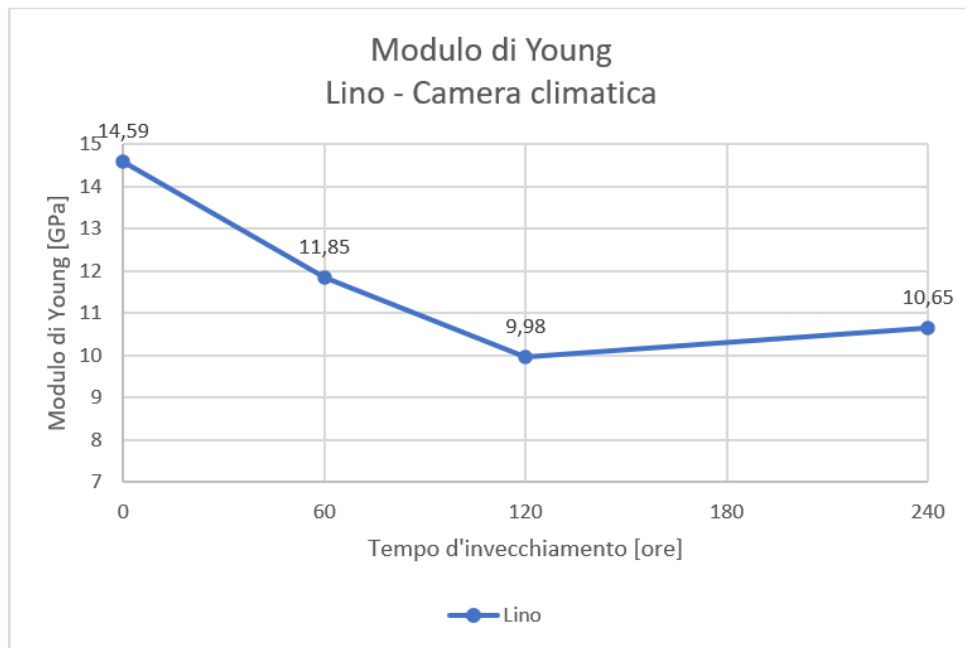


Figura 4.12 Modulo di Young dei provini in fibra di lino (Camera climatica)

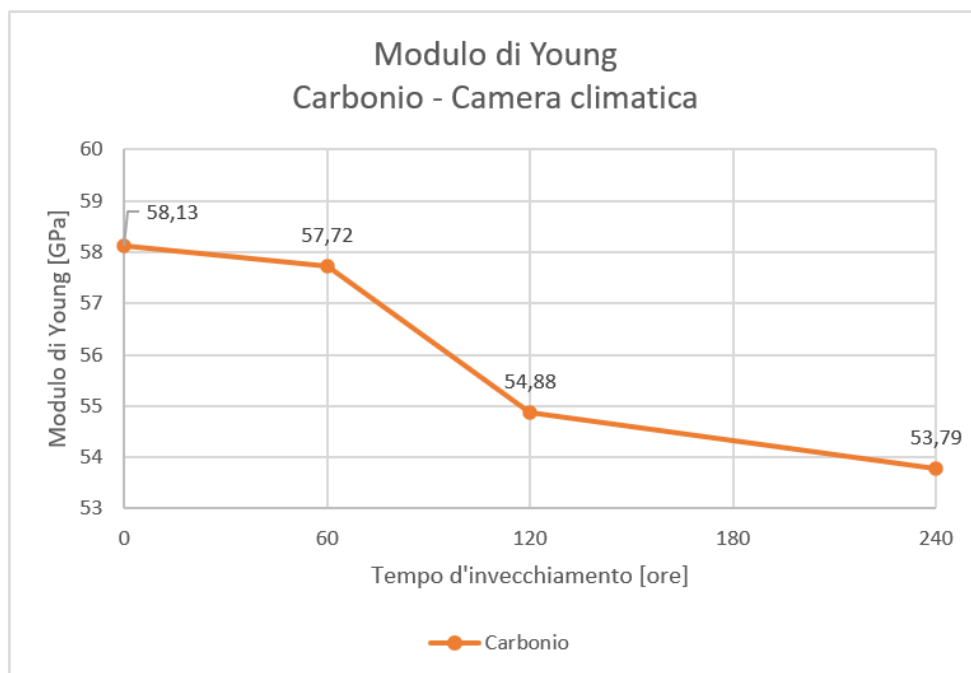


Figura 4.13 Modulo di Young dei provini in fibra di carbonio (Camera climatica)

La deformazione a rottura in entrambi i materiali ha subito un aumento con andamento simile. Questo fatto è da attribuire sempre ai fenomeni di plasticizzazione della resina HEMT-3.

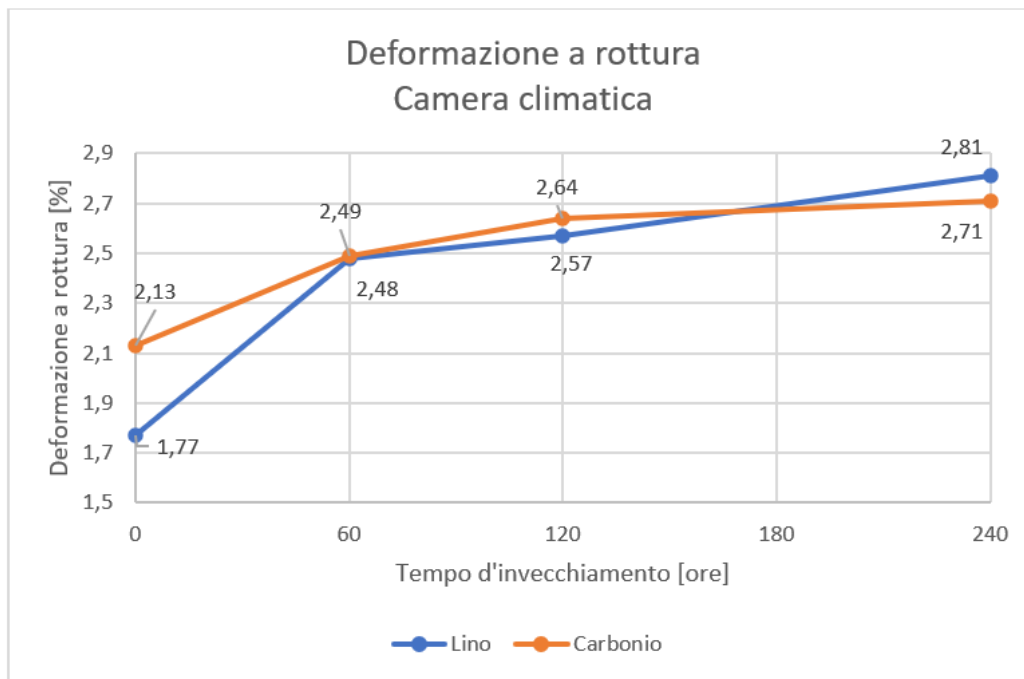


Figura 4.14 Deformazione a rottura dei provini in fibra di lino e carbonio (Camera climatica)

In figura sono riportati i provini in fibra di lino e carbonio, prima e dopo il test. Risulta evidente il diverso comportamento a rottura. Quando i compositi in fibra di lino si rompono, a differenza della fibra di carbonio, non sono soggetti a fratture fragili e scheggiature.

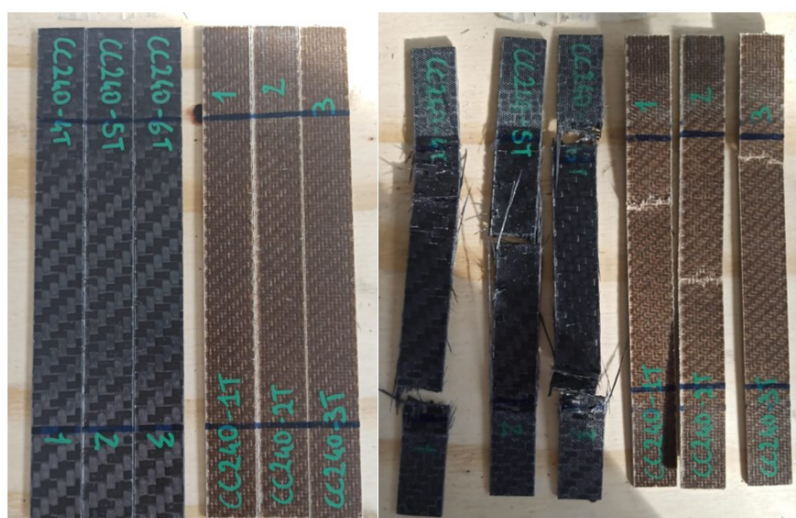


Figura 4.15 Provini condizionati per 240 ore in camera climatica, prima e dopo la prova di trazione

La diminuzione della resistenza a trazione del lino a seguito dell'invecchiamento nello Xenon test è stata abbastanza contenuta (9,3%). Il valore di 114MPa della resistenza a trazione dopo 720 ore d'invecchiamento è superiore alle aspettative. È stato registrato invece un valore ottimale nei provini verniciati, che hanno subito un degrado quasi nullo delle proprietà. Come atteso, rispetto all'invecchiamento di 240 ore in camera climatica, l'invecchiamento nello Xenon test è stato più impattante sul degrado della resistenza a trazione dei provini in fibra di lino. In generale, l'assorbimento di raggi UV da parte delle fibre di lino ha portato a gradienti di densità che causano sollecitazioni e propagazione delle cricche. Queste crepe causano la diffusione della luce che porta a un effetto sbiancante nell'aspetto e a un effetto negativo sulle proprietà meccaniche, come visto in letteratura. Perciò, la presenza di umidità insieme alle radiazioni ultraviolette provoca una maggiore perdita di proprietà meccaniche e sbiancamento del materiale. I provini in fibra di carbonio che hanno subito l'invecchiamento nello Xenon test hanno mostrato un comportamento anomalo. La resistenza a trazione è aumentata del 29% dopo 720 ore d'invecchiamento. I motivi possono essere ricondotti ai già citati fenomeni di plastificazione della resina. Ulteriori studi saranno condotti per indagare su questo particolare comportamento.

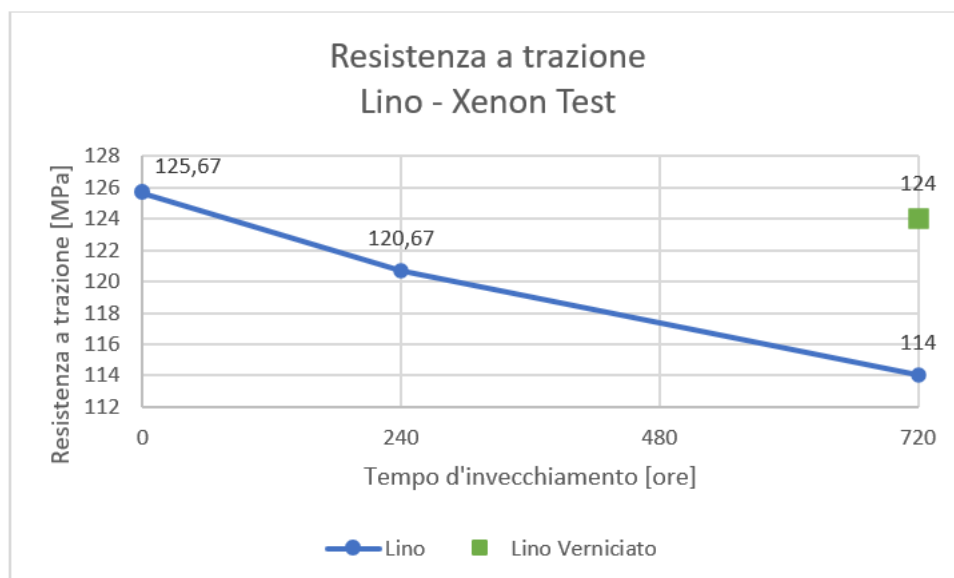


Figura 4.16 Resistenza a trazione dei provini in fibra di lino (Xenon test)

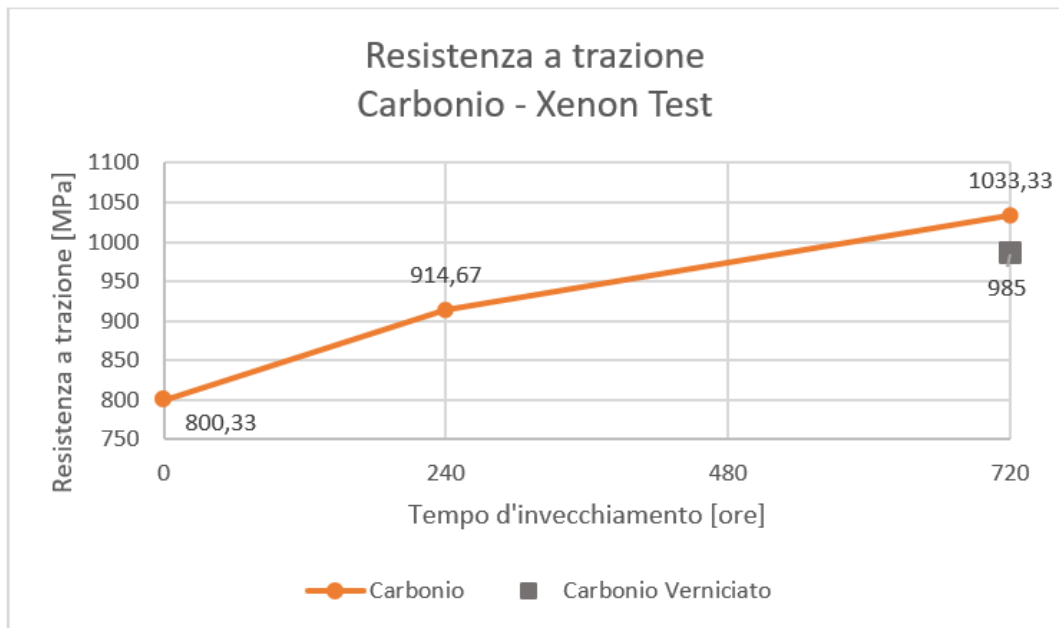


Figura 4.17 Resistenza a trazione dei provini in fibra di carbonio (Xenon test)

La diminuzione del modulo dopo 720 ore d'invecchiamento è stata di circa il 16,2%. Ancora una volta i provini verniciati hanno mantenuto il valore molto vicino a quello di riferimento. Il valore del modulo dei provini in fibra di carbonio ha subito un aumento al termine del test, anche se in maniera contenuta. Analizzando i valori nel complesso, è possibile affermare che il valore del modulo non ha risentito particolarmente dell'invecchiamento da Xenon test.

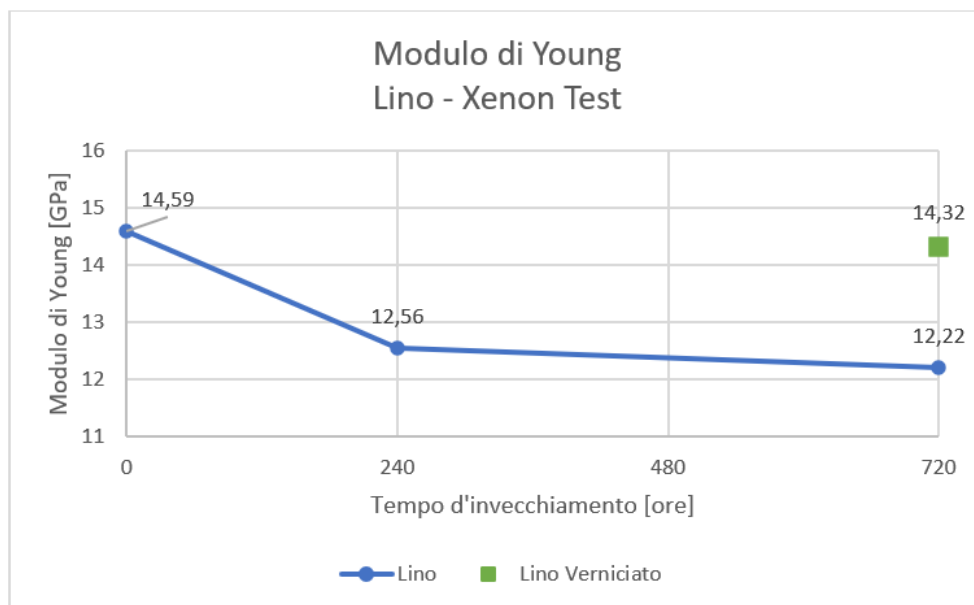


Figura 4.18 Modulo di Young dei provini in fibra di lino (Xenon test)

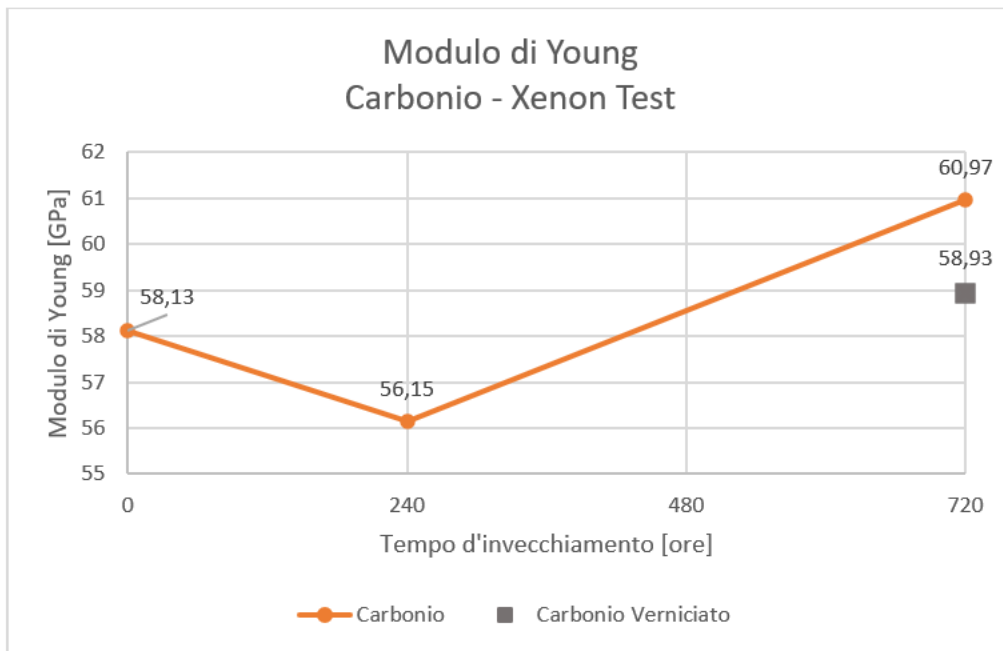


Figura 4.19 Modulo di Young dei provini in fibra di carbonio (Xenon test)

Come nel caso dell'invecchiamento in camera climatica, è stato riscontrato un aumento della deformazione a rottura per i fenomeni di plastificazione della matrice. Da sottolineare il valore contenuto dei provini in fibra di lino verniciati. In figura 4.21 sono riportate le curve sforzo – deformazione dei provini in fibra di lino, al termine delle prove d'invecchiamento.

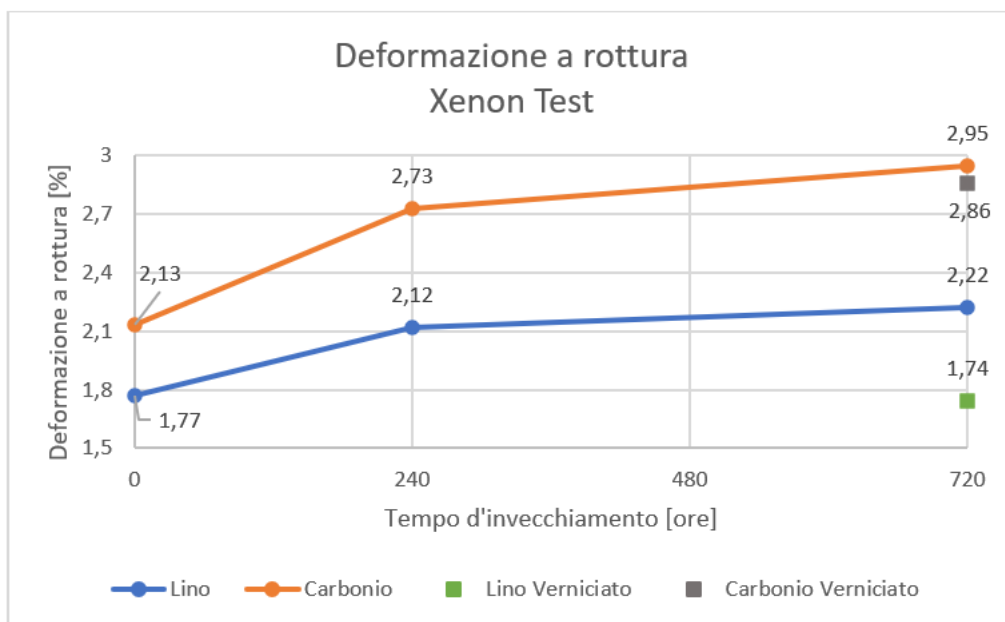


Figura 4.20 Deformazione a rottura dei provini in fibra di lino e carbonio (Xenon Test)

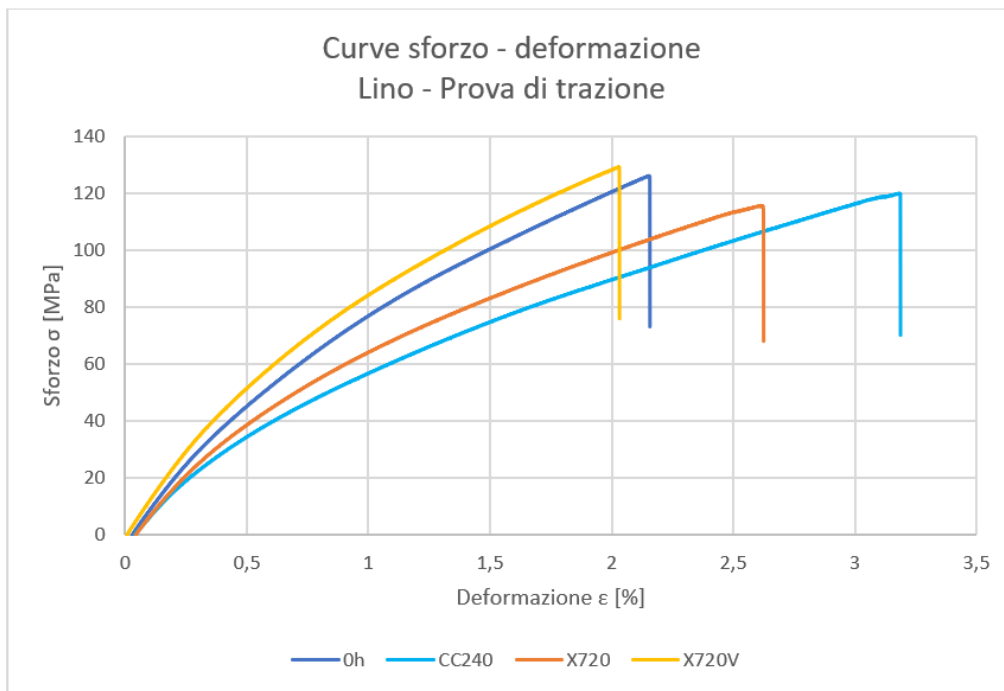


Figura 4.21 Confronto curve prova a trazione dei provini in fibra di lino

In figura 4.22 sono mostrati i provini invecchiati nello Xenon test, prima e dopo la prova. Il comportamento a rottura è stato simile al caso dei provini invecchiati in camera climatica.

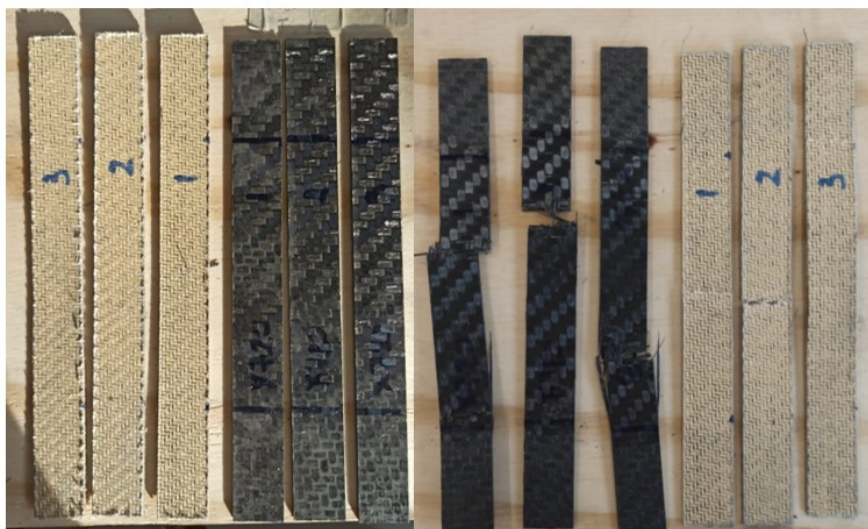


Figura 4.22 Provini condizionati per 720 ore nello Xenon test, prima e dopo la prova di trazione

Tabella 4.4 Dati ottenuti dalle prove di trazione

<i>Provino</i>	<i>Tensile Strength [MPa]</i>	<i>Ultimatr Tensile Strain [%]</i>	<i>Modulus (Chord) [MPa]</i>	<i>Modulo di Poisson (Corda)</i>	<i>Force at Maximum Load [kN]</i>	<i>Modulo di Young [Gpa]</i>
Lino 0h	125,67	1,77	12333,33	0,15	8,67	14,59
Lino CC60	125,33	2,48	9976,67	0,13	8,7	11,85
Lino CC120	121	2,57	8400	0,12	8,21	9,98
Lino CC240	119	2,81	8796,67	0,12	7,94	10,65
Lino X240	120,67	2,12	10566,67	0,14	8,19	12,56
Lino X720	114	2,22	10156,67	0,16	7,94	12,22
Lino X720V	124	1,74	12566,67	0,15	8,53	14,32
Carbonio 0h	800,33	2,13	56700	0,08	52,93	58,13
Carbonio CC60	848	2,49	54133,33	0,09	57,66	57,72
Carbonio CC120	856	2,64	53566,67	0,16	59,08	54,88
Carbonio CC240	866,33	2,71	52800	0,08	60,15	53,79
Carbonio X240	914,67	2,73	54700	0,05	61,17	56,15
Carbonio X720	1033,33	2,95	59400	0,06	66,26	60,97
Carbonio X720V	985	2,86	57033,33	0,06	65,78	58,93

4.4 Prove di flessione

Sono di seguito riportati i grafici relativi ai risultati ottenuti dalle prove a flessione sui provini in fibra di lino e carbonio. Lo sforzo flessionale registrato nei provini in fibra di lino ha mostrato un valore in linea con quelli trovati da letteratura. Come prevedibile, l'invecchiamento di 720 ore nello Xenon Test è stato decisamente più impattante rispetto all'invecchiamento di 240 ore in camera climatica. Il degrado dovuto all'effetto combinato di radiazioni UV e spray d'acqua ha portato ad un calo del valore della resistenza a flessione di circa il 42%. La verniciatura si è rivelata fondamentale per il mantenimento delle proprietà flessionali. Infatti, si è registrato un calo del valore dello sforzo flessionale praticamente trascurabile (2%). Per quanto riguarda il degrado del valore del modulo flessionale, la diminuzione dovuta ai due invecchiamenti è molto più simile rispetto al caso precedente, con una diminuzione di circa il 45% rispetto al valore dei provini non sottoposti ad invecchiamento. Anche in questo caso, si è potuto apprezzare l'effetto positivo della verniciatura che ha registrato un degrado del valore di solo il 15%. In generale l'assorbimento d'acqua è la causa principale della riduzione del modulo di flessione dei compositi in fibra di lino/resina epossidica, come indicato in [57]. Un'osservazione simile è stata riportata da Berges et al. [58]. Questo spiegherebbe il maggior degrado ottenuto tramite invecchiamento in camera climatica, che pone maggior importanza all'assorbimento d'umidità.

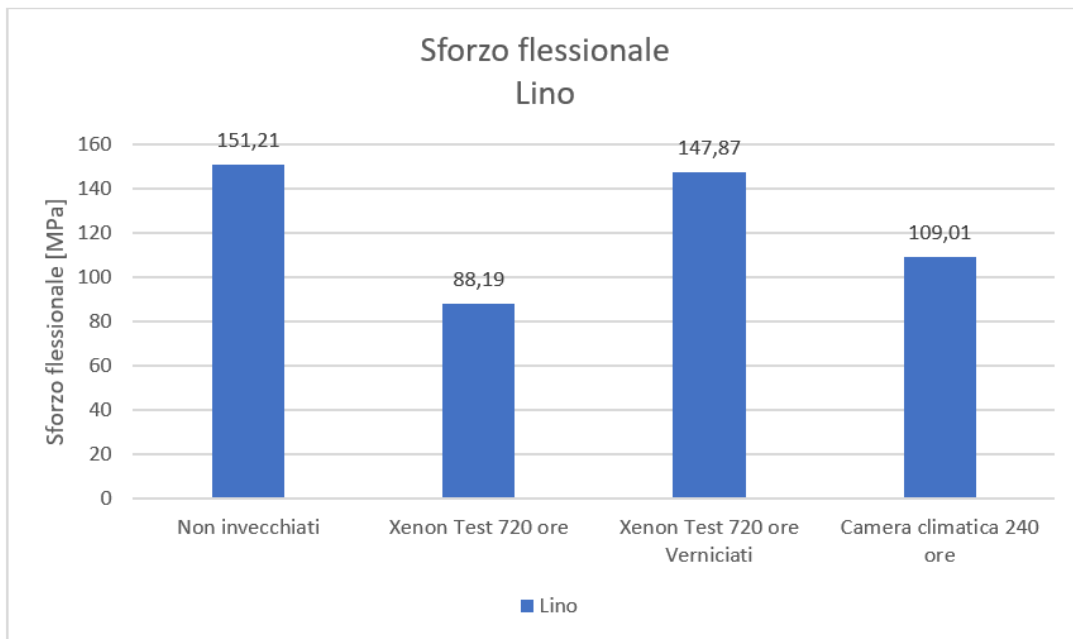


Figura 4.23 Variazione sforzo flessionale dei provini in lino

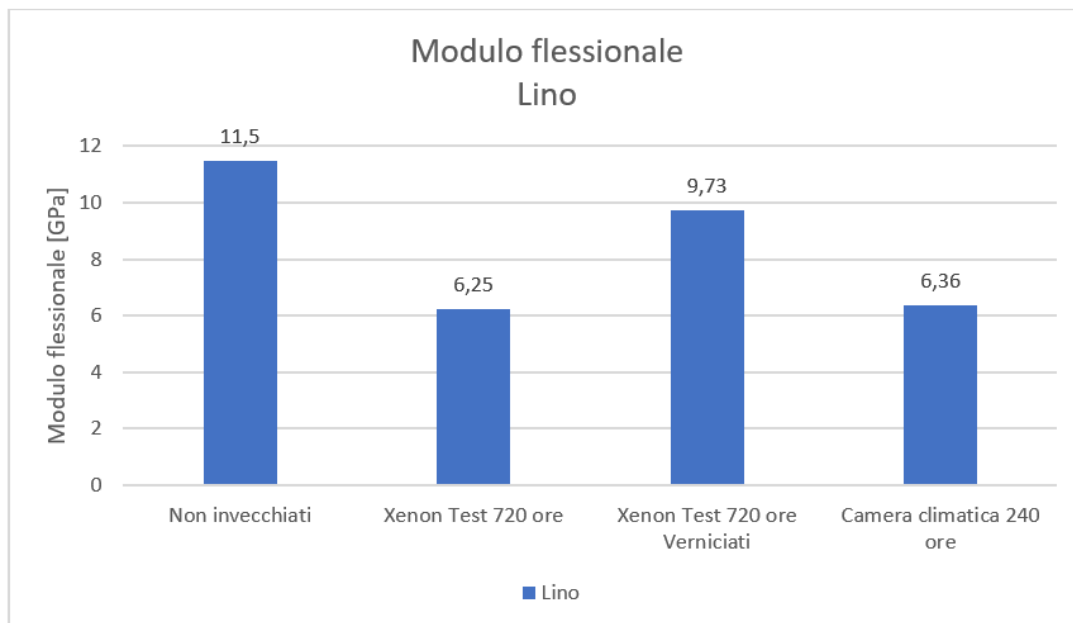


Figura 4.24 Variazione modulo flessionale dei provini in lino

I provini in fibra di carbonio non hanno registrato un calo significativo delle proprietà flessionali. Lo sforzo flessionale sembra non aver risentito dell'effetto dell'invecchiamento in camera climatica. I valori flessionali dei provini sottoposti a Xenon test non hanno registrato un calo consistente. I valori dei moduli flessionali si sono mantenuti abbastanza in linea con quelli di riferimento. Da segnalare un aumento del

modulo flessionale dei provini invecchiati per 240 ore in camera climatica. Motivazioni legati a tale fenomeno saranno approfondite in studi futuri.

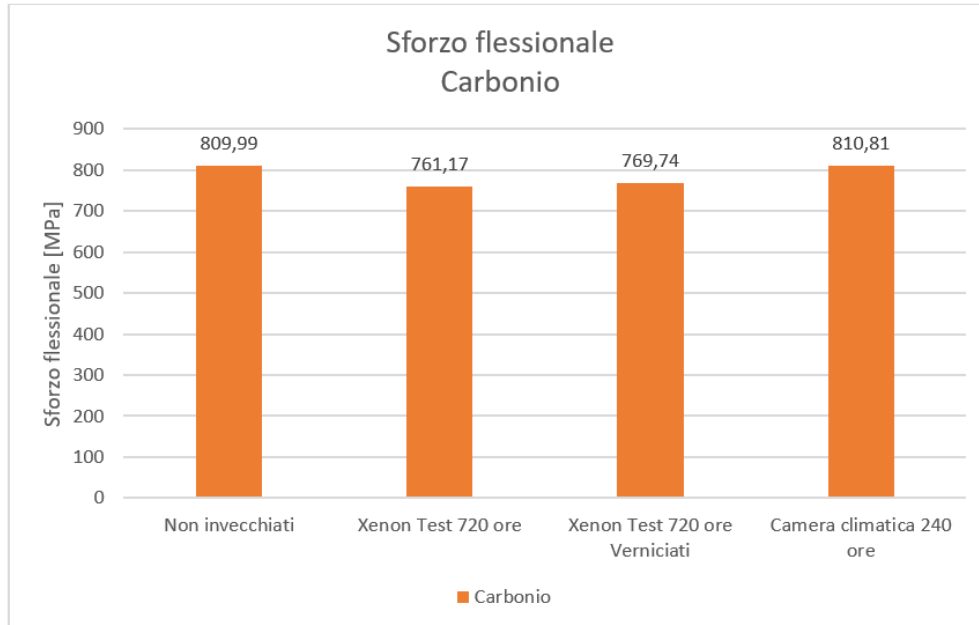


Figura 4.25 Variazione sforzo flessionale dei provini in carbonio

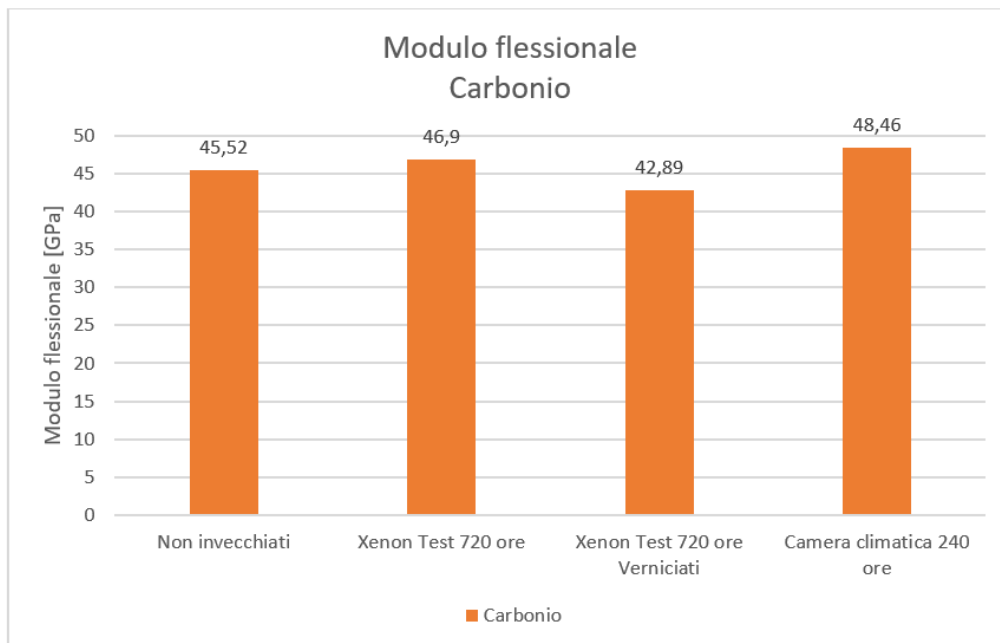


Figura 4.26 Variazione modulo flessionale dei provini in carbonio

Quello che segue è un confronto delle proprietà flessionali tra i provini in fibra di lino e carbonio. Tralasciando la differenza sostanziale dei valori dei due materiali, il focus di questa sezione si concentra maggiormente sul diverso comportamento del provino sottoposto ad invecchiamento. Risulta evidente che il lino presenta un degrado molto più accentuato, rispetto ai provini in fibra di carbonio.

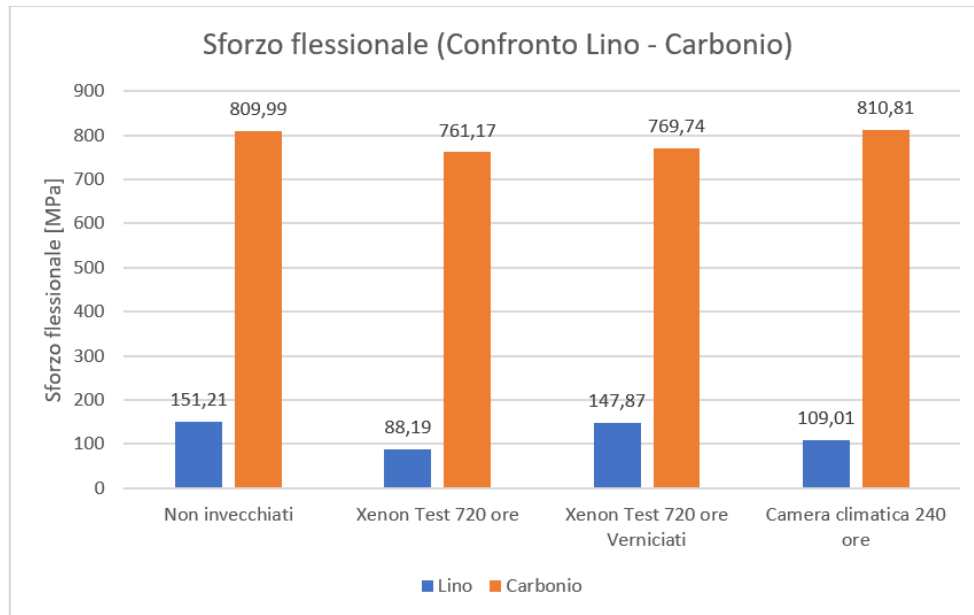


Figura 4.27 Confronto della variazione dello sforzo flessionale tra lino e carbonio

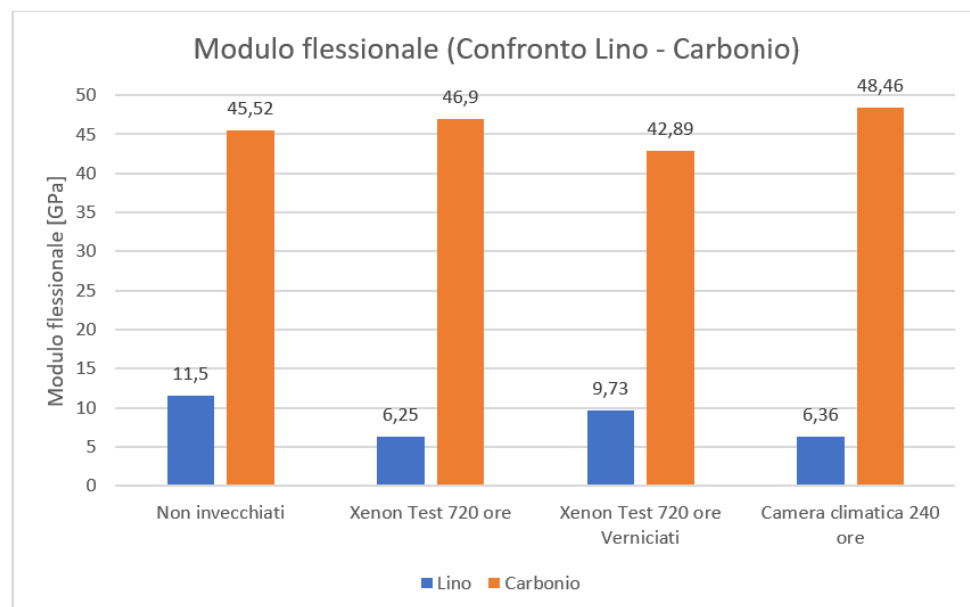


Figura 4.28 Confronto della variazione del modulo flessionale tra lino e carbonio

In figura 4.29 sono mostrate le diverse curve sforzo – deformazione dei provini in fibra di lino. Si può nuovamente notare il buon comportamento ottenuto dai provini verniciati

sottoposti a 720 ore di Xenon test (X720V), con un valore di sforzo flessionale simile a quelli non invecchiati (0h).

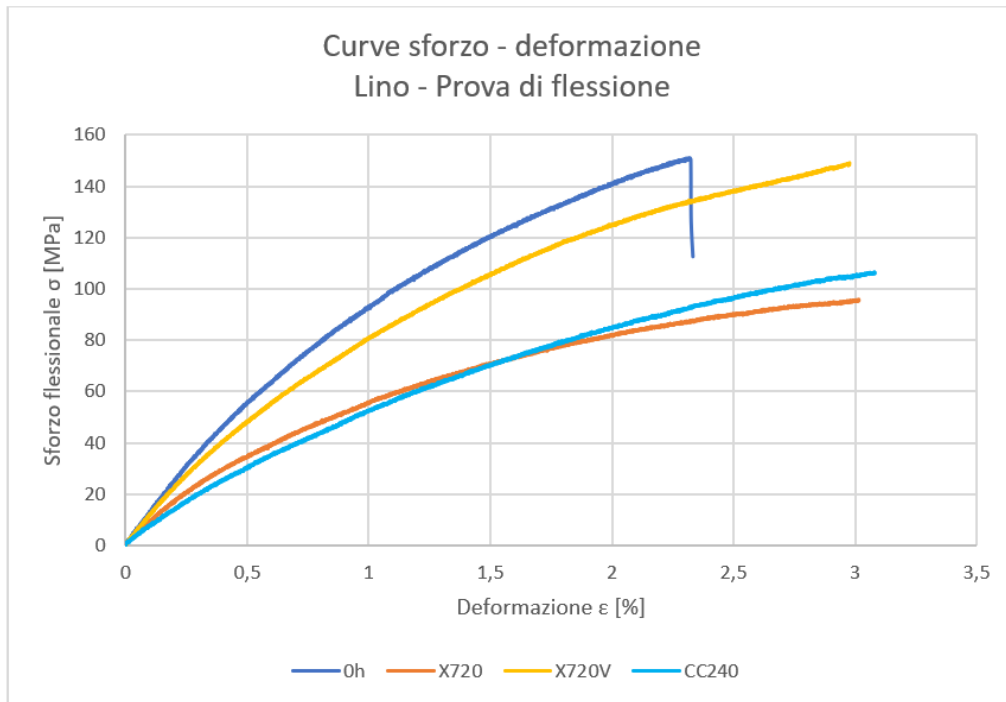


Figura 4.29 Confronto curve prova a flessione dei provini in fibra di lino

In figura sono mostrati i provini dei due materiali invecchiati per 720 ore nello Xenon test. Al contrario dei provini in fibra di carbonio, i provini in fibra di lino non sono giunti a rottura.



Figura 4.30 Provini condizionati per 720 ore nello Xenon test, prima e dopo la prova di flessione

4.5 Prove di taglio interlaminare (ILSS)

Le prove ILSS dei provini in fibra di lino, invecchiati in camera climatica, hanno manifestato un degrado costante nel tempo, senza cali repentini della resistenza a taglio interlaminare. A 240 ore d'invecchiamento è stata registrata una diminuzione della ILSS del 13%. La possibile causa del decadimento delle prestazioni del lino è da attribuire al graduale assorbimento di acqua. Tale fenomeno è in prima analisi attribuibile alla maggiore presenza di vuoti del lino che durante il condizionamento tende ad assorbire umidità. La porosità è inevitabile per tutte le parti in composito prodotte e ha un'influenza sulle proprietà meccaniche dei compositi. La porosità nei compositi in fibra di lino aumenta con il contenuto di fibre [50]. È causata dalle cavità luminali e da altre caratteristiche cave all'interno delle fibre/filati, dalla bassa bagnabilità delle fibre, dalla bassa compatibilità delle fibre vegetali e dalla presenza di aria durante la lavorazione. Non si evidenziano invece scostamenti significativi dei valori per i provini in fibra di carbonio. In generale i valori ottenuti dalle prove sembrano essere abbastanza in linea con quanto trovato in letteratura, seppur le tipologie d'invecchiamento analizzate sono diverse. Per entrambe le tipologie d'invecchiamento, le prove sono state caratterizzate da tipologie di rotture miste e non a taglio.

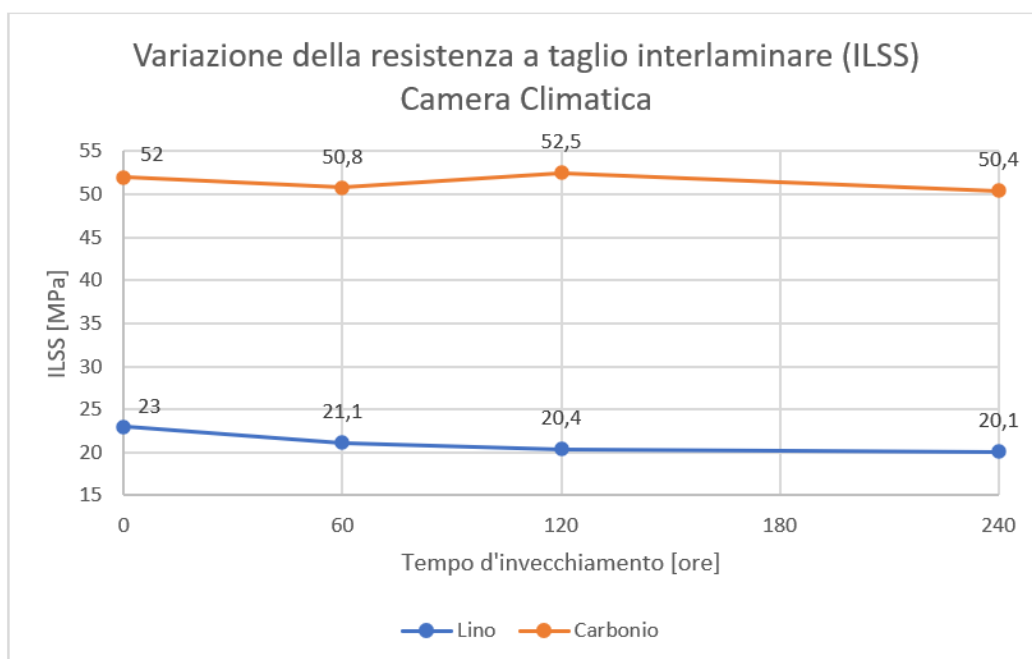


Figura 4.31 *Variation of the resistance to interlaminar shear (ILSS) in climatic chamber*

Per quanto riguarda i provini in fibra di lino sottoposti ad invecchiamento nello Xenon test, il degrado è stato maggiore rispetto al caso della camera climatica. Per il lino si notano alterazioni superficiali dovuto all'invecchiamento Xenon test SAE JSAEJ2527. Nei test si evidenzia un decremento della resistenza interlaminare di circa il 16% e una leggera diminuzione della rigidità a rottura. Anche in questo caso, non si evidenziano scostamenti significativi per i provini in fibra di carbonio.

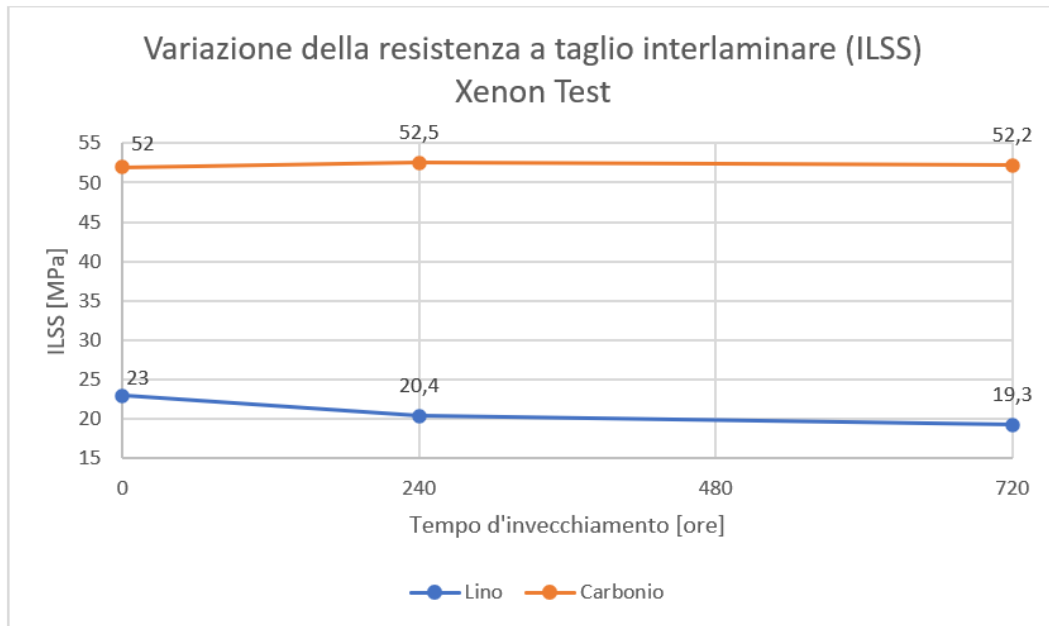


Figura 4.32 Variazione della resistenza a taglio interlaminare (ILSS) in xenon test

Tabella 4.5 Risultati delle prove ILSS

Materiale e Condizionamento	Fsbs [MPa]	Dev.St. Fsbs [MPa]	Var% tra provini	Var% tra condizionamenti
Lino 0h	23	0,9	3,9	RIF.
Lino CC60	21,1	0,8	3,8	-3,7
Lino CC120	20,4	1,2	5,9	-5
Lino CC240	20,1	0,5	2,5	-5,6
Lino X240	20,4	0,6	2,9	-5
Lino X720	19,3	1,8	9,3	-7,1
Carbonio 0h	52	2,1	4	RIF
Carbonio CC60	50,8	0,9	1,7	-2,3
Carbonio CC120	52,5	0,7	1,3	1
Carbonio CC240	50,4	1,2	2,4	-3,1
Carbonio X240	52,5	1,2	2,3	1
Carbonio X720	52,2	1,6	3,6	0,4

4.6 Prove meccaniche dinamiche (DMA)

Nei seguenti grafici sono riportati i valori della temperatura di transizione vetrosa nelle diverse fasi d'invecchiamento. In generale la variazione della Tg per entrambe le tipologie di provini è abbastanza contenuta. Non ci sono state variazioni significative.

L'andamento della Tg dei provini in fibra di lino è stato molto simile per entrambe le tipologie d'invecchiamento, con una diminuzione del valore durante il test, seguito da un aumento al termine. Al termine dei test, i valori registrati erano molto vicini a quelli di riferimento. L'aumento della Tg durante l'invecchiamento potrebbe ricondursi a fenomeni di post indurimento come da letteratura. Va sottolineato come la verniciatura abbia contribuito ad un aumento della Tg di circa il 3,4% al termine della prova, rispetto al provino non invecchiato. I valori di Tg ottenuti dalle prove DMA restano comunque non soddisfacenti. Il target da raggiungere per avere un buon comportamento del materiale è di una Tg intorno ai 100°C. Sono necessari ulteriori studi per poter migliorare questo aspetto.

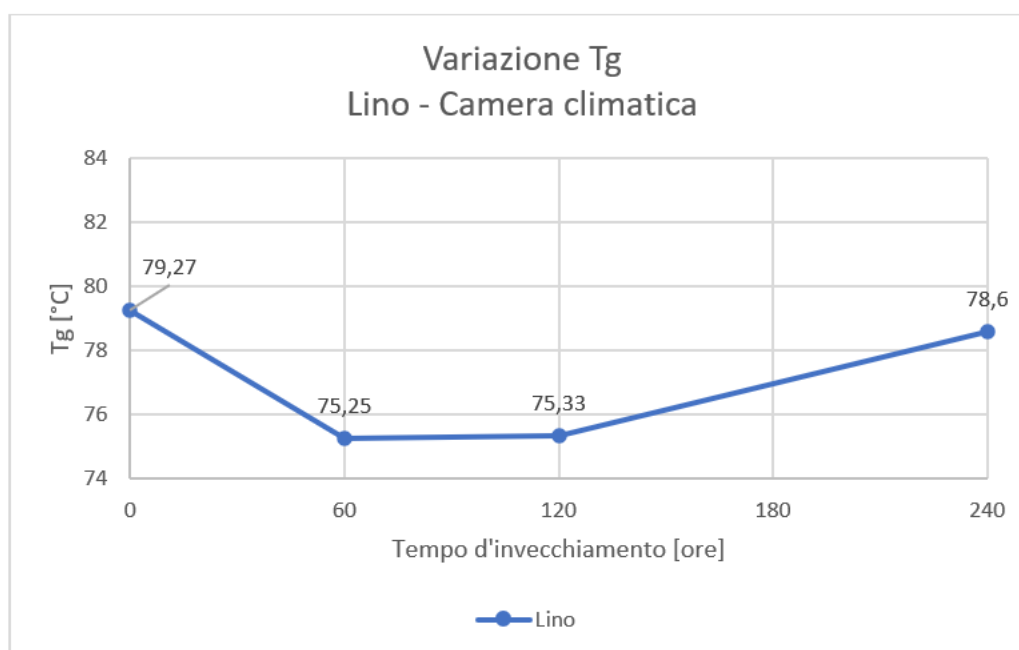


Figura 4.33 Variazione della temperatura di transizione vetrosa (Tg) dei provini in fibra di lino (Camera climatica)

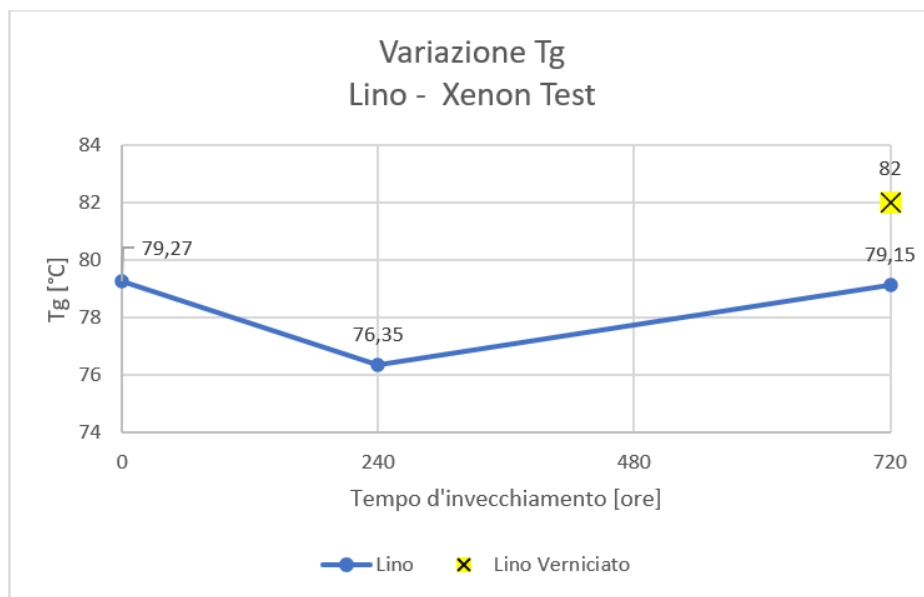


Figura 4.34 Variazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) dei provini in fibra di lino (Xenon test)

I provini in fibra di carbonio hanno mostrato un comportamento differente rispetto ai provini in fibra di lino. È stata registrata una lieve diminuzione al termine della prova in camera climatica di circa il 9,5%. La diminuzione a seguito dell'invecchiamento da Xenon test è stata più contenuta (3,1%). I provini verniciati hanno subito una diminuzione della T_g (5%) rispetto ai provini non invecchiati.

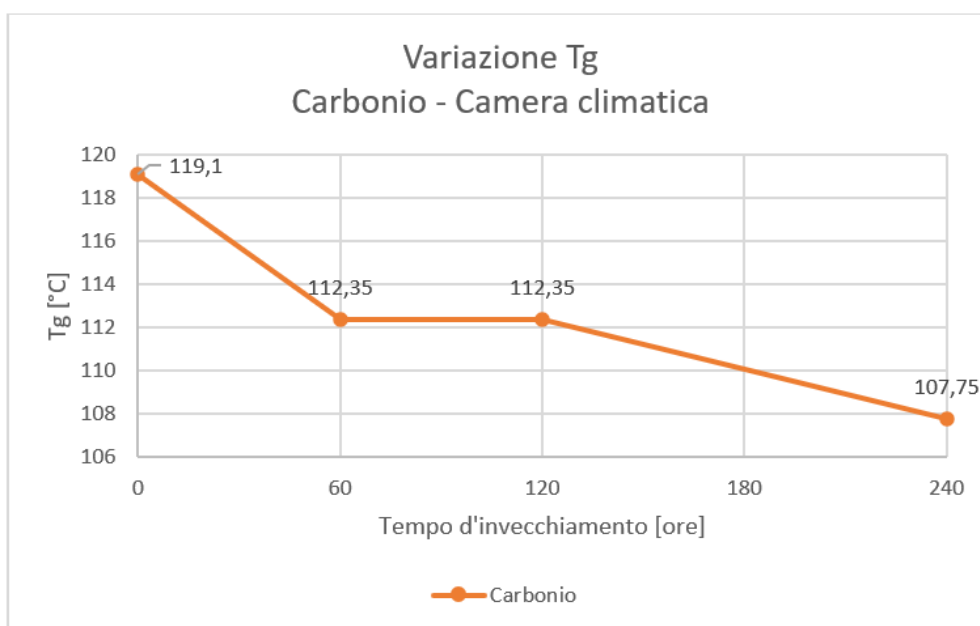


Figura 4.35 Variazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) dei provini in fibra di carbonio (Camera climatica)

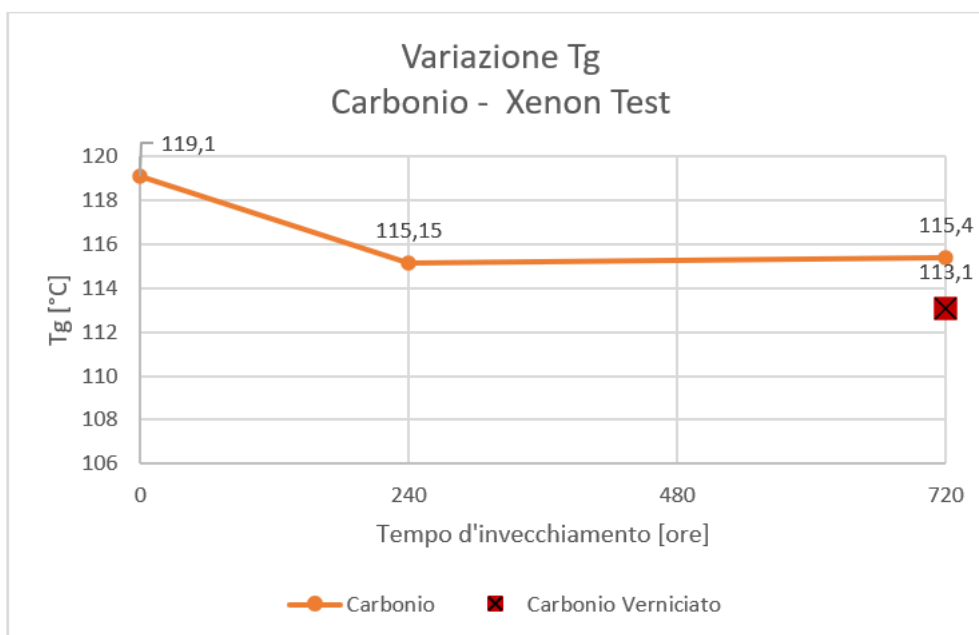


Figura 4.36 Variazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) dei provini in fibra di carbonio (Xenon test)

Nella tabella 4.6 sono riportati tutti i dati ottenuti dalle prove DMA.

Tabella 4.6 Risultati DMA nelle diverse fasi d'invecchiamento

Invecchiamento	T_g (°C) E'	T_g (°C) E''	T_g (°C) Tan delta
Lino 0h	79,27	91,73	98,73
Lino CC60	75,25	86,9	93,7
Lino CC120	75,33	89,3	96,6
Lino CC240	78,6	90,2	98,05
Lino X240	76,35	89,15	96,55
Lino X720	79,15	90,75	101,75
Lino X720V	82	93,6	100,65
Carbonio 0h	119,1	126,75	132,3
Carbonio CC60	112,35	121,95	128,4
Carbonio CC120	112,35	119,65	124,95
Carbonio CC240	107,75	115,8	121,35
Carbonio X240	115,15	125	130,6
Carbonio X720	115,4	124,5	130,45
Carbonio X720V	113,1	123,85	129,2

5 Conclusioni

In questo progetto di tesi è stato analizzato l'effetto dell'invecchiamento accelerato su compositi in fibra di lino, confrontando i risultati con quelli di tradizionali compositi in fibra di carbonio. I materiali sono stati sottoposti a due tipologie d'invecchiamento: in camera climatica seguendo il capitolato Volkswagen PV1200 e tramite l'utilizzo di uno Xenon test seguendo la normativa SAE J2527. Il focus del lavoro non è stato quello di confrontare le prestazioni assolute dei due diversi materiali, ma analizzare nel dettaglio le modalità di degrado della fibra di lino rispetto a quella in fibra di carbonio. L'obiettivo è quello di impiegare questo innovativo materiale in applicazioni automotive, sostituendo l'attuale fibra di carbonio dove possibile, garantendo un prodotto comunque resistente e durevole nel tempo. Per l'HP Composites S.p.a., il campo d'impiego di questo innovativo materiale si concentra nel settore automotive. L'impiego dei compositi in fibra di lino è mirato alla fabbricazione di parti esterne di carrozzeria e interni dell'abitacolo.

Dall'analisi dei risultati è emerso come i compositi in fibra di lino tendano ad assorbire molto l'umidità esterna per la loro natura idrofila, provocando un significativo aumento di peso e rigonfiamento. La verniciatura si è rivelata fondamentale per contenere in maniera più che accettabile questo fenomeno. Dai test a trazione è emerso come i provini in fibra di lino abbiano mostrato un buon comportamento a seguito di entrambe le tipologie d'invecchiamento. I valori sono superiori alle aspettative e questo permette di approfondire ulteriormente gli studi tramite prove d'invecchiamento ancora più severe. I provini in fibra di carbonio hanno mostrato invece un comportamento anomalo, con un aumento della resistenza a trazione. Ciò può esser dovuto a diversi fattori che dovranno essere indagati. A seguito delle prove a flessione i provini in fibra di lino hanno subito un degrado delle proprietà abbastanza severo, per entrambe le tipologie d'invecchiamento. La verniciatura si è rivelata fondamentale, garantendo valori di resistenza e modulo flessionale vicini a quelli di riferimento. I compositi in fibra di carbonio hanno mostrato un degrado contenuto. Le prove ILSS hanno rivelato un degrado della resistenza interlaminare della fibra di lino per entrambe le tipologie d'invecchiamento. Valore atteso e attribuibile alla maggior presenza d'umidità rispetto ai compositi in carbonio, che non hanno mostrato variazioni significative delle proprietà. La temperatura di transizione vetrosa dei provini in fibra di lino, a seguito dei due invecchiamenti, ha subito un innalzamento al termine della prova. Ciò è attribuibile a fenomeni di post indurimento della resina. Il valore della Tg dei provini verniciati presentava dei valori leggermente

superiori ai non verniciati. I provini in fibra di carbonio invece, hanno registrato un calo della Tg, maggiore nel caso dell'invecchiamento in camera climatica.

I possibili sviluppi futuri riguardanti questo lavoro sono molteplici. Uno studio approfondito sulla modifica dei parametri del ciclo di cura in autoclave potrebbe portare a miglioramenti significativi. Un'ottimizzazione dei valori di tempo, pressione e temperatura garantirebbe benefici in termini di prestazioni meccaniche del materiale. Il secondo sviluppo potrebbe invece riguardare l'impiego di trattamenti fisici o chimici. L'utilizzo di queste tecniche potrebbe risolvere uno dei principali svantaggi dell'impiego della fibra di lino come rinforzo, ovvero la scarsa compatibilità tra fibra e matrice e l'elevato assorbimento di umidità. Pertanto, le modifiche naturali delle fibre possono essere prese in considerazione nel modificare le proprietà superficiali delle fibre per migliorarne l'adesione con diverse matrici. Il trattamento al plasma, ad esempio, è un metodo di trattamento fisico. La proprietà del plasma viene sfruttato per indurre cambiamenti sulla superficie. Una varietà di modifiche superficiali può essere ottenuta a seconda del tipo e della natura dei gas utilizzati. Un ulteriore sviluppo potrebbe riguardare invece l'ibridazione delle fibre. La combinazione tessuti in lino e carbonio garantirebbe un compromesso ottimale in termini di prestazioni, durabilità, ecosostenibilità e costi. Dopo aver adottato soluzioni per migliorare l'adesione tra fibra e matrice e per contenere l'effetto dell'assorbimento d'umidità, test d'invecchiamento più severi sarebbero necessari per testare ulteriormente il degrado delle proprietà nel tempo. L'invecchiamento accelerato, secondo la normativa l'ASTM D5229, pone maggiore attenzione alla saturazione del campione (massimo assorbimento su tutta la sezione del campione di acqua) e verifica come cambiano le proprietà del materiale nelle diverse condizioni.

6 Referenze

- [1] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/biocomposites-market>
- [2] <https://www.precedenceresearch.com/biocomposites-market>
- [3] Omar Faruk, Andrzej K. Bledzki, Hans-Peter Fink, Mohini Sain, Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010, *Progress in Polymer Science*, Volume 37, Issue 11, 2012, Pages 1552-1596, ISSN 0079-6700, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>
- [4] Mohammed Mohammed, Anwar Ja'afar Mohamad Jawad, Aeshah M. Mohammed, Jawad K. Oleiwi, Tijjani Adam, Azlin F. Osman, Omar S. Dahham, Bashir O. Betar, Subash C.B. Gopinath, Mustafa Jaafar, Challenges and advancement in water absorption of natural fiber-reinforced polymer composites, *Polymer Testing*, Volume 124, 2023, 108083, ISSN 0142-9418, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108083>
- [5] Composite Materials an introduction, A VKCN publication R.P.L. Nijssen
- [6] <https://dragonplate.com/an-overview-of-epoxy-resins>
- [7] High Performance Bio-based Composites Mechanical and Environmental Durability Newsha Doroudgarian *Polymeric Composite Materials*
- [8] Yongsheng Zhang, Zhongshun Yuan, Chunbao (Charles) Xu, 8 - Bio-based resins for fiber-reinforced polymer composites, Editor(s): Alan Kin-tak Lau, Ada Pui-Yan Hung, *Natural Fiber-Reinforced Biodegradable and Bioresorbable Polymer Composites*, Woodhead Publishing, 2017, Pages 137-162, ISBN 9780081006566, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100656-6.00008-X>
- [9] <https://analyzing-testing.netzsch.com/it/training-know-how/glossario/temperatura-di-transizione-vetrosa>
- [10] Canedo Eduardo, Carvalho Laura, Farias Neto Severino, Lima Antonio. 2013/08/18 Moisture Transport Process in Vegetable Fiber Composites: Theory and Analysis for Technological Applications. DO - 10.1007/978-3-642-37469-2_2
- [11] OVERVIEW OF FLAX FIBER REINFORCED THERMOPLASTIC COMPOSITES, B. Panigrahy, Anup Rana, P. Chang, Published 2006, *Materials Science, Engineering* DOI:10.13031/2013.22104
- [12] Seçkin Erden, Kingsley Ho, 3 - Fiber reinforced composites, Editor(s): M. Özgür Seydibeyoğlu, Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, In *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*, Woodhead Publishing, 2017, Pages 51-79, ISBN 9780081018712, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00003-5>.
- [13] <https://renewable-carbon.eu/news/world-natural-fibre-update-october-2022/>
- [14] Issam Elfaleh, Fethi Abbassi, Mohamed Habibi, Furqan Ahmad, Mohamed Guedri, Mondher Nasri, Christian Garnier, A comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials, *Results in Engineering*, Volume 19, 2023, 101271, ISSN 2590-1230, <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101271>.
- [15] Libo Yan, Nawawi Chouw, Krishnan Jayaraman, Flax fibre and its composites – A review, *Composites Part B: Engineering*, Volume 56, 2014, Pages 296-317, ISSN 1359-8368, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.014>.
- [16] <https://www.mclaren.com/racing/sustainability/natural-fibre-sustainable-composite-racing-seat/>
- [17] <https://newsroom.porsche.com/en/2020/motorsports/porsche-718-cayman-gt4-clubsport-mr-natural-fibre-composite-body-kit-22439.html>
- [18] <https://www.jeccomposites.com/news/bmw-unveils-new-m4-gt4-featuring-more-natural-fibre-parts-than-any-other-gt-racing-car-in-series-production/>
- [19] <https://www.compositimagazine.it/sustainable-lightweighting-groundbreaking-flax-fibre-composites-reach-mainstream-automotive-in-all-new-volvo-ex30/>
- [20] <https://www.bcomp.ch/news/sustainable-flax-composites-enter-serial-automotive-production-in-new-volvo-ex30/>
- [21] K. Charlet, C. Baley, C. Morvan, J.P. Jernot, M. Gomina, J. Bréard, Characteristics of Hermès flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional

- composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 38, Issue 8, 2007, Pages 1912-1921, ISSN 1359-835X, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.03.006>.
- [22] Bastra SK. Other long vegetable fibres. In: Lewin M, Pearce EM, editors. *Handbook of fibre science and technology. Fibre chemistry*. New York: Marcel Dekker; 1998. p. 505–75.
- [23] Lilholt H, Toftegaard H, Thomsen AB, Schmidt AS. Natural composites based on cellulosic fibres and polypropylene matrix. Their processing and characterization. In: *Proceedings of ICCM 12, Paris; July 1999*. p. 9.
- [24] Khalil A, Rozman HD, Ahamd NN, Ismail H. Acetylated plant-fibre-reinforced polyester composites: a study of mechanical, hydrothermal and ageing characteristics. *Polym Plast Technol Eng* 2000;39(4):757–81.
- [25] Troger F, Wegener G, Seemann C. Miscanthus and flax as raw material for reinforced particleboards. *Ind Crops Prod* 1998;8(2):113–21.
- [26] Dittenber DB, GangaRao HVS. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A* 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.019>.
- [27] Cristaldi G, Latteri A, Recca G, Cicala G. In: Dubrovski Polona Dobnik, editor. *Composites based on natural fibre fabrics, Woven Fabric Engineering*. InTech; 2010. p. 317–42. ISBN:978-953-307-194-7. <<http://www.intechopen.com/books/woven-fabric-engineering/composites-based-on-natural-fibrefabrics>>.
- [28] Baillie C. *Green composites: polymer composites and the environment*. CRC Press; 2004.
- [29] Yükseloğlu, S. & Yoney, Hurol. (2016). The Mechanical Properties of Flax Fibre Reinforced Composites. 10.1007/978-94-017-7515-1_19.
- [30] <https://www.infobuild.it/approfondimenti/materiali-compositi/>
- [31] <https://www.assocompositi.it/wp-content/uploads/2020/11/HP-COMPOSITES.pdf>
- [32] <https://www.lindeus.com/blog/2023/autoclave-molding>
- [33] Ju Xiangwen, Xiao, Jun, Wang Dongli, Zhao Cong, Wang Xianfeng, 2021/05/22, Research on the Manufacturing Quality of Co-Cured Hat-Stiffened Composite Structure, 10.3390/ma14112747
- [34] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=319>
- [35] Puitel Adrian, Bogdan-Marian Tofanica, Gavrilesu Dan, 2012/03/31, Environmentally friendly vegetal fiber based materials, 10.30638/eeemj.2012.082, *Environmental engineering and management journal*
- [36] <https://gonbygon.tistory.com/115>
- [37] Md Zillur Rahman, Mechanical and damping performances of flax fibre composites – A review, *Composites Part C: Open Access*, Volume 4, 2021, 100081, ISSN 2666-6820, <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2020.100081>.
- [38] B. Harris , *Engineering Composite Materials*, The Institute of Materials, 1999 .
- [39] D.U. Shah , et al. , Determining the minimum, critical and maximum fibre content for twisted yarn reinforced plant fibre composites, *Compos. Sci. Technol.* 72 (15) (2012) 1909–1917
- [40] B. Madsen , A. Thygesen , H. Lilholt , Plant fibre composites–porosity and stiffness, *Compos. Sci. Technol.* 69 (7) (2009) 1057–1069 .
- [41] T.M. Le , K.L. Pickering , The potential of harakeke fibre as reinforcement in polymer matrix composites including modelling of long harakeke fibre composite strength, *Composites Part A* 76 (2015) 44–53 .
- [42] K.L. Pickering , M.G.A. Efendy , T.M. Le , A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance, *Composites Part A* 83 (2015) 98–112 .
- [43] F.L. Matthews , R.D. Rawlings , *Composite Materials: Engineering and Science*, Elsevier Ltd, 1999.
- [44] J. Mussig , M. Karus , R.R. Franck , Bast and leaf fibre composite materials, in: *Bast and Other Plant Fibres*, Woodhead Publishing, 2005, pp. 345–376 .
- [45] E. Bisanda , The effect of alkali treatment on the adhesion characteristics of sisal fibres, *Appl. Compos. Mater.* 7 (5–6) (2000) 331–339 .
- [46] M. Ramesh, Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) fibre based bio-materials: A review on processing and properties, *Progress in Materials Science*, Volumes 78–79, 2016, Pages 1-92, ISSN 0079-6425
- [47] <https://www.docenti.unina.it/webdocenti-be/allegati/materiale-didattico/323101>

- [48] Amor, I.B., et al., Effect of palm tree fibre orientation on electrical properties of palm tree fibre-reinforced polyester composites. *Journal of Composite Materials*, 2009. 44(13): p. 1553-1568.
- [49] D.U. Shah , Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review, *J. Mater. Sci.* 48 (18) (2013) 6083–6107.
- [50] M.Z. Rahman , Static and Dynamic Characterisation of Flax Fibre-Reinforced Polypropylene Composites, *ResearchSpace@*, Auckland, 2017 .
- [51] I. Verpoest , et al. , Flax and Hemp Fibres: A Natural Solution for the Composite Industry, *JEC Composites*, 2012.
- [52] L. Pil , et al. , Why are designers fascinated by flax and hemp fibre composites? *Composites Part A* 83 (2016) 193–205.
- [53] C. Fuentes , et al. , Effect of humidity during manufacturing on the interfacial strength of non-pre-dried flax fibre/unsaturated polyester composites, *Composites Part A* 84 (2016) 209–215.
- [54] H. Dhakal , Z. Zhang , M. Richardson , Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites, *Compos. Sci. Technol.* 67 (7) (2007) 1674–1683.
- [55] P. Joseph , et al. , Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites, *Compos. Sci. Technol.* 62 (10) (2002) 1357–1372.
- [56] G.C. Davies , D.M. Bruce , Effect of environmental relative humidity and damage on the tensile properties of flax and nettle fibers, *Text. Res. J.* 68 (9) (1998) 623–629.
- [57] K. Cheour , et al. , Effect of water ageing on the mechanical and damping properties of flax-fibre reinforced composite materials, *Compos. Struct.* 152 (2016) 259–266.
- [58] M. Berges , et al. , Influence of moisture uptake on the static, cyclic and dynamic behaviour of unidirectional flax fibre-reinforced epoxy laminates, *Composites Part A* 88 (2016) 165–177.
- [59] M. Ramesh , K. Palanikumar , K.H. Reddy , Plant fibre based bio-composites: sustainable and renewable green materials, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79 (2017) 558–584.
- [60] L. Yan , B. Kasal , L. Huang , A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering, *Compos. Part B: Eng.* 92 (2016) 94–132.
- [61] D.D.L. Chung , Review: materials for vibration damping, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 5733–5737.
- [62] M.J. John, 7 - Environmental degradation in biocomposites, Editor(s): Dipa Ray, *Biocomposites for High-Performance Applications*, Woodhead Publishing, 2017, Pages 181-194, ISBN 9780081007938, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100793-8.00007-7>.
- [63] F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, Y. Xu, Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis, *Polym. Degrad. Stabil.* 93 (1) (2008) 90–98.
- [64] Gassan J, Bledzki AK. Thermal degradation of flax and jute fibers. *J Appl Polym Sci* 2001;82:1417–22. <https://doi.org/10.1002/app.1979>. Citato da Vamsi Krishna Balla, Kunal H. Kate, Jagannadh Satyavolu, Paramjot Singh, Jogi Ganesh Dattatreya Tadimeti Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects
- [65] Buerger H, Koine A, Maron R, Mieck K-P. Use of natural fibers and environmental aspects. *Gummi, Fasern, Kunstst* 1995;48:475–84. Citato da Vamsi Krishna Balla, Kunal H. Kate, Jagannadh Satyavolu, Paramjot Singh, Jogi Ganesh Dattatreya Tadimeti Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects
- [66] Vamsi Krishna Balla, Kunal H. Kate, Jagannadh Satyavolu, Paramjot Singh, Jogi Ganesh Dattatreya Tadimeti “Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects”
- [67] H.N. Dhakal, Z.A. Zhang, M.O. Richardson, Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites, *Compos. Sci. Technol.* 67 (7–8) (2007) 1674–1683.
- [68] S. Pradhan, V. Prakash, S.K. Acharya, Effect of weathering on physical and mechanical characteristics of eulaliopsis binata fiber/epoxy composites, *Trans. Indian Inst. Met.* 75 (2) (2022) 337–349.

- [69] P. Methacanon, U. Weerawatsophon, N. Sumransin, C. Prahsarn, D.T. Bergado, Properties and potential application of the selected natural fibers as limited life geotextiles, *Carbohydrate Polym.* 82 (4) (2010) 1090–1096
- [70] E. Muñoz, J.A. García-Manrique, Water absorption behaviour and its effect on the mechanical properties of flax fibre reinforced bioepoxy composites, *Int. J. Polym. Sci.* 2015 (2015).
- [71] Yan Li, Bing Xue, Hydrothermal ageing mechanisms of unidirectional flax fabric reinforced epoxy composites, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 126, 2016, Pages 144-158, ISSN 0141-3910, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.004>.
- [72] Fabiyi JS, McDonald AG, Wolcott AP, Griffiths PR. Wood plastic composites weathering: visual appearance and chemical changes. *Polym Degrad Stab* 2008;93:1405–14.
- [73] S.L. Ogin, P. Brøndsted, J. Zangenberg, 1 - Composite materials: constituents, architecture, and generic damage, Editor(s): Ramesh Talreja, Janis Varna, In *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Modeling Damage, Fatigue and Failure of Composite Materials*, Woodhead Publishing, 2016, Pages 3-23, ISBN 9781782422860, <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-286-0.00001-7>.
- [74] <https://www.addcomposites.com/post/defects-and-damage-in-composite-materials-and-structures>
- [75] The role of delamination in failure of fibre-reinforced composites doi:10.1098/rsta.2011.0441
- [76] S. Goutianos, et al., Development of flax fibre based textile reinforcements for composite applications, *Appl. Compos. Mater.* 13 (4) (2006) 199–215.
- [77] J.E. Carpenter, M.H. Miao, P. Brorens, Deformation behaviour of composites reinforced with four different linen flax yarn structures, *Advanced Materials Research, Trans Tech Publ*, 2007.
- [78] I.V.D. Weyenberg, et al., Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites, *Compos. Sci. Technol.* 63 (9) (2003) 1241–1246.
- [79] L. Yan, N. Chouw, K. Jayaraman, Effect of UV and water spraying on the mechanical properties of flax fabric reinforced polymer composites used for civil engineering applications, *Mater. Des.* 71 (2015) 17–25.
- [80] A. Moudood, et al., Environmental effects on the durability and the mechanical performance of flax fiber/bio-epoxy composites, *Compos. Part B: Eng.* 171 (2019) 284–293.
- [81] E. Nassiopoulos, J. Njuguna, Thermo-mechanical performance of poly (lactic acid)/flax fibre-reinforced biocomposites, *Mater. Des.* 66 (2015) 473–485.
- [82] C. Poilane, et al., Polymer reinforced by flax fibres as a viscoelastoplastic material, *Compos. Struct.* 112 (2014) 100–112.
- [83] Weyenberg, I.V.D., et al., Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006. 37(9): p. 1368-1376.
- [84] Goutianos, Stergios & Peijs, Ton & Nyström, Birgitha & Skrifvars, Mikael. (2006). Development of Flax Fibre based Textile Reinforcements for Composite Applications. *Applied Composite Materials*. 13. 199-215. 10.1007/s10443-006-9010-2.
- [85] R. Petrucci, C. Santulli, D. Puglia, F. Sarasini, L. Torre, J.M. Kenny, Mechanical characterisation of hybrid composite laminates based on basalt fibres in combination with flax, hemp and glass fibres manufactured by vacuum infusion, *Materials & Design*, Volume 49, 2013, Pages 728-735, ISSN 0261-3069, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.02.014>.
- [86] James Meredith, Stuart R. Coles, Richard Powe, Ed Collings, Sophie Cozien-Cazuc, Brendon Weager, Jorg Müssig, Kerry Kirwan, On the static and dynamic properties of flax and Cordena epoxy composites, *Composites Science and Technology*, Volume 80, 2013, Pages 31-38, ISSN 0266-3538, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.03.003>.
- [87] Subrata Chandra Das, Angela D. La Rosa, Stergios Goutianos, Sotirios Grammatikos, Effect of accelerated weathering on the performance of natural fibre reinforced recyclable polymer composites and comparison with conventional composites, *Composites Part C: Open Access*, Volume 12, 2023, 100378, ISSN 2666-6820, <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2023.100378>.
- [88] Ahmad Safwan Ismail, Mohammad Jawaid, Norul Hisham Hamid, Ridwan Yahaya, Siti Noorbaini Sarmin, Hassan Fouad, Mohini Sain, Dynamic mechanical and thermal properties of Flax/bio-

- phenolic/epoxy reinforced hybrid composites, *Journal of King Saud University - Science*, Volume 35, Issue 7, 2023, 102790, ISSN 1018-3647, <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102790>.
- [89] <https://www.modenacentroprove.it/automotive/simulazioni-climatiche-e-ambientali/>
- [90] Libo Yan, Nawawi Chouw, Krishnan Jayaraman, Effect of UV and water spraying on the mechanical properties of flax fabric reinforced polymer composites used for civil engineering applications, *Materials & Design*, Volume 71, 2015, Pages 17-25, ISSN 0261-3069, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.01.003>.
- [91] Laetitia van Schoors, Thomas Cadu, Sandrine Moscardelli, Loïc Divet, Stéphane Fontaine, et al.. Why cyclic hygrothermal ageing modifies the transverse mechanical properties of a unidirectional epoxy-flax fibres composite ?. *Industrial Crops and Products*, 2021, 164, 26 p., graph., bibliogr. (10.1016/j.indcrop.2021.113341). (hal-03161203)
- [92] V. Fiore, T. Scalici, L. Calabrese, A. Valenza and G. La Bella - DURABILITY OF FLAX-BASALT HYBRID COMPOSITES FOR MARINE APPLICATIONS - 2015/07/23
- [93] www.fibertechgroup.it
- [94] <https://www.toraycma.com/>
- [95] <https://nebbiasalina.com/sae-j2527/>
- [96] <https://www.q-lab.com/documents/public/956d7b56-2772-4670-b9d9-7222500c65a9.pdf>